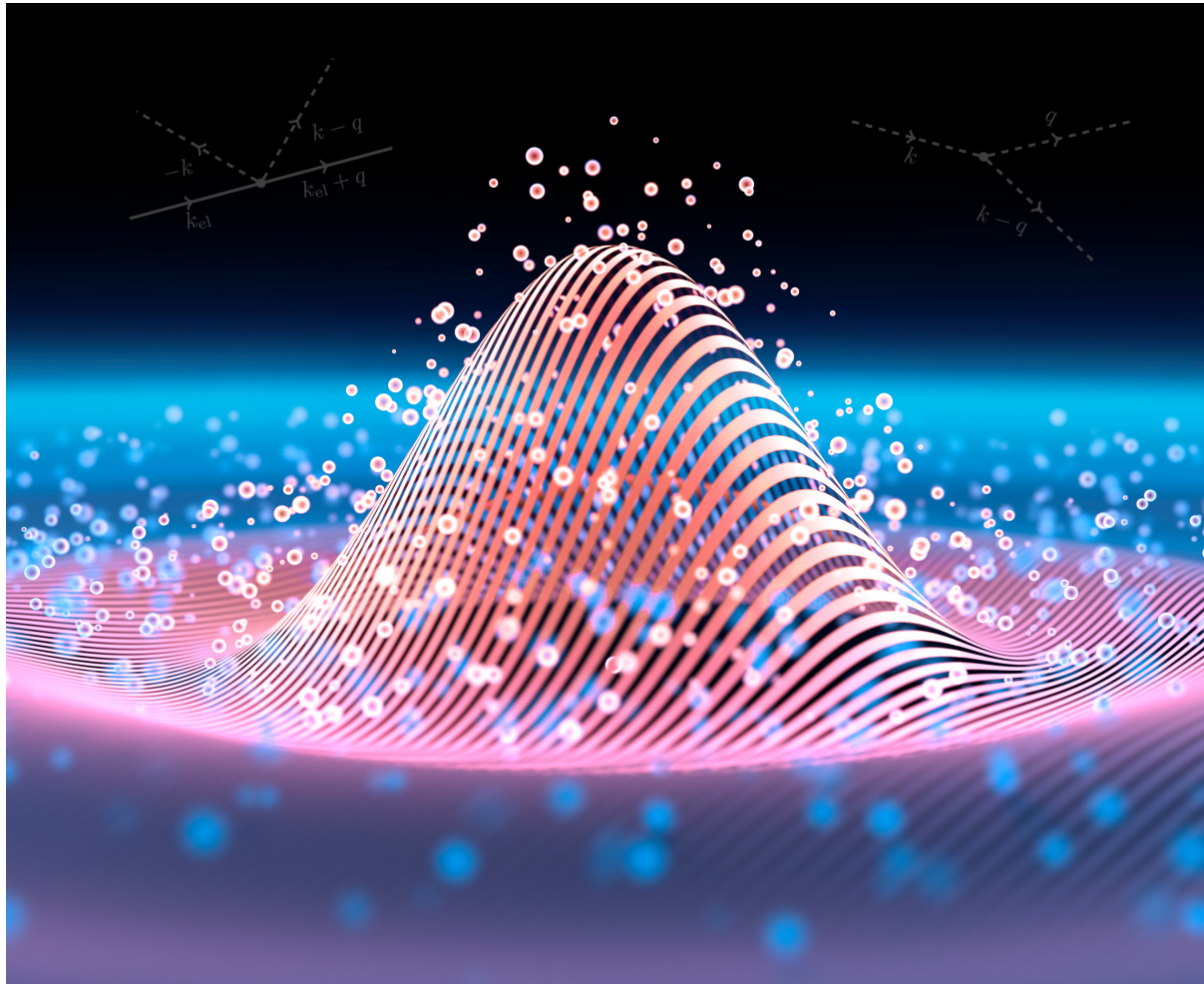


Vorbij de Fröhlich Hamiltoniaan: Grote polaronen in anharmonische vaste stoffen

Matthew Houtput



Promotor **Prof. Dr. Jacques Tempere**

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van Doctor in de fysica
Faculteit Wetenschappen — Antwerpen, 2022

Faculteit Wetenschappen
Doctor in de fysica

Vorbij de Fröhlich Hamiltoniaan: Grote polaronen in anharmonische vaste stoffen

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de fysica
aan de Universiteit Antwerpen te verdedigen door

Matthew Houtput

Antwerpen, 2022

Promotor
Prof. Dr. Jacques Tempere

Jury

Voorzitter

Sofie Cambré, Universiteit Antwerpen

Promotor

Prof. Dr. Jacques Tempere, Universiteit Antwerpen

Leden

Paul Scheunders, Universiteit Antwerpen

Dirk Lamoen, Universiteit Antwerpen

Xavier Gonze, Université catholique de Louvain

Cesare Franchini, Universität Wien

Contact

Matthew Houtput

Theorie van Quantumsystemen en Complexe systemen, Universiteit Antwerpen
Universiteitsplein 1, 2610 Wilrijk, Belgium

© 2022 Matthew Houtput
Alle rechten voorbehouden.

Abstract (Nederlands)

In deze thesis wordt het polaron bestudeerd, een concept dat bijna een eeuw oud is [1]. Een conductie-elektron in een vaste stof wordt meestal beschreven als een vrij, niet-interagerend elektron. In een polair kristal zijn de ionen echter geladen, waardoor het elektron kan interageren met de roostertrillingen (fononen). Het is de gewoonte om het elektron en de fononwolk samen te nemen tot een nieuw quasideeltje: het polaron.

Een goed begrip van elektron-fonon koppeling is belangrijk in de vastestoffysica aangezien dit invloed heeft op allerlei materiaaleigenschappen. In het bijzonder zal de energie van het polaron lager zijn dan dat van het elektron, en zal de effectieve massa groter zijn. Dit heeft bijvoorbeeld rechtstreeks invloed op de DC conductiviteit, optische absorptie, en thermische geleidbaarheid van het materiaal. Elektron-fonon koppeling zorgt ook voor paarvorming van elektronen, wat aanleiding geeft tot supergeleiding.

Eén van de oudste kwantummechanische modellen voor de beschrijving van polaronen is de Fröhlich Hamiltoniaan [2]. Hoewel elektron-fonon koppeling tegenwoordig accurater kan beschreven worden met *ab initio* methodes [3], wordt de Fröhlich interactie nog steeds gebruikt vanwege zijn relatieve eenvoud. In het bijzonder wordt de elektron-fonon koppeling in het model van Fröhlich beschreven door één dimensieloze materiaalparameter.

De Fröhlich Hamiltoniaan neemt aan dat de elektron-fonon interactie lineair is. Recent is echter duidelijk geworden dat ook hogere orde interactietermen belangrijk zijn in sommige materialen [4–6]. In deze thesis breiden we Fröhlich theorie uit met de laagste orde anharmonische interactie: de 1-elektron-2-fonon interactie. Het centrale resultaat van de thesis is een analytische uitdrukking voor de interactiesterkte van een elektron dat interageert met twee longitudinaal optische fononen, in de continuümbenadering (hoofdstuk 3). Voor kubische materialen hangt ook deze interactiesterkte enkel af van één scalaire parameter: het voornaamste voordeel van de Fröhlich Hamiltoniaan blijft dus behouden.

In de rest van de thesis wordt deze Hamiltoniaan gebruikt om de eigenschappen van dit “anharmonische” polaron te onderzoeken. Eerst berekenen we de bindingsenergie en de effectieve massa van het nieuwe polaron met de Greense functie methode (hoofdstuk 4). Aangezien de Hamiltoniaan kwadratisch is in de fononcoördinaten, kan ook het padintegraalformalisme gebruikt worden om een variationele bovengrens op de energie te vinden (hoofdstuk 6). Er wordt aangetoond in beide hoofdstukken dat de extra elektron-fonon interactie leidt tot een significante verlaging van de energie, vergeleken met het Fröhlich polaron.

Vervolgens onderzoeken we de optische conductiviteit van het polarongas, bij zwakke elektron-fonon koppeling en eindige temperatuur, inclusief de 1-elektron-2-fonon koppeling (hoofdstuk 5). Hieruit kunnen zowel de DC resistiviteit als het optische absorptiespectrum gevonden worden. Uit de resultaten volgt dat het optische absorptiespectrum

een karakteristieke tweede piek vertoont, die kan gebruikt worden als experimentele vingerafdruk om 1-elektron-2-fonon koppeling te meten.

Tenslotte onderzoeken we de mogelijkheid van bipolaronvorming binnen dit nieuwe polaronmodel (hoofdstuk 7). Binnen het Fröhlich model zijn bipolaronen enkel stabiel boven een kritische waarde van de elektron-fonon koppelingsconstante. Wanneer 1-elektron-2-fonon koppeling wordt geïntroduceerd verlaagt deze kritische waarde, waardoor het gebied waar bipolaronvorming mogelijk is groter wordt.

Abstract (English)

This thesis is about a concept that is nearly a century old: the polaron [1]. A conduction electron in a solid is usually described as a free, non-interacting electron. However, in a polar crystal the ions are charged, meaning the electron can interact with the lattice vibrations (phonons). Usually, the electron and phonon cloud are combined into a new quasiparticle, called the polaron.

A thorough understanding of electron-phonon coupling is important in solid state physics, since it influences many material properties. In particular, the energy of the polaron will be lower than the electron energy, and the effective mass will be larger. This effect directly influences the DC conductivity, optical absorption, and thermal conductivity, among others. Electron-phonon coupling also causes pair formation of the electrons, which leads to superconductivity.

One of the oldest quantum mechanical models for the description of polarons is the Fröhlich Hamiltonian [2]. Although today electron-phonon coupling can be described more accurately with *ab initio* methods [3], the Fröhlich interaction is still used because of its relative simplicity. In particular, in the Fröhlich model the electron-phonon coupling is described by only one dimensionless material parameter.

The Fröhlich Hamiltonian assumes a linear electron-phonon interaction. Recently, it has become clear that in some materials higher order interaction terms are also important [4–6]. In this thesis, Fröhlich theory is extended by adding 1-electron-2-phonon interaction, which is the lowest order anharmonic interaction. The central result of this thesis is an analytical expression for the interaction strength of an electron interacting with two longitudinal optical phonons, in the continuum approximation (chapter 3). This interaction strength also only depends on one scalar parameter for cubic materials: the main advantage of the Fröhlich Hamiltonian is therefore maintained.

In the remainder of the thesis, the properties of the “anharmonic” polaron are investigated using this extended Hamiltonian. Firstly, the ground state energy and effective mass are calculated using the Greens function formalism (chapter 4). Since the Hamiltonian is quadratic in the phonon coordinates, the path integral formalism can also be used to obtain a variational upper bound on the ground state energy (chapter 6). In both chapters, it is shown that the polaron energy is significantly lowered due to the additional interaction.

In chapter 5 the optical conductivity of the polaron gas is studied, including the 1-electron-2-phonon coupling, at finite temperature and in the limit of weak electron-phonon coupling. Both the DC resistivity and the optical absorption spectrum can be obtained from the optical conductivity. The optical absorption spectrum shows a characteristic secondary peak, which can be used as an experimental fingerprint to measure 1-electron-2-phonon interaction.

Finally, we investigate the possibility of bipolaron formation within this new polaron model (chapter 7). In the Fröhlich model bipolarons are only stable when the electron-phonon coupling constant exceeds a certain critical value. When 1-electron-2-phonon interaction is introduced, this critical value is lower, meaning the potential region of bipolaron stability is enlarged.

Dankwoord

Deze thesis is het resultaat van vier jaar werk, en nog een heleboel research- en levenservaring vooraf. Het is dan ook eigenlijk niet alleen mijn naam die op het voorblad van deze thesis zou moeten staan. Ik zou graag iedereen willen bedanken die heeft bijgedragen aan het verloop van mijn doctoraat, zowel direct, indirect als zéér indirect.

Allereerst bedank ik Jacques, niet alleen de promotor van deze thesis, maar ook van mijn bachelorthesis en masterthesis. Hij heeft mij oorspronkelijk laten kennismaken met metallisch waterstof, wat mij uiteindelijk heeft geleid tot het onderzoeksdomein waar ik mij nu bevind. Dankzij hem heb ik dit onderzoek kunnen uitvoeren, en sta ik waar ik nu sta. Doorheen de voorbije zeven jaar kon ik bij hem altijd terecht voor vragen en discussies: ik geloof dat ik het bord in zijn kantoor in totaal meer dan tien keer volledig heb volgeschreven. Hij heeft ook deze thesis volledig nauwgezet doorgelezen, en met zijn suggesties de thesis sterk verbeterd. Tenslotte heeft hij mij door zijn enthousiasme en outreach geïnspireerd tot het mee organiseren van allerlei wetenschapspopulariserende activiteiten.

Ik wil ook graag de juryleden bedanken, die een significant deel van hun kostbare tijd hebben gespendeerd om de thesis te lezen. Ik heb ten zeerste genoten van de discussies met elk van de juryleden, en hun opmerkingen en bedenkingen hebben de kwaliteit van deze thesis sterk verbeterd. Elk van de juryleden heeft mij, afzonderlijk en los van deze thesis, op een eigen manier meer vertrouwen gegeven in mijn wetenschappelijke carrière, waarvoor dank!

Zonder het Bijzonder Onderzoeksfonds van de Universiteit Antwerpen zou deze thesis ook niet mogelijk geweest zijn: zij hebben namelijk vier jaar lang mijn loon betaald. Daarom ook bedankt aan jullie om mij een assistentspositie aan te bieden. Aangezien dit geld rechtstreeks of onrechtstreeks van de overheid komt, zou ik bij deze ook iedereen willen bedanken die hun belastingen hebben betaald¹. Volgend jaar ben ik ook één van jullie, beloofd.

Een zeer eervolle vermelding gaat uit naar mijn collega's in TQC en voor de fantastische discussies tijdens de lunch. Van absurde getalstelsels in het jaar *two-ty-one-nine*, over verkiezingsfraude om een pinguin aan de macht te brengen, tot het vervangen van de examens door escape rooms waar je je punten ziet aftellen op een scherm - ik zal het nooit vergeten. Uiteraard was er ook plaats voor serieuzere discussies. Hiervoor bedank ik in het bijzonder Timour, die aan een zeer gelijkaardig polaronprobleem heeft gewerkt en zijn doctoraatstraject op hetzelfde moment heeft afgelegd. Ook onze wandeldiscussies, en onze *hype sessies*, zal ik niet vergeten.

Om de mensen aan de Universiteit Antwerpen af te ronden, zou ik graag nog iedereen willen bedanken waarmee ik samen activiteiten heb georganiseerd. In het bijzonder wil

¹Ik hoop dat dit een meerderheid van de lezers is.

ik Ben en Maja bedanken, respectievelijk de breinen achter qCraft en ElementaryCraft - het was fantastisch om jongeren kwantummechanica en elementaire deeltjesfysica aan te leren via een spel dat ze al kennen. Ook wil ik de Antwerp Young Minds en het kernteam van de Wetenschapsquiz bedanken dat ik bij hen in het team mocht.

Ook buiten de Universiteit Antwerpen heb ik collega's leren kennen die ik wil bedanken. Ten eerste bedank ik Ike Silvera en de studenten in zijn onderzoeksgroep, bij wie ik stage mocht lopen in 2017: dit was mijn eerste ervaring met full-time onderzoek. Ten tweede zijn er onze collega's in de onderzoeksgroep QMM in Wenen, waar we al twee jaar mee samenwerken en die ik sindsdien nog steeds niet live heb gezien. Zonder hen zou "maar hoe groot is T_1 nu eigenlijk?" nog steeds de eerste vraag op elk van mijn presentaties zijn.

Twee mensen die ik absoluut ook moet bedanken, zijn mijn ouders. Zij hebben mij letterlijk vanaf dag één gesteund in wat ik deed, zowel financieel, moraal, als mentaal. Ze hebben ontelbaar veel tips gegeven, problemen opgelost, sociale situaties uitgelegd, en kilometers met mij gewandeld. Maar bovenal hebben ze altijd interesse getoond in wat ik deed - zowel binnen als buiten de fysica, en of het nu goed ging of niet. Dit gaat ook allemaal op voor mijn broer; tenminste, zodra we zijn gestopt met discussiëren over wat gelijkvloers is en wat eerste verdieping.

Tenslotte wil ik nog iedereen bedanken die mij elke week iets geeft om naar uit te kijken. Cedric, bedankt voor jouw interesse in de bijlessen, die mij scherp houden in het eenvoudig uitleggen van moeilijke concepten. Rashif, bedankt voor jouw confronterende oefeningen in de lessen welsprekendheid, die hebben geholpen mijn stress voor openbaar spreken onder controle te houden. En Peter, Victoire, Bram, Ken, Karim, en Dries: bedankt voor jullie trouwe online aanwezigheid elk weekend sinds de lockdown, welk spel we ook spelen.

Vanuit de grond van mijn hart:
merci.

Inhoudsopgave

1	Inleiding	1
1.1	Het polaron	1
1.2	Fononen en anharmonicititeit	3
1.3	Relevantie: Supergeleiding in waterstof en hydrides	5
2	Gekende resultaten	9
2.1	Verschil tussen grote en kleine polaronen	9
2.2	De Fröhlich Hamiltoniaan	10
2.2.1	Basisvorm	10
2.2.2	In andere contexten	13
2.2.3	Greense functies	14
2.3	Grondtoestandsenergie van een Fröhlich polaron	18
2.3.1	Storingsrekening met Greense functies	18
2.3.2	Lee-Low-Pines methode	20
2.3.3	Landau-Pekar methode	22
2.3.4	Feynman padintegraalmethode	23
2.3.5	Diagrammatische Monte Carlo (DiagMC)	24
2.3.6	Vergelijking van de verschillende methodes	25
2.4	Optische conductiviteit	26
2.4.1	Conductiviteit voor zwakke elektron-fonon koppeling	27
2.4.2	Arbitraire koppeling	29
2.5	Bipolaronen	31

3	De anharmonische Hamiltoniaan	33
3.1	Afleiding van de Hamiltoniaan	34
3.1.1	Uitdrukking voor $\mathbf{D}(\mathbf{r})$	36
3.1.2	Symmetrievoorwaarden	38
3.1.3	Uitdrukking voor $\mathbf{w}(\mathbf{r})$	42
3.1.4	De volledige Hamiltoniaan	44
3.2	Link met meetbare parameters	48
3.3	Samenvatting	51
4	Zwakke koppeling: Storingsrekening	53
4.1	Eigenschappen van de diagrammatische expansie	54
4.1.1	Feynmanregels	54
4.1.2	Combinatorische factor	55
4.1.3	Diagrammen met een oneven aantal anharmonische vertices	58
4.2	Berekening van de zelfenergie	59
4.2.1	Algemene laagste orde uitdrukking	59
4.2.2	Berekening van de fononzelfenergie	62
4.2.3	Verdere berekening van de polaronzelfenergie	65
4.3	Grondtoestandsenergie en effectieve massa	66
4.4	Samenvatting	70
5	Optische conductiviteit	71
5.1	Memory function formalisme	72
5.1.1	De Kubo formule en de memory function	72
5.1.2	De krachtoperator	73
5.1.3	De zwakke koppeling limiet	74
5.1.4	Eigenschappen van de memory function	77
5.2	Het fononmatricelement	79
5.2.1	De Matsubara methode	79
5.2.2	Praktische uitdrukking voor de Matsubarafunctie	81

5.2.3	Vergelijking met gekende resultaten	84
5.2.4	Verdere uitwerking van de memory function	85
5.3	Modellen voor de geïntegreerde structuurfactor	86
5.3.1	Dimensieloze eenheden	87
5.3.2	Eén-polaron model	89
5.3.3	Hartree-Fock model	90
5.3.4	Lindhard (RPA) model	93
5.3.5	Hubbard model	96
5.3.6	Vergelijking van de verschillende modellen	97
5.4	Resultaten	98
5.4.1	Overzicht van de methode	98
5.4.2	Conductiviteit van één polaron	99
5.4.3	Conductiviteit van een polarongas	101
5.4.4	Effect van de temperatuur	102
5.5	Samenvatting	104
6	Sterke koppeling: Padintegraalmethode	105
6.1	Algemene inleiding	105
6.1.1	Padintegralen in reële tijd	105
6.1.2	Padintegralen in imaginaire tijd	107
6.2	De anharmonische polaronlagrangiaan	108
6.3	Integraal over de fononen	110
6.4	Padintegraal over de elektroncoördinaat	114
6.4.1	De Jensen-Feynman ongelijkheid	114
6.4.2	De modelactie	115
6.4.3	Toepassing op het anharmonisch polaron	126
6.5	Resultaten	130
6.6	Andere variationale methodes	133
6.7	Samenvatting	134

7	Bipolaronen	135
7.1	De modelactie	138
7.1.1	Keuze voor de modelactie	138
7.1.2	De profiel functies	140
7.1.3	Verwachtingswaarden in het modelsysteem	141
7.1.4	Minimalisatie van de energiefunctie	143
7.2	Toepassing op het anharmonisch bipolaron	145
7.3	Analytische limieten	148
7.3.1	Zwakke koppeling	148
7.3.2	Sterke koppeling	150
7.4	Resultaten	153
7.5	Discussie	155
7.6	Samenvatting	156
8	Conclusies	159
8.1	Algemene samenvatting	159
8.2	Vooruitzichten en open vragen	160
A	Uitbreidingen op de anharmonische Hamiltoniaan	163
A.1	Vierde orde termen	163
A.2	Algemene kristallen	165
B	Berekeningen voor de padintegraalmethode	171
B.1	Padintegraal over de fononen	171
B.1.1	Complexe Gaussische integraal	171
B.1.2	De inverse matrix	173
B.1.3	De voorfactor	175
B.1.4	De volledige effectieve actie	176
B.2	Extra eigenschappen van O_n en \tilde{O}_n	177
B.2.1	Bewijs dat $O_n, \tilde{O}_n \in \mathbb{R}$	177

B.2.2	Bewijs dat O_{2n+1} en \tilde{O}_{2n+1} niet bijdragen aan de energie	178
B.2.3	Bewijs dat $O_{2n} \geq 0$	179
B.2.4	Bewijs dat $\tilde{O}_{2n} \geq 0$	181
C	Verwachtingswaarden binnen S_0	185
D	Andere variationele methodes	193
D.1	Integraalvergelijkingen voor LLP en Pekar	193
D.2	Integraalvergelijking in de padintegraalmethode	196
D.2.1	Zwakke koppeling	197
D.2.2	Sterke koppeling	199
E	Academisch CV	203

Inleiding

Het polaronprobleem is één van de meest eenvoudige doch onopgeloste problemen in de veeldeeltjesfysica. Hoewel het concept van een polaron al in 1933 werd geïntroduceerd door Landau [1], en er sinds de jaren '50 volledig kwantummechanische modellen voor het polaron bestaan [2, 7], blijft een volledige exacte oplossing nog steeds buiten bereik. Het onderzoek naar polaronen en hun eigenschappen blijft dan ook tot op de dag van vandaag een zeer actief onderzoeksveld [8, 9], waarbij verschillende aannames en benaderingen in verschillende contexten tot uitstekende resultaten leiden.

In deze thesis dragen we bij aan het fundamenteel onderzoek naar polaronen, en beantwoorden we centrale vragen die relevant zijn om polaronische effecten te begrijpen in materialen van actueel belang. Specifiek onderzoeken we in deze thesis polaronen waarvoor het onderliggende rooster zwak anharmonisch is. Het hoofddoel van de thesis is om een Hamiltoniaan op te stellen voor zulke anharmonische polaronen. Daarna zullen we met deze modelhamiltoniaan allerlei eigenschappen van het polaron onderzoeken, zoals de bindingsenergie, de effectieve massa, de elektrische geleiding, en de optische absorptie.

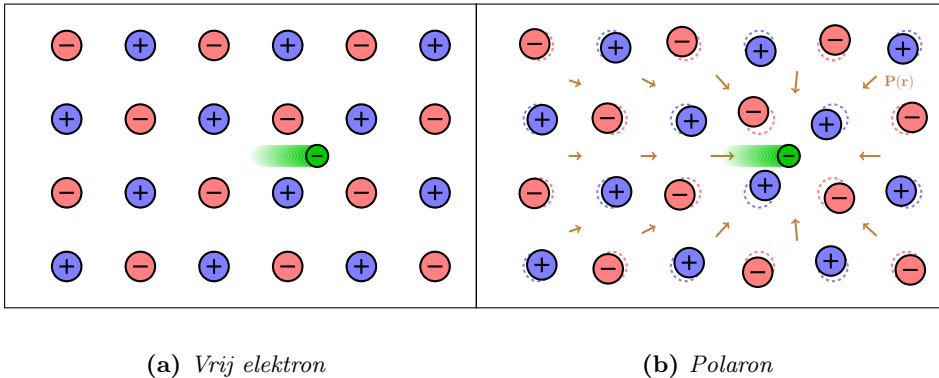
In de rest van dit hoofdstuk geven we een inleiding over het onderwerp. Eerst kijken we naar polaronen, en in welke contexten polaronvorming kan voorkomen. Vervolgens leggen we uit wat anharmoniteit is en wanneer dit belangrijk is. Tenslotte leggen we uit hoe de twee samen kunnen optreden.

1.1 Het polaron

Elke vaste stof bestaat uit elektronen en een rooster van ionen of moleculen. Bij metalen en halfgeleiders is een deel van de elektronen vrij. Dit “gas” van elektronen is het belangrijkste onderdeel van de vaste stof: het bepaalt in goede benadering meerdere eigenschappen van het materiaal, zoals de elektrische geleidbaarheid, de dielektrische functie, de thermische geleidbaarheid, en de warmtecapaciteit¹. Het is dan ook niet verwonderlijk dat de eerste fenomenologische modellen voor het elektrongas al meer dan een eeuw oud zijn, ouder dan de kwantummechanica.

In eerste benadering zouden we de elektronen als vrije deeltjes kunnen beschouwen. Het enige effect van het rooster in de achtergrond is dat we de massa van de elektronen moeten

¹Al deze grootheden hebben in principe ook bijdragen van de fononen, maar bij lage temperatuur is de bijdrage van het elektrongas altijd groter.

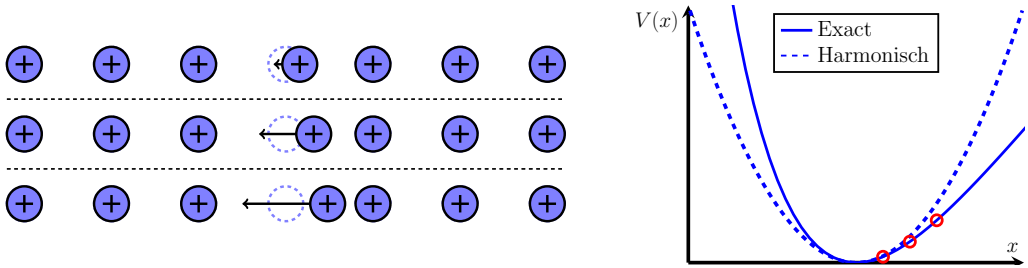


Figuur 1.1. Schematische voorstelling van een vrij elektron in het Drude model of het Sommerfeld model (links), en van een polaron (rechts). De verplaatsing van de ionen zorgt voor een elektrische polarisatie (aangeduid met pijlen), vandaar de naam polaron.

vervangen door de bandmassa [10, 11]. Drude was de eerste die dit model onderzocht in 1900 [12, 13]. Hij vond hiermee de welgekende uitdrukkingen voor de dielektrische functie en de elektrische geleidbaarheid, die zijn naam dragen [10, 11]. Met de komst van de kwantumtheorie voerde Sommerfeld [14] in 1928 een model voor het elektrongas in, waar rekening wordt gehouden met het fermionisch karakter van de elektronen. Hiermee vond hij de correcte bijdrages van het elektrongas aan de thermische geleidbaarheid en de warmtecapaciteit [10, 11]. Deze modellen zijn populair aangezien de experimenteel meetbare grootheden van metalen met goede nauwkeurigheid met deze modellen kunnen verklaard worden, terwijl de wiskunde achter deze modellen eenvoudig blijft vanwege de aanname van vrije elektronen.

In realiteit zal het elektron echter niet volledig vrij zijn. Stel dat we voor het onderliggende rooster een typische zoutkristalstructuur nemen, met afwisselend positieve en negatieve ionen (zoals Na^+ en Cl^-). Figuur 1.1 toont dan een schematische voorstelling van dit zoutkristal, waar een vrij elektron doorheen beweegt. In de modellen van Drude en Sommerfeld veronderstellen we dat het elektron en de ionen volledig onafhankelijk zijn. Maar in realiteit zullen de positieve (resp. negatieve) ionen door het elektron worden aangetrokken (resp. afgestoten). Dit effect verandert de eigenschappen van het elektron op verschillende manieren. Eén van de meest intuïtieve effecten is dat de effectieve massa van het elektron zal verhogen, aangezien het de ionen deels moet meesleuren. Daarnaast zal de verplaatsing van de ionen voor een elektrisch polarisatieveld rond het elektron zorgen. Omdat het elektrische veld van het elektron met dit polarisatieveld kan interageren, zal de energie van het elektron verlagen: het elektron induceert zijn eigen potentiaalput. In extreme gevallen kan de potentiaalput voor het elektron zelfs zo diep worden dat er gebonden toestanden kunnen optreden [15].

Een standaard truc om dit effect van interacties in rekening te brengen, is door een nieuw quasideeltje te introduceren dat het elektron plus de polarisatiewolk vervangt. Dit quasideeltje is het *polaron*. Het polaron kan, in de meeste gevallen, opnieuw gezien worden als een vrije ladingsdrager. Het elektrongas van Drude en Sommerfeld moet dan vervangen worden door een polarongas, dat op een gelijkaardige manier de eigenschappen van het materiaal in kwestie zal bepalen. Echter, het polarongas kan heel andere eigenschappen hebben dan het elektrongas. Het Drude model voorspelt bijvoorbeeld in eerste instantie

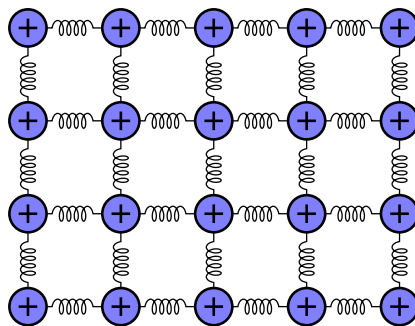


Figuur 1.2. (Links) Wanneer een ion uit zijn evenwichtspositie wordt verplaatst, voelt dit ion een terugroepende kracht; hoe groter de verplaatsing, hoe groter de kracht. (Rechts) Voorbeeld voor de roosterpotentiaal die elk van de ionen voelt. Voor kleine verplaatsingen is deze potentiaal ongeveer kwadratisch, maar voor grotere uitwijkingen niet meer. De rode cirkels stellen de situaties uit de linkerfiguur voor. In realistische materialen kan deze roosterpotentiaal volledig anders zijn.

een oneindige DC geleidbaarheid; dit probleem wordt dan opgelost door een relaxatietijd τ in te voeren, die een gemiddelde tijd tussen “botsingen” voorstelt. Over de aard van deze botsingen wordt geen uitspraak gedaan, en er is geen manier om deze relaxatietijd te vinden buiten experimentele metingen. In hoofdstuk 2 zullen we echter zien dat het polarongas dit probleem niet heeft. De relaxatietijd τ van het polarongas kan perfect theoretisch berekend worden, en het blijkt dat deze relaxatietijd tot stand komt door botsingen met *fononen*.

1.2 Fononen en anharmoniciteit

Tot nu toe hebben we voor de beschrijving van een vaste stof enkel de focus gelegd op de vrije elektronen in het materiaal, terwijl we de ionen als vaste punten in een rooster hebben verondersteld. De ionen zullen echter ook bewegen, bijvoorbeeld doordat de ionen trillen bij eindige temperatuur, of doordat een vrij elektron de ionen in beweging zet. Wanneer een ion uit zijn evenwichtspositie wordt verplaatst, dan zal het ion een terugroepende kracht ondervinden die het ion terug naar de evenwichtspositie wil duwen. Hoe groot deze kracht is, hangt af van hoe ver het atoom uit de evenwichtspositie wordt verplaatst,



Figuur 1.3. Het box spring model voor de roosterionen.

	Transversaal ($\mathbf{k} \perp \boldsymbol{\xi}$)	Longitudinaal ($\mathbf{k} \parallel \boldsymbol{\xi}$)
Akoestisch		
Optisch		

Figuur 1.4. Een voorstelling van de vier soorten fononen: transversaal akoestisch (TA), longitudinaal akoestisch (LA), transversaal optisch (TO), en longitudinaal optisch (LO).

zoals getoond wordt in figuur 1.2.

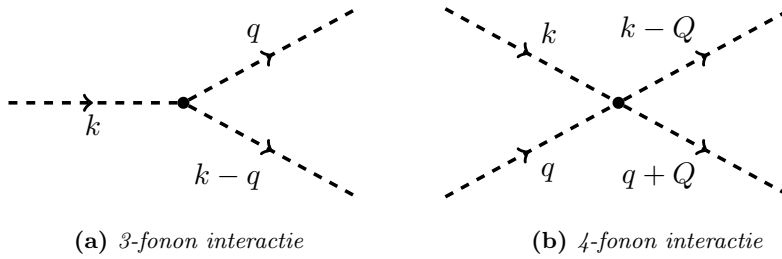
Als het ion dicht bij de evenwichtspositie blijft, kunnen we in goede benadering veronderstellen dat de kracht recht evenredig is met de verplaatsing, ofwel dat het ion een kwadratische potentiaal voelt. We kunnen dan de ingewikkelde interacties tussen de atomen benaderen door een *box spring* model, waarbij de ionen allemaal aan elkaar zijn verbonden met veren zoals in figuur 1.3. In dat geval zijn de bewegingsvergelijkingen voor de ionen lineair, en kunnen deze exact opgelost worden [10]. De oplossingen zijn lopende geluidsgolven door het rooster van ionen, die de ionen collectief laten bewegen. Als we het rooster kwantummechanisch willen behandelen, dan worden de eigenmodes van de trilling gekwantiseerd. Het quantum van de roosteroscillatie wordt het fonon genoemd, naar analogie met het welgekende foton van het elektromagnetisch veld, en naar het Griekse woord $\varphi\omega\nu\eta$, geluid.

Fononen worden opgedeeld in verschillende categorieën: transversaal of longitudinaal, en akoestisch of optisch. Voor transversale fononen liggen de roostertrillingen zelf loodrecht op de voortplantingsrichting, terwijl deze voor longitudinale fononen evenwijdig zijn. Het onderscheid tussen akoestische en optische fononen wordt pas belangrijk wanneer we twee verschillende soorten atomen in het rooster hebben. Wanneer deze twee atomen in dezelfde richting trillen, spreken we van een akoestisch fonon. Als ze in de tegengestelde richting trillen, spreken we van een optisch fonon. Een overzicht van de vier verschillende combinaties is te vinden in figuur 1.4. Voor een typisch polaron bewegen de positieve en negatieve ionen in tegengestelde richting (zie figuur 1.1): het elektron zal dus voornamelijk koppelen met de optische fononen.

We kunnen een fonon zien als één quantum van een geluidsgolf die door het rooster loopt. Het fonon heeft zeer gelijkaardige eigenschappen als het foton: het is een bosonisch quasideeltje met spin 1, en het wordt vastgelegd door een golfvector \mathbf{k} , een polarisatievector $\boldsymbol{\xi}$, en een frequentie $\omega_{\mathbf{k}}$. Het fonon draagt dan een (quasi-) impuls $\hbar\mathbf{k}$ en een energie $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ [10, 11]. In die zin kunnen we ons het fonon inbeelden als eender welk ander deeltje: zo kan het fonon bijvoorbeeld inelastisch botsen met een vrij elektron zodat het elektron een impuls $\hbar\mathbf{k}$ verkrijgt. In de theorie van Greense functies en Feynman diagrammen, die we zullen introduceren in hoofdstuk 2, zullen fononen dan ook zoals eender welk deeltje in de diagrammen verschijnen. In deze thesis zullen we fononen in Feynman diagrammen aangegeven met een stippellijn:

----->-----

Het concept van een fonon is volledig gebaseerd op het *box spring* model, dat veronderstelt dat de ionen in een parabolische potentiaalput zitten. Echter, zoals figuur 1.2 toont is dit niet het geval wanneer de ionen te ver uit hun evenwicht bewegen. In dat geval



Figuur 1.5. Feynman diagrammen voor de 3-fonon en 4-fonon interacties, veroorzaakt door anharmonicitet van het rooster. k , q en Q stellen vierimpulsen $k = (\omega, \mathbf{k})$ voor.

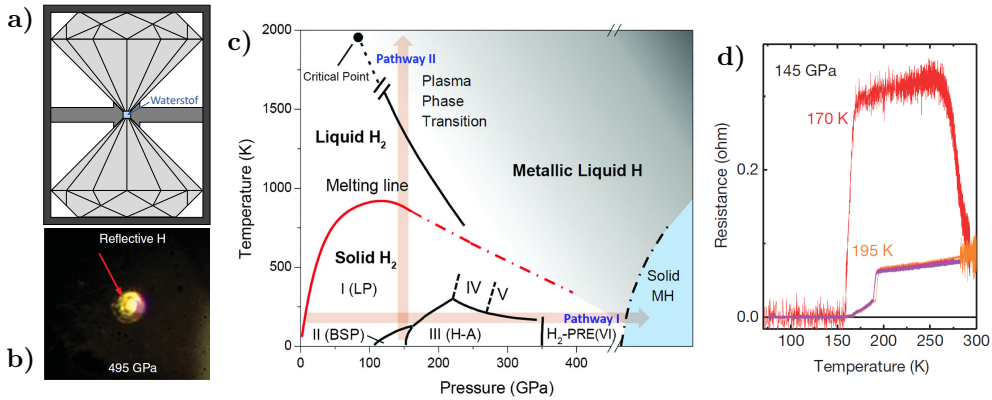
worden de anharmonische termen van de roosterpotentiaal belangrijk. We kunnen hierbij een onderscheid maken tussen twee gevallen: zwakke anharmonicitet, en sterke anharmonicitet. In sterk anharmonische materialen kan de roosterpotentiaal niet goed benaderd worden door een harmonische potentiaalput. In dat geval is het concept van een fonon niet meer goed gedefinieerd vanuit het *box spring* model, en zijn andere methodes nodig om het ionrooster te bestuderen [16–22].

De meeste materialen zijn echter zwak anharmonisch, wat wil zeggen dat de anharmonische termen nog steeds klein zijn vergeleken met de harmonische potentiaal. In dat geval kunnen we nog wel een fonon definiëren, waarbij we de anharmonische termen als zwakke perturbaties beschouwen. Er kan dan aangetoond worden dat deze tot interacties tussen de fononen leiden, zoals in figuur 1.5. De derde orde termen van de potentiaal zal leiden tot interacties tussen drie fononen, de vierde orde termen tot interacties tussen vier fononen, enzovoort. De termen van hoger dan vierde orde worden zelden beschouwd. Deze interacties kunnen het fonon een eindige levensduur geven. Wanneer de anharmonicitet te sterk wordt en deze levensduur te kort wordt, is het fonon niet meer goed gedefinieerd als quasideeltje, en komen we in het geval van sterke anharmonicitet terecht. Zwakke anharmonicitet zal onder andere aanleiding geven tot thermische expansie en een eindige warmtegeleiding [10, 11].

In deze thesis zullen we ons beperken tot het geval van zwakke anharmonicitet, en bestuderen we het effect van derde orde anharmonicitet op de eigenschappen van polaronen.

1.3 Relevantie: Supergeleiding in waterstof en hydrides

Over het algemeen is de anharmonicitet in materialen zwak genoeg om te verwaarlozen. Anharmonicitet is namelijk vooral belangrijk wanneer de roosterionen lichte atomen zijn, zoals waterstof. De meeste polaire materialen bestaan uit zware atomen: bijvoorbeeld NaCl, ZnS, GaAs, enzovoort. Nagenoeg alle theorie over polaronen focust dan ook uitsluitend op de harmonische benadering, en gebruikt het *box spring* model van figuur 1.3. Dat wil echter niet zeggen dat er geen polaire materialen met lichte atomen bestaan. Het is zelfs zo dat er een hele klasse van interessante materialen bestaat die sterk anharmonisch zijn, en waarin elektron-fonon koppeling een zeer belangrijke rol speelt: metallisch waterstof, en hoge-druk hydrides.

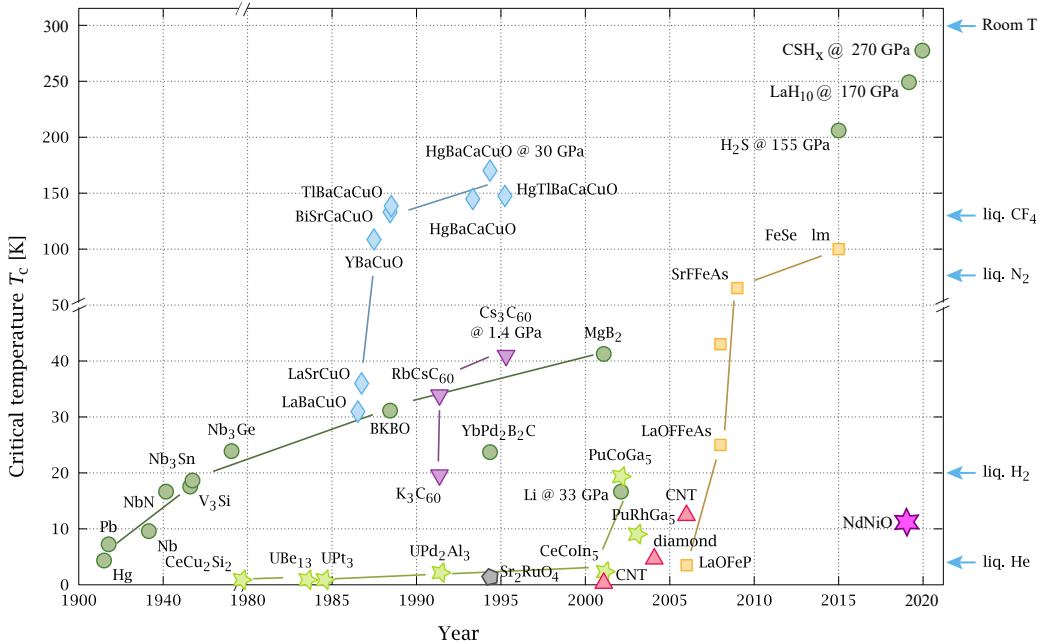


Figuur 1.6. De experimentele zoektocht naar metallisch waterstof en supergeleidende hydrides. a) Schematische voorstelling van een diamant aambeeld cel: door de twee diamanten tegen elkaar te duwen, verhoogt de druk in het waterstof. b) Microscopfoto van metallisch waterstof in een DAC bij 495 GPa. c) Fasediagram van waterstof: metallisch waterstof kan ofwel gemaakt worden door de druk (pathway I) of de temperatuur (pathway II) te verhogen. d) Verschillende metingen van de weerstand in waterstofsulfide bij 145 GPa: de overgangen naar de supergeleidende toestand bij 170 K en 195 K zijn duidelijk te zien. Figuren b) en c) met toestemming overgenomen uit [25] (Copyright 2017, AAAS). Figuur d) met toestemming overgenomen uit [26] (Copyright 2015, Springer Nature).

Onder normale omstandigheden vormt elementair waterstof een gas van H_2 -moleculen. Dit gas kan afgekoeld of samengedrukt worden om een vloeistof, en dan een vaste stof te maken. Deze vaste stof is nog steeds een isolator. Het wordt pas interessant wanneer de druk verhoogt wordt tot $\sim 10^{10}$ Pa, ofwel $\sim 10^5$ keer atmosferische druk. Wigner en Huntington [23] voorspelden in 1935 dat waterstof bij een druk van 25 GPa zou omvormen tot een metaal: d.w.z., de waterstofatomen geven hun elektron af, en vormen een atomair rooster van H^+ -ionen. In 1968 voorspelde Ashcroft op basis van (de toen nieuwe) BCS-theorie dat metallisch waterstof een kamertemperatuur supergeleider zou kunnen zijn, vanwege de lichte massa van de ionen [24]. Onmiddellijk probeerden experimentatoren in het labo metallisch waterstof te maken, door waterstof onder een druk van 25 GPa te zetten. Maar het waterstof bleef onder die druk gewoon isolerend.

Hogere drukken maken in het labo is moeilijk. De beste manier om hoge statische drukken te maken, zowel toen als nu, is met behulp van een diamant aambeeld cel (DAC). Het idee achter een DAC is simpel: een DAC bestaat uit twee diamanten, met de punten naar elkaar gericht, zoals in figuur 1.6a. Tussen de twee punten is een *sample chamber*, waarin waterstof zit. Als je de twee diamanten tegen elkaar drukt, wordt er dan een enorme druk opgebouwd tussen de punten. Men gebruikt diamanten omdat dit toelaat om de hoogste drukken te bereiken. Tegenwoordig kan men drukken van ~ 400 GPa bereiken. Ter vergelijking, dat is ongeveer de druk in het centrum van de aarde. De reden waarom men niet nog hogere drukken kan bereiken, is omdat de diamanten breken.

In de 50 jaar sinds de voorspelling van Ashcroft bleven verschillende onderzoeksgroepen waterstof onder hogere en hogere druk zetten. Meermaals waren er groepen die claimden



Figuur 1.7. Historische tijdlijn van supergeleiders en hun kritische temperatuur. Links onderaan staat de ontdekking van supergeleiding in Hg [33], in het midden de ontdekking van hoge temperatuur supergeleiding in koperoxides [34], en rechtsboven supergeleiding in de hydrides [26, 35, 36]. Figuur overgenomen uit [37] (licentie CC BY-SA 4.0, 2021).

dat ze metallisch waterstof hadden gemaakt [27–29], maar de meeste van deze claims zijn weerlegd geweest. De meest recente claim is van 2017 [25], die metallisch waterstof heeft gevonden bij een druk van 495 GPa (figuur 1.6b). Ook deze claim blijft omstreken [30–32], aangezien de diamanten braken na slechts enkele metingen. Desalniettemin blijft de zoektocht naar metallisch waterstof, en een kamertemperatuur supergeleider, tot op heden doorgaan.

Een aantal onderzoekers onderzochten een ander spoor, op basis van een nieuw idee van Ashcroft. In 2004 gaf hij het idee [38] dat de metallisatie gemakkelijker zou kunnen zijn in binaire hydrides: materialen met veel waterstof, maar met een andere element erbij, zoals bijvoorbeeld waterstofsulfide (H_2S , H_3S). Op basis van dit idee lukte het in 2015 om metallisch waterstofsulfide te maken, bij een druk van 170 GPa [26]. Deze toestand was inderdaad supergeleidend, en had een extreem hoge kritische temperatuur van 203 K, genoeg voor het record voor hoogste kritische temperatuur ooit gemeten. Sindsdien is dit record tweemaal verbroken, door gelijkaardige materialen: lanthaanhydride met $T_c = 260$ K [35], en koolstofhoudende waterstofsulfide met $T_c = 288$ K [36]. De laatste claim is opnieuw omstreken [39], maar zowel in waterstofsulfide als in lanthaanhydride is een DC-weerstand van 0 gemeten [26] (zie ook figuur 1.6c). In waterstofsulfide is zelfs het Meissner-effect gemeten [40]. Het wordt dan ook algemeen aanvaard dat deze twee materialen wel degelijk supergeleidend zijn. (Koolstofhoudende) waterstofsulfide en lanthaanhydride houden tot op heden het record voor hoogste supergeleidende kritische temperatuur, zoals te zien op figuur 1.7.

Tegenwoordig gaat de zoektocht naar hydride supergeleiders verder, met alsmaar hogere kritische temperaturen als gevolg. Deze zoektocht gaat uiteraard ook vergezeld door een grote hoeveelheid theoretisch onderzoek. Het is al aangetoond [5] dat de supergeleiding in waterstofsulfide mogelijk is dankzij elektron-fonon koppeling, hetzelfde effect dat verantwoordelijk is voor polaronvorming. Daarenboven is de anharmoniteit in de hydrides niet te verwaarlozen [5, 16, 17], vanwege de lage massa van de waterstofatomen. Dit is dan ook hoe deze thesis in dit verhaal past: de hydrides onder hoge druk zijn actuele voorbeelden van anharmonische materialen waar polaronvorming mogelijk is. Verder in de thesis zullen we echter een aantal aannames maken, die de concrete toepassing van onze theorie op hydrides niet mogelijk maakt. Daarom zullen we voor de rest van de thesis focussen op eenvoudigere materialen, met kubische symmetrie en twee atomen in de primitieve eenheidscel. Desondanks is het nuttig om waterstofsulfide of lanthaanhydride als concrete voorbeelden van anharmonische materialen in het achterhoofd te houden.

Gekende resultaten

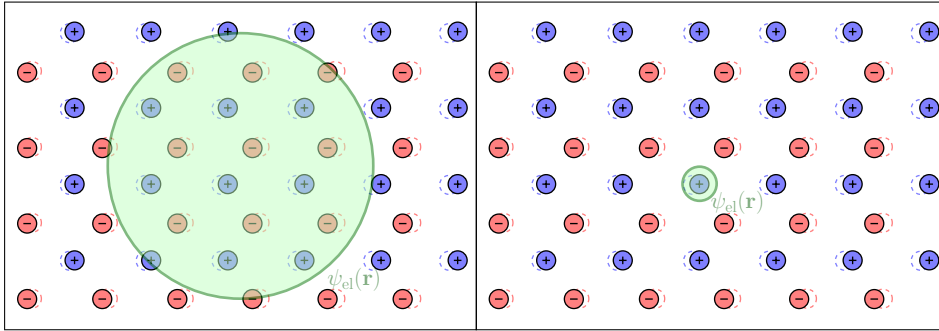
Het polaron is geen nieuw concept: er is al een heleboel theorie over het polaron te vinden in de literatuur. In dit hoofdstuk geven we een samenvatting van de voornaamste theorie over polaronen waar wij in de volgende hoofdstukken op zullen verderbouwen. We beginnen met de Fröhlich Hamiltoniaan te introduceren. Daarna berekenen we de grondtoestandsenergie van het polaron, op een aantal verschillende manieren. Verder kijken we ook naar de optische conductiviteit van het polaron.

2.1 Verschil tussen grote en kleine polaronen

Vooraleer we met dit hoofdstuk beginnen, maken we eerst nog een belangrijke opmerking over het soort polaronen dat we zullen bestuderen. Er wordt namelijk vaak een onderscheid gemaakt tussen “grote” en “kleine” polaronen, afhankelijk van de grootte van de elektrongolffunctie.

Bij een groot polaron is het elektron sterk gedelokaliseerd, zodat de golffunctie meerdere eenheidscellen omvat. Figuur 2.1a toont een schematische voorstelling van een groot polaron. In dit geval kunnen we een benadering maken en het rooster als een polariseerbaar continuüm behandelen. Dit maakt de behandeling veel eenvoudiger, en laat het toe om een Hamiltoniaan op te schrijven die dit systeem exact beschrijft: de Fröhlich Hamiltoniaan [2]. We komen later nog terug op de Fröhlich Hamiltoniaan en al zijn details. Een groot polaron kan nog altijd redelijk vrij rondbewegen door het rooster, en is daarmee gelijkaardig aan een vrij elektron. Het voornaamste effect is dat de massa en de DC-conductiviteit van het polaron een beetje anders zijn.

Voor een klein polaron is het elektron net sterk gelokaliseerd, en vinden we het elektron met grote kans terug rond één roosterion, zoals in figuur 2.1b. Uiteraard is het dan niet meer mogelijk om de continuümbenadering te maken. In de plaats daarvan maken we een andere benadering: we kunnen zeggen dat het elektron sterk gebonden is aan het ion, en een constante kans heeft om naar één van de naburige roosterionen te tunnelen. Deze kans wordt beschreven door een hopping-parameter. Dit principe leidt uiteindelijk tot een gelijkaardige Hamiltoniaan: de Holstein Hamiltoniaan [7, 41]. Een klein polaron leidt uiteindelijk tot totaal ander gedrag dan een groot polaron: het kan niet als een vrij deeltje beschouwd worden, maar kan uiteindelijk nog altijd wel stroom geleiden door van de ene site naar de andere te tunnelen.



(a) “Groot” polaron

(b) “Klein” polaron

Figuur 2.1. Schematische voorstelling van een “groot” en een “klein” polaron. Voor een groot polaron is de elektrongolffunctie $\psi_{el}(\mathbf{r})$ zo uitgebreid dat het rooster in goede benadering als een continuüm kan genomen worden. Een klein polaron is daarentegen sterk gelokaliseerd rond één enkel ion.

Het zal blijken dat we voor grote polaronen nog een heleboel andere vereenvoudigingen kunnen maken, wat het mogelijk maakt om de Fröhlich Hamiltoniaan theoretisch zeer uitgebreid te bestuderen. Voor kleine polaronen is dit moeilijker. Interessant genoeg zijn deze rollen omgedraaid voor *ab initio* methodes. Daar is het zeer gemakkelijk om een gelokaliseerd elektron in het materiaal te onderzoeken, aangezien je dan met een beperkt aantal eenheidscellen in de supercel toch een zeer nauwkeurig resultaat kan bekomen. Echter, hoe groter het polaron, hoe groter de supercel moet worden om correcte resultaten te bekomen, wat de berekeningen al snel praktisch onhaalbaar maakt. Het is dus vaak in de praktijk nodig om één van de twee limieten aan te nemen vooraleer je polaronen kan bestuderen. Het is pas vrij recent dat er een *ab initio* methode ontwikkeld is die geen aanname maakt over de grootte van het polaron [42]. Het intermediaire regime is dan ook nog maar amper onderzocht.

Welk soort polaron je moet bestuderen, hangt sterk af van het materiaal, of soms zelfs van de structuur van het materiaal. Een typisch voorbeeld is titaniumdioxide (TiO_2), dat voornamelijk in twee verschillende structuren voorkomt: rutiel en anataas. Polaronen in rutiel TiO_2 zijn klein, terwijl die in anataas TiO_2 groot zijn [9]. In deze thesis zullen we ons enkel beperken tot materialen met grote polaronen, zodat we altijd de continuumbenadering mogen maken. We zullen deze grote polaronen dan onderzoeken met de technieken die ook werken voor de Fröhlich Hamiltoniaan.

2.2 De Fröhlich Hamiltoniaan

2.2.1 Basisvorm

De start van eender welk kwantummechanisch systeem is een Hamiltoniaan die het systeem beschrijft, en voor polaronen is dat niet anders. Fröhlich [2] was de eerste die een Hamiltoniaan voor polaronen afleidde. Hij deed dit voor een eenvoudig materiaal met

twee atomen in de primitieve eenheidscel. Hij nam verder aan dat het rooster kubische symmetrie heeft, en benaderde dit rooster als een polariseerbaar continuüm: een goede benadering voor grote polaronen. Heel zijn afleiding is eigenlijk klassiek elektromagnetisme: hij berekent hoe het rooster polariseert wanneer je er één elektron in zet, en berekent de totale energie van het gepolariseerde systeem. Helemaal op het einde kwantiseert hij dan de elektroncoördinaten en de ioncoördinaten, om te komen tot de volgende Hamiltoniaan [43]:

$$\hat{H}_F = \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\text{el}}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}. \quad (2.1)$$

De drie termen zijn respectievelijk de vrije elektronhamiltoniaan, de vrije fononhamiltoniaan, en de elektron-fonon interactie. We introduceren hier onmiddellijk een heleboel symbolen en notaties die vrij standaard zijn in de literatuur:

- Het elektron wordt voorgesteld in eerste kwantisatie, d.w.z. door zijn impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}_{\text{el}}$, en zijn dichtheidsoperator $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ die als volgt gedefiniëerd is:

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k} \cdot \hat{r}_{\text{el}}}, \quad (2.2)$$

waarbij \hat{r}_{el} de positie-operator van het elektron is. Daarnaast heeft het elektron een bandmassa m_b . Het effect van het ongestoorde rooster op het elektron zit vervat in deze bandmassa, wat een goede benadering is wanneer de impuls van het elektron laag is.

- De fononen worden voorgesteld in tweede kwantisatie, d.w.z. door hun creatie- en annihilatie-operatoren $\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger$ en $\hat{b}_{\mathbf{k}}$. De operator $\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger$ maakt een LO fonon met impuls \mathbf{k} en frequentie $\omega_{\mathbf{k}}$. Omdat het fonon optisch is en we in de continuüm-benadering werken, is de fononfrequentie bij benadering constant:

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0. \quad (2.3)$$

- De elektron-fonon interactie wordt volledig gekarakteriseerd door een functie $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$, die een gekende uitdrukking heeft:

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} := \begin{cases} \hbar\omega_0 \sqrt{\frac{4\pi\alpha a_p}{V}} \frac{1}{|\mathbf{k}|} & \text{als } \mathbf{k} \neq \mathbf{0} \\ 0 & \text{als } \mathbf{k} = \mathbf{0} \end{cases}, \quad (2.4)$$

met a_p de typische lengteschaal van het polaron, die we in veel uitdrukkingen zullen blijven tegenkomen:

$$a_p := \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_0}}. \quad (2.5)$$

Het vreemde, discontinue gedrag rond $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ van (2.4) is een gevolg van een verwisseling van limieten, maar in de praktijk moeten we hier ons niet veel van aantrekken: het enige effect zal zijn dat we fononen met impuls $\mathbf{0}$ mogen verwaarlozen. V stelt het volume van het kristal voor, en α is een dimensieloze constante, de Fröhlich koppelingsconstante:

$$\alpha = \frac{1}{2\hbar\omega_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{\text{vac}}a_p} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right). \quad (2.6)$$

De sterkte van de elektron-fononkoppeling wordt volledig bepaald door α . Resultaten van het polaron worden dan ook meestal uitgedrukt in termen van deze koppelingconstante.

Materiaal	α	Materiaal	α
InSb	0.02	KI	2.5
InAs	0.052	TlBr	2.55
GaAs	0.068	KBr	3.05
GaP	0.201	RbI	3.16
CdTe	0.31	KCl	3.5
ZnSe	0.43	CsI	3.67
CdS	0.52	RbCl	3.81
AgBr	1.6	SrTiO ₃	4.5
AgCl	1.8		

Tabel 2.1. Fröhlich koppingsconstanten voor een aantal polaire materialen [44]. Voor veel materialen is de elektron-fonon koppeling zwak ($\alpha \lesssim 2$). De materialen met sterke elektron-fonon koppeling zijn zeldzamer, maar zijn veel interessanter in de context van deze thesis.

Het voordeel van deze Hamiltoniaan is dat hij volledig kan uitgedrukt worden in termen van meetbare grootheden: de bandmassa m_b van het elektron¹, de LO-fononfrequentie ω_0 , de statische dielektrische constante ε_0 en de dielektrische functie bij optische frequenties ε_∞ zijn allemaal experimenteel te meten. Dat betekent dat we α kunnen berekenen voor een gegeven materiaal. Typische waarden voor α liggen tussen 0 en 4, zoals aangegeven in tabel 2.1. Heel de fysica van het grote Fröhlich polaron wordt bepaald door de dimensieloze koppingsconstante α : we zullen dan ook vaak onze resultaten plotten als functie van α .

In vergelijking (2.1) wordt het elektron nog in eerste kwantisatie beschreven. Dit is handig voor sommige toepassingen, maar regelmatig is het ook wenselijk om ook het elektron in tweede kwantisatie te beschrijven. Dit levert:

$$\hat{H}_F = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}, \quad (2.7)$$

waarbij $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ de energieband van het elektron voorstelt, die we hier parabolisch veronderstellen:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}, \quad (2.8)$$

en de dichtheidsoperator gegeven wordt door:

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{q}} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{q}}. \quad (2.9)$$

We zullen de Fröhlich Hamiltoniaan zowel in eerste als in tweede kwantisatie nodig hebben, afhankelijk van welke methode we gebruiken om de Hamiltoniaan op te lossen. Nadat we een theorie hebben opgebouwd, zullen onze resultaten echter enkel afhangen van $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, $\omega_{\mathbf{k}}$, en $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$.

¹Er is wel één nuance: als je de massa van het elektron meet, meet je eigenlijk de effectieve massa van het *polaron*, niet de bandmassa. Het is gemakkelijker om de bandmassa uit first-principles berekeningen te halen.

2.2.2 In andere contexten

De Fröhlich Hamiltoniaan is oorspronkelijk afgeleid voor een groot polaron in een vaste stof, maar dat betekent niet dat dit de enige context is waarin de Hamiltoniaan (2.7) voorkomt. Het blijkt zelfs dat er een verrassend breed spectrum aan problemen is die uiteindelijk worden beschreven door (2.7). Voorbeelden zijn spin polaronen [45], exciton polaronen [46], magnetische polaronen [47], en polaronen in ultrakoude gassen [48–51].

Het verschil in de systemen zal dan tevoorschijn komen omdat de energieband $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, de fonondispersie $\omega_{\mathbf{k}}$, en de interactiesterkte $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ andere functies van \mathbf{k} zullen zijn. Bijvoorbeeld, voor een onzuiverheid in een Bose-Einstein condensaat zullen deze functies van de volgende vorm zijn [49]:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_I}, \quad (2.10)$$

$$\omega_{\mathbf{k}} = ck \sqrt{1 + \frac{\xi^2 k^2}{2}}, \quad (2.11)$$

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = \sqrt{N_0} g_{IB} \sqrt[4]{\frac{\xi^2 k^2}{\xi^2 k^2 + 2}}. \quad (2.12)$$

Deze worden ook uitgedrukt in termen van gekende grootheden van het Bose-Einstein condensaat, zoals de geluidssnelheid c , de “healing length” ξ , enzovoort. Daarnaast blijkt dat zelfs de Hamiltoniaan voor een klein (Holstein) polaron in een kubisch rooster kan geschreven worden als (2.7), waarbij nu [7, 41, 52] :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = -2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)], \quad (2.13)$$

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0, \quad (2.14)$$

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = g, \quad (2.15)$$

waarbij t en g constante interactiesterktes voorstellen. We kunnen ook polaronen in 2D materialen met deze Hamiltoniaan beschrijven: in dat geval is

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = \hbar \omega_0 \sqrt{\frac{4\pi\alpha a_p}{A}} \frac{1}{\sqrt{|\mathbf{k}|}}. \quad (2.16)$$

De technieken om de Hamiltoniaan op te lossen zijn zeer gelijkaardig. Daarom zullen we regelmatig de algemene functies $\varepsilon_{\mathbf{k}}$, $\omega_{\mathbf{k}}$, $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ zo lang mogelijk laten staan. Natuurlijk kunnen de uiteindelijke resultaten wel zeer sterk van de vorm van deze functies afhangen. Bijvoorbeeld, voor Fröhlich polaronen is de interactiesterkte $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ vooral belangrijk bij lage impuls en verwaarloosbaar bij hoge impuls, terwijl dit bij het Bose polaron net andersom is.

Het grote voordeel van de Fröhlich Hamiltoniaan (2.1) is zijn relatieve eenvoud, terwijl deze Hamiltoniaan toch specifieke materialen correct beschrijft. Helaas schiet deze Hamiltoniaan vaak te kort voor praktische toepassingen, aangezien realistische materialen vaak meer dan twee atomen in de eenheidscel hebben, waardoor het elektron met meerdere fonontakken kan interageren. In de vastestoffliteratuur wordt daarom gewerkt met een

algemenere vorm van de elektron-phononinteractie (zie bv. [5, 42]):

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, i} \varepsilon_{\mathbf{k}, i} \hat{c}_{\mathbf{k}, i}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, i} + \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}, \lambda} \hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \lambda, i, j} g_{ij, \lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \left(\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}, \lambda} \right) \hat{c}_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, i}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{q}, j}. \quad (2.17)$$

Hierbij zijn i, j indices die de verschillende elektronbanden aangeven², en is λ een index die de fonontakken aangeeft. Er is niet alleen elektron-phonon koppeling met verschillende fononmodes mogelijk: het is ook mogelijk dat het elektron na de interactie met het fonon in een andere band terechtkomt. De waarschijnlijkheid waarmee al deze processen voorkomen zitten vervat in de onbekende functies $g_{ij, \lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, die typisch worden berekend aan de hand van elektron-phonon matrixelementen. De Fröhlich Hamiltoniaan is een specifiek geval van deze Hamiltoniaan, die overeenkomt met de limiet van lage impuls (wat equivalent is met de benadering van een groot polaron):

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}, \quad (2.18)$$

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} \omega_{\mathbf{k}} = \omega_0, \quad (2.19)$$

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}} g_{ij, \lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = \begin{cases} V_{\mathbf{k}, \lambda}^{(F)} \delta_{ij} & \text{voor LO fononen} \\ 0 & \text{voor TO fononen} \end{cases}. \quad (2.20)$$

Dit geeft nog een andere kwalitatieve interpretatie aan het verschil tussen kleine en grote polaronen: een groot polaron zal enkel interageren met fononen met lage impuls \mathbf{k} , terwijl een klein polaron zal koppelen met alle fononmodes [42].

Net als de energiebanden van de elektronen en de fononen, kan de functie $g_{ij, \lambda}(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ vrij nauwkeurig berekend worden met dichtheidsfunctionaaltheorie [53], zolang de analytische limieten van lage impuls gekend zijn. Wij zullen ons voor de rest van de thesis beperken tot de eenvoudige versie (2.1) van de Fröhlich Hamiltoniaan, met (2.4) voor de interactiesterkte: dit laat ons immers toe om de Hamiltoniaan analytisch verder te onderzoeken, en de resultaten te plotten in termen van één dimensieloze constante α .

2.2.3 Greense functies

De Fröhlich Hamiltoniaan (2.7) bestaat uit drie termen: een exact oplosbare elektronhamiltoniaan, een exact oplosbare fononhamiltoniaan, en een elektron-phonon interactieterm.

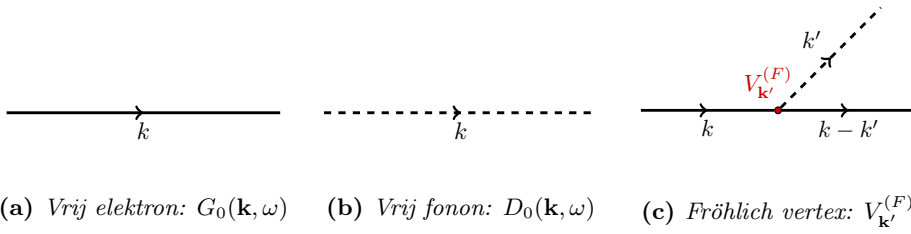
$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}}, \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right), \quad (2.22)$$

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}. \quad (2.23)$$

In veel materialen is de Fröhlich-koppelingsconstante α relatief klein ($\alpha \lesssim 1$), zie bv. tabel 2.1. Om de eigtoestanden en eigenenergieën van de Hamiltoniaan $\hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{ph}} + \hat{H}_{\text{int}}$

²In principe kunnen we zelfs nog een index toevoegen die de spin van het elektron voorstelt, maar die is triviaal omdat de Hamiltoniaan geen spin-afhankelijk deel bevat. Eventueel kunnen we voorstellen dat deze afhankelijkheid mee in de index i vervat zit.



Figuur 2.2. De verschillende elementen waarmee we Feynmandiagrammen voor het polaronprobleem kunnen opbouwen: de Greense functies van het elektron en het fonon, en de Fröhlich interactievertex. $k := (\mathbf{k}, \omega)$ en $k' := (\mathbf{k}', \omega')$ stellen vierimpulsen voor.

te vinden, bestaat er dan een standaard truc: we kunnen \hat{H}_{int} als zwakke perturbatie beschouwen, en perturbatierekening gebruiken. De meest gekende vorm van storingsrekening is Rayleigh-Schrödinger perturbatierekening. Als we deze echter op de Hamiltoniaan (2.7) toepassen, zal de berekening zeer snel zeer onoverzichtelijk worden. Voor Hamiltonianen in tweede kwantisatie is er een veel elegantere methode: storingsrekening op basis van Greense functies. Hier geven we een verkorte versie van de theorie van Greense functies: voor een volledige beschrijving verwijzen we de lezer naar hoofdstukken 2-3 van het handboek van Mahan [43].

We kunnen voor elk (quasi-)deeltje een Greense functie definiëren, die voorstelt hoe dit deeltje kan propageren. Voor een vrij elektron, of eender welk ander deeltje beschreven door de Hamiltoniaan (2.21), is de Greense functie³ gegeven door:

$$G_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} + i\delta}, \quad (2.24)$$

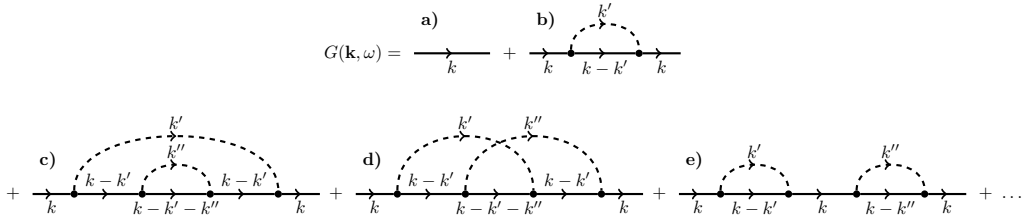
en voor een fonon, beschreven door de Hamiltoniaan (2.22), is de Greense functie gegeven door:

$$D_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}} - i\delta}. \quad (2.25)$$

In beide uitdrukkingen is δ een infinitesimaal positief getal. De Greense functie is zo gedefiniëerd dat de polen van de Greense functie overeenkomen met de eigenenergie van het deeltje dat we beschouwen: de Greense functie van het elektron heeft polen bij $\hbar\omega = \varepsilon_{\mathbf{k}}$, en die van het fonon heeft polen bij $\omega = \pm\omega_{\mathbf{k}}$. In dit geval zijn de polen reëel, wat aangeeft dat het fonon en het elektron een oneindige levensduur hebben. Voor quasideeltjes kunnen de polen complex zijn: in dat geval is de levensduur van het quasideeltje gerelateerd aan het imaginair deel van de pool.

Als we de energie van het Fröhlich polaron willen berekenen, dan hoeven we dus enkel zijn Greense functie te berekenen, en de polen van deze functie te berekenen. We kunnen de Greense functie van het polaron benaderend vinden door een diagrammatische expansie. We kunnen een grafische interpretatie geven aan deze expansie: de Greense functie van het polaron is gedefiniëerd als de som van alle Feynman-diagrammen die we kunnen opbouwen met de elementen in figuur 2.2. De eerste paar diagrammen in deze reeks werden getoond in figuur 2.3. In principe is dit een oneindige reeks, maar meestal wordt deze reeks na een aantal termen afgebroken.

³Formeel is dit de *tijdsgeordende* Greense functie. In totaal zijn er 6 soorten Greense functies die een naam hebben in de literatuur; later zullen we ook nog de *geretardeerde* Greense functie tegenkomen.



Figuur 2.3. De eerste paar termen in de Greense functie van het polaron. Diagram **a)** is de ongestoorde Greense functie van het elektron, diagram **b)** is de eerste orde correctie (het ‘sunset’-diagram), en diagrammen **c)**-**e)** zijn de tweede orde correcties. Elk diagram komt overeen met een wiskundige uitdrukking, volgens de Feynmanregels. Merk op dat in elke vertex de totale vierimpuls behouden blijft.

Om de grafische voorstelling van figuur 2.3 om te zetten naar een uitdrukking voor de Greense functie, kunnen we gebruik maken van de Feynmanregels. Deze Feynmanregels volgen eenduidig uit de Hamiltoniaan in tweede kwantisatie, uitdrukking (2.7): alles wat we met deze Hamiltoniaan kunnen berekenen, van Greense functies over de eigenschappen van het veel-polarongas tot de optische conductiviteit, kunnen we formeel ook berekenen via diagrammatische expansies met de Feynmanregels. Voor het Fröhlich-polaron zien deze regels er als volgt uit [43]:

1. Teken de diagrammen die relevant zijn voor het probleem, waarbij in elke vertex impuls en energie behouden blijft.
2. Voor elke elektronlijn schrijven we de Greense functie van het vrije elektron, vergelijking (2.24):

$$G_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} + i\delta}. \quad (2.26)$$

3. Voor elke fononlijn schrijven we de Greense functie van een vrij fonon, vergelijking (2.25):

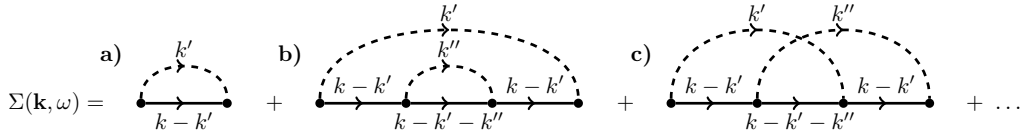
$$D_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}} - i\delta} = \frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2 + i\delta}. \quad (2.27)$$

4. Vermenigvuldig de uitdrukking met een factor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}/\hbar$ voor elke vertex waar een elektron een fonon met impuls \mathbf{k} uitzendt. Voor de absorptie van een fonon met impuls \mathbf{k} schrijven we $V_{\mathbf{k}}^{(F)*}/\hbar$ in de plaats. Let op dat deze factor 0 is voor $\mathbf{k} = \mathbf{0}$: alle diagrammen waar fononen met $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ in voorkomen, vallen dus weg.
5. Sommeer over alle vrije vierimpulsen. Voor de frequenties is de sommatiemaat $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}$. Voor impulsen is de sommatiemaat $\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}$.
6. Vermenigvuldig met de volgende factor⁴:

$$i^m (-1)^F (2S + 1)^F, \quad (2.28)$$

waarbij $S = \frac{1}{2}$ de spin van het elektron is, F het aantal gesloten fermion-lussen is, en m het aantal vrije vierimpulsen is.

⁴Normaal moeten we nog vermenigvuldigen met een extra combinatorische factor, ten gevolge van het aantal Wick-pairings die leiden tot het gegeven diagram [54]. Gelukkig is deze factor voor de Fröhlich Hamiltoniaan gelijk aan 1.



Figuur 2.4. De eerste paar termen in de zelfenergie van het polaron. De termen zijn gelijkaardig aan de termen uit figuur 2.3, maar dan zonder de elektronlijnen aan het begin en het einde. Het diagram uit figuur 2.3e komt niet meer voor omdat dit gewoon een herhaling is van diagram a).

Als voorbeeld kunnen we de Greense functie van het polaron formeel opschrijven tot op eerste orde. Dit komt overeen met diagrammen **a)**-**b)** uit figuur (2.3). Volgens de Feynmanregels komt er dan voor de Greense functie:

$$G(\mathbf{k}, \omega) \approx G_0(\mathbf{k}, \omega) + iG_0(\mathbf{k}, \omega)^2 \sum_{\mathbf{k}'} \left| \frac{V_{\mathbf{k}'}^{(F)}}{\hbar} \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} G_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}', \omega-\omega') D_0(\mathbf{k}', \omega') + O(\alpha^2). \quad (2.29)$$

Met de uitdrukkingen (2.24)-(2.25) voor de Greense functies van het elektron en het fonon, en de uitdrukking (2.4) voor de Fröhlich-interactiesterkte, kunnen we dan de integralen in deze uitdrukking formeel uitrekenen om de Greense functie te vinden. Dit is dan de Greense functie die het polaron als quasideeltje beschrijft.

Vaak wordt de Greense functie niet rechtstreeks berekend, maar wordt in de plaats de zelfenergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ berekend. Merk op dat elk van de diagrammen in figuur 2.3 begint en eindigt met een elektronpijl, die telkens dezelfde factoren $G_0(\mathbf{k}, \omega)$ voorop geven. Daarnaast herhalen sommige stukken van de diagrammen zich, zoals in figuur 2.3e: in dat geval krijgen we ook twee keer dezelfde factor. De zelfenergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ is gedefiniëerd als dat stuk van de diagrammen dat niet herhaalt, en waarbij de elektronlijnen aan het begin en einde zijn weggehaald. Figuur 2.4 toont de zelfenergie tot op dezelfde orde als de diagrammatische expansie in figuur 2.3. We mogen de zelfenergie opnieuw berekenen met behulp van de Feynmanregels van hierboven. Tot op eerste orde (enkel de bijdrage van figuur 2.4a) komt er dan:

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \approx i \sum_{\mathbf{k}'} \left| \frac{V_{\mathbf{k}'}^{(F)}}{\hbar} \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} G_0(\mathbf{k}-\mathbf{k}', \omega-\omega') D_0(\mathbf{k}', \omega') + O(\alpha^2). \quad (2.30)$$

Zodra we de zelfenergie hebben berekend, kunnen we de Greense functie vinden via een Dyson-hersommatie. Het resultaat is [43]:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\frac{1}{G_0(\mathbf{k}, \omega)} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega)} = \frac{1}{\omega - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) + i\delta}. \quad (2.31)$$

Merk op dat als we vergelijking (2.30) invullen in vergelijking (2.31), en dit resultaat expanderen tot op laagste orde, we vergelijking (2.29) terugvinden. Herinner dat de energieband van het polaron $E_p(\mathbf{k})$ wordt gegeven door de polen van de Greense functie. We kunnen $E_p(\mathbf{k})$ dus gemakkelijk berekenen als de oplossing van de volgende vergelijking:

$$E_p(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma\left(\mathbf{k}, \frac{E_p(\mathbf{k})}{\hbar}\right). \quad (2.32)$$

Deze procedure laat ons dus toe om $E_p(\mathbf{k})$ te berekenen via de zelfenergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$, die we op zijn beurt kunnen berekenen met een duidelijke grafische methode en de Feynman-regels. Merk op dat $E_p(\mathbf{k})$ exact de energie is die we ook uit Rayleigh-Schrödinger perturbatierekening zouden vinden, maar over het algemeen is de Greense functie methode gemakkelijker om mee te werken.

We merken tenslotte nog op dat deze theorie volledig is opgebouwd bij temperatuur 0: de begin- en eindtoestand bevatten enkel een elektron, geen fononen. Het is mogelijk om de Greense functie methode aan te passen naar imaginaire tijd (het Matsubara formalisme [55]) of zelfs naar complexe tijd (het Keldysh formalisme [56]), om zo de Greense functie en andere observabelen bij eindige temperatuur te berekenen. Deze methodes kunnen teruggevonden worden in de literatuur [43]. In hoofdstuk 5.2 van deze thesis wordt het Matsubara formalisme gebruikt om de optische conductiviteit van het polaron te berekenen.

2.3 Grondtoestandsenergie van een Fröhlich polaron

De Fröhlich-Hamiltoniaan (2.1) kan niet exact opgelost worden: er is dus geen exacte uitdrukking voor de eigentoestanden en eigenenergieën van het Fröhlich polaron. Hierdoor zijn er doorheen de jaren veel verschillende oplossings technieken ontstaan, die elks een andere benadering maken om de grondtoestandsenergie van het polaron te kunnen berekenen. In deze sectie bespreken we de resultaten van deze methodes, en in welk regime ze geldig zijn.

2.3.1 Storingrekening met Greense functies

We hebben in sectie 2.2.3 uitgelegd hoe we Greense functies en de diagrammatische expansie kunnen gebruiken om de energie van het polaron te vinden. De methode komt neer op het berekenen van de zelfenergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$. De exacte zelfenergie is gegeven door een reeks oneindige diagrammen, maar we kunnen de zelfenergie benaderen door de reeks na een aantal diagrammen af te breken. Aangezien elke interactievertex een factor $V_{\mathbf{k}}^{(F)} \sim \sqrt{\alpha}$ introduceert, geeft deze methode goede resultaten bij zwakke elektron-fonon koppeling $\alpha \lesssim 1$.

Als voorbeeld berekenen we de zelfenergie tot op laagste orde: dan is de zelfenergie gegeven door uitdrukking (2.30), wat overeenkomt met het sunset-diagram in figuur 2.4a. Door vergelijkingen (2.4), (2.24) en (2.25) voor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ en de Greense functies $G_0(\mathbf{k}, \omega)$ en $D_0(\mathbf{k}, \omega)$ in te vullen komt er:

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \approx \frac{i\omega_0^2 \alpha}{4\pi^3} a_p \int \frac{d^3 \mathbf{k}'}{|\mathbf{k}'|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega' \frac{1}{\omega - \omega' - \frac{\hbar}{2m} |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 + i\delta} \frac{2\omega_0}{\omega'^2 - \omega_0^2 + i\delta'} + O(\alpha^2). \quad (2.33)$$

Deze integralen zijn rechtstreeks uit te rekenen: de integraal over ω' is een eenvoudige complexe contourintegraal, en de resterende integralen over \mathbf{k}' zijn het eenvoudigste op

te lossen door de onbepaalde integraal te berekenen. Uiteindelijk wordt het resultaat:

$$\Sigma(\mathbf{k}, \omega) \approx -\frac{\alpha\omega_0}{a_p k} \arctan\left(\frac{a_p k}{\sqrt{1 - \frac{\omega}{\omega_0}}}\right)^* - O(\alpha^2). \quad (2.34)$$

De energieband $E(\mathbf{k})$ kunnen we dan vinden door de zelfconsistente vergelijking (2.32) op te lossen. Dit gaat niet exact, maar aangezien de zelfenergie evenredig is met α , kunnen we de vergelijking wel perturbatief tot op eerste orde in α oplossen. Dit levert uiteindelijk [43]:

$$E_p(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} - \hbar\omega_0 \alpha \frac{\arcsin(a_p k)^*}{a_p k} - O(\alpha^2). \quad (2.35)$$

Dit is de (complexe) grondtoestandsenergieband van het polaron, tot op laagste orde in α . We merken op dat de uitdrukking in [43] geen complex toegevoegde heeft, omdat de afleiding in [43] enkel geldig is voor $a_p k < 1$. In dat geval is de grondtoestandsenergieband reëel en is het complex toegevoegde niet nodig.

Uit (2.35) kunnen drie belangrijke eigenschappen van grote polaronen gehaald worden:

1. **Het polaron wordt sterker gebonden.** Het minimum van de energieband $E_p(\mathbf{k} = \mathbf{0})$ is de bindingsenergie van het polaron. Dit is het energieverschil tussen een stilstaand polaron en een stilstaand vrij elektron, aangezien $\varepsilon_{\mathbf{k}=\mathbf{0}} = 0$. Tot op laagste orde is deze bindingsenergie gelijk aan:

$$E_0 = -\hbar\omega_0 \alpha - O(\alpha^2). \quad (2.36)$$

We zien dus dat het polaron een lagere energie heeft ten gevolge van de interactie met de ionen, wat we intuïtief ook kunnen verwachten uit het eenvoudige beeld van figuur 1.1. De koppelingsconstante α is historisch zo gekozen dat deze uitdrukking eenvoudig is.

2. **Het polaron heeft een hogere effectieve massa.** Als we de energieband van het polaron (2.35) expanderen tot op orde k^2 , dan krijgen we:

$$E_p(\mathbf{k}) \approx E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}} + O(k^4), \quad (2.37)$$

waarbij de effectieve massa m_{eff} gegeven is door:

$$m_{\text{eff}} = \frac{m_b}{1 - \frac{\alpha}{6}} + O(\alpha^2). \quad (2.38)$$

Aangezien $\alpha > 0$ heeft het polaron dus een effectieve massa die groter is dan de bandmassa. Ook dit heeft een intuïtieve verklaring binnen het eenvoudige beeld van figuur 1.1: het vrije elektron moet de polarisatiewolk van de roosterionen “meesleuren”, wat aanleiding geeft tot een hogere effectieve massa.

Merk op dat de effectieve massa divergeert bij $\alpha = 6$. Dit is een teken dat onze benadering van zwakke elektron-fononkoppeling niet meer geldig is wanneer α zo groot wordt, en dat we meer termen in de zelfenergie nodig hebben. Toch zit er iets van waarheid in deze divergentie: later zullen we zien dat rond $\alpha \sim 6$ de effectieve massa van het polaron sterk begint te stijgen, maar wel eindig blijft.

3. **Het polaron kan een eindige levensduur krijgen.** De uitdrukking (2.35) wordt complex wanneer $a_p k > 1$. Aangezien $E_p(\mathbf{k})$ eigenlijk de polen van de Greense functie van het polaron voorstelt, duidt dit op een eindige levensduur τ van het polaron. De energie en inverse levensduur van het polaron zijn voor $a_p k > 1$ gegeven door:

$$E := \text{Re}[E_p(\mathbf{k})] = -\alpha \hbar \omega_0 \frac{\pi}{2a_p k} + O(\alpha^2), \quad (2.39)$$

$$\frac{1}{\tau} := -\frac{1}{\hbar} \text{Im}[E_p(\mathbf{k})] = \alpha \omega_0 \frac{\text{arccosh}(a_p k)}{a_p k} + O(\alpha^2). \quad (2.40)$$

Merk op dat de uitdrukking (2.35) ongeldig wordt wanneer k groter wordt [57], aangezien de termen van hogere orde in α in dit geval een niet-verwaarloosbare bijdrage leveren aan de energie. In de praktijk blijkt dat de levensduur van het polaron eindig wordt wanneer $E(\mathbf{k}, \alpha) = E(\mathbf{0}, \alpha) + \hbar \omega_0$. [57, 58]

Voor de rest van de thesis zullen we vaak een traag polaron veronderstellen ($ka_p \ll 1$), en zullen we de nadruk leggen op de bindingsenergie en de effectieve massa van het polaron. Dit is in zekere zin logisch aangezien de Fröhlich-Hamiltoniaan (2.1) ook enkel geldig is in de limiet $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$: we hebben bijvoorbeeld aangenomen dat we het elektron enkel met zijn bandmassa kunnen beschrijven, en de vorm van de rest van de energieband verwaarloosd. In deze limiet zal de energie van het Fröhlich polaron reëel zijn, en kunnen we dus aannemen dat het polaron een oneindige levensduur heeft.

Het verlagen van de grondtoestandsenergie $E_p(0)$ en het verhogen van de effectieve massa m_{eff} zijn de twee belangrijkste polaronische effecten. Bij de andere methodes zullen we ook voornamelijk proberen om uitdrukkingen te vinden voor $E_p(0)$ en m_{eff} , als functie van α . Ook binnen de Greense functie methode is het mogelijk om iets nauwkeurigere uitdrukkingen te vinden, door meer diagrammen in de expansie mee te nemen. De beste gekende resultaten voor de bindingsenergie en de inverse effectieve massa zijn [59]:

$$\frac{E_0}{\hbar \omega_0} = -\alpha - 0.015920\alpha^2 - 0.000806\alpha^3 - O(\alpha^4), \quad (2.41)$$

$$\frac{m_b}{m_{\text{eff}}} = 1 - \frac{\alpha}{6} + 0.00415\alpha^2 + O(\alpha^3). \quad (2.42)$$

Deze uitdrukkingen zijn exact (op de numerieke uitdrukkingen van de coëfficiënten na) tot op orde α^4 en α^3 respectievelijk, en kunnen we dus gebruiken om de resultaten van de andere methodes aan te testen.

2.3.2 Lee-Low-Pines methode

De Lee-Low-Pines (LLP) methode [60] is één van de eerste methodes die gebruikt werd om het polaronprobleem op te lossen. Het is een variationele methode, en begint dus met een gok voor de gekoppelde elektron-fonon toestand $|\Psi_{\text{LLP}}\rangle$. De variationele golffunctie voorgesteld door LLP is:

$$|\Psi_{\text{LLP}}\rangle = e^{-S_1} e^{-S_2} |\mathbf{k}_{el}\rangle \otimes |\emptyset\rangle, \quad (2.43)$$

waarbij $|\mathbf{k}_{el}\rangle$ een vlakke golf met golfvector \mathbf{k}_{el} is, $|\emptyset\rangle$ het fononvacuüm voorstelt, en de generatoren S_1 en S_2 gedefiniëerd zijn als volgt:

$$S_1 := i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{el} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}}, \quad (2.44)$$

$$S_2 := \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^* \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger. \quad (2.45)$$

met $f_{\mathbf{k}}$ een willekeurige functie: dit zal de variationele parameter zijn. Het idee achter dit voorstel wordt iets duidelijker wanneer we de variationele energie berekenen:

$$E_0 \leq E_{LLP} = \langle \Psi_{LLP} | \hat{H} | \Psi_{LLP} \rangle = \langle \emptyset | \otimes \langle \mathbf{k}_{el} | e^{-S_2} e^{-S_1} \hat{H} e^{S_1} e^{S_2} | \mathbf{k}_{el} \rangle \otimes | \emptyset \rangle. \quad (2.46)$$

We kunnen dus kiezen of we e^{-S_1} en e^{-S_2} zien als transformaties die werken op de Hamiltoniaan \hat{H} , of op de toestand $|\mathbf{k}_{el}\rangle \otimes |\emptyset\rangle$. De eerste transformatie, met generator S_1 , is in essentie een verandering van referentiestelsel van het systeem: we gaan naar het stelsel dat meebeweegt met het polaron. De Hamiltoniaan wordt in dit stelsel:

$$e^{-S_1} \hat{H} e^{S_1} = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{P} - \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} \right]^2 + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left[\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right] + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right). \quad (2.47)$$

\mathbf{P} is de totale impuls van het systeem en is een constante van de oorspronkelijke Hamiltoniaan: we hoeven deze dus niet meer als operator te beschouwen. We hebben de elektroncoördinaat kunnen weghalen uit de Hamiltoniaan. De prijs die we betalen is een 4-fonon term. Om deze te behandelen, moeten we een variationele golffunctie voor de fononen voorstellen. LLP stellen een coherente toestand voor van de vorm $e^{-S_2} |\emptyset\rangle$ [60]; zo komen we aan het voorstel (2.43).

De berekening gaat vrij rechtstreeks verder: we kunnen de variationele energie E_{LLP} berekenen als functie van de onbekende functie $f_{\mathbf{k}}$, en dan kunnen we deze uitdrukking minimaliseren met een functionaalafgeleide. Uiteindelijk komt er het volgende resultaat voor de energieband:

$$E_p(\mathbf{k}) \leq E_{LLP}(\mathbf{k}) = (1 - \eta^2) \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} - \alpha \hbar \omega_0 \frac{\arcsin[(1 - \eta)a_p k]}{(1 - \eta)a_p k}, \quad (2.48)$$

waarbij η een hulpgrootheid is, afhankelijk van k , die kan berekend worden uit de volgende transcendente vergelijking:

$$\frac{\eta}{\eta - 1} = \frac{\alpha}{2} \frac{1}{[(\eta - 1)a_p k]^3} \left(\arcsin [(\eta - 1)a_p k] - \frac{(\eta - 1)a_p k}{\sqrt{1 - [(\eta - 1)a_p k]^2}} \right). \quad (2.49)$$

Als we enkel geïnteresseerd zijn in de bindingsenergie en de effectieve massa, dan kunnen we deze vergelijking perturbatief oplossen om het volgende resultaat te bekomen:

$$E_0 \leq -\hbar \omega_0 \alpha, \quad (2.50)$$

$$m_{\text{eff}} \approx m_b \left(1 + \frac{\alpha}{6} \right). \quad (2.51)$$

De resultaten (2.48), (2.50), en (2.51) doen sterk denken aan de resultaten van storingsrekening. Er zijn echter twee belangrijke verschillen. Ten eerste is de LLP-methode een

variationale methode, zodat het resultaat van LLP een bovengrens op de energie voorstelt. Dit komt overeen met de iets accuratere uitdrukking (2.41) uit storingsrekening: elk van de termen levert een negatieve bijdrage aan de energie. Ten tweede hebben we bij de LLP-methode nergens aangenomen dat α een klein getal is. Het zal later blijken dat voor grote α het LLP-resultaat nog altijd een variationale bovengrens is, maar zeer ver van de echte energie ligt. De enige manier om een beter resultaat voor de energie van het polaron te krijgen, is om een andere variationale grondtoestand voor te stellen: de vorm (2.43) geeft duidelijk enkel goede resultaten bij zwakke elektron-fonon koppeling.

2.3.3 Landau-Pekar methode

Het Pekar-model voor het polaron [61] dateert al van voor de Fröhlich Hamiltoniaan. Dit model baseert zich op de adiabatische benadering: het elektron wordt voorgesteld als een golf functie die interageert met een klassiek polariseerbaar continuum. Deze benadering blijkt goed te zijn wanneer $\alpha \gg 1$. Hoewel de oorspronkelijke behandeling de Fröhlich Hamiltoniaan niet gebruikt, kunnen we dezelfde resultaten bekomen door een variationale elektron-fonon toestand voor te stellen voor de Fröhlich Hamiltoniaan. Binnen de adiabatische benadering kunnen we veronderstellen dat de elektron-fonon toestand factoriseert, en kunnen we een producttoestand voorstellen:

$$|\Psi_{\text{Pekar}}\rangle = |\psi_{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{\text{ph}}\rangle. \quad (2.52)$$

Om de fononen klassiek te behandelen, kunnen we dan opnieuw een coherente toestand voorstellen:

$$|\psi_{\text{ph}}\rangle = e^{-S_2} |\emptyset\rangle, \quad (2.53)$$

met S_2 gegeven door (2.45), net als in de Lee-Low-Pines methode. Deze transformatie hangt opnieuw af van een variationale functie $f_{\mathbf{k}}$. In zekere zin zijn de Lee-Low-Pines methode en de Pekar methode gelijkaardig: beiden veronderstellen dat de elektron-fonon toestand factoriseert, en dat de fononen klassiek behandeld kunnen worden. Het voornaamste verschil tussen de twee methodes is dat we in de Pekar-methode de transformatie e^{-S_1} niet uitvoeren, wat de methode een goede benadering maakt bij sterke koppeling. Daarnaast stellen we een algemenere elektrongolf functie $|\psi_{\text{el}}\rangle$, terwijl we in de Lee-Low-Pines methode onmiddellijk een vlakke golf veronderstellen.

We kunnen vrij rechtstreeks de variationale grondtoestandsenergie berekenen met (2.52), en zelfs de minimalisatie naar de functie $f_{\mathbf{k}}$ analytisch uitvoeren. Het resultaat is de volgende bovengrens op de bindingsenergie van het polaron [8, 61, 62]:

$$E_0 \leq E_0^{(\text{Pekar})}[\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})], \quad (2.54)$$

$$= \int \psi_{\text{el}}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_b} \right) \psi_{\text{el}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{|V_{\mathbf{k}}^{(F)}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \left| \int |\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})|^2 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2, \quad (2.55)$$

$$= \hbar\omega_0 \left[a_p^2 \int |\nabla \psi_{\text{el}}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{r} - \alpha a_p \int \int \frac{|\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \right]. \quad (2.56)$$

Zodra de elektrongolf functie gekend is, kunnen we deze gebruiken om een afschatting van

de polaronmassa te maken⁵ [8]:

$$m_{\text{eff}} \approx 1 + \frac{16\pi\alpha}{3} a_p^3 \int |\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})|^4 d^3\mathbf{r}. \quad (2.57)$$

In principe kunnen we de functionaal (2.56) exact minimaliseren naar $\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})$ met een functionaalafgeleide, maar de vierde orde term maakt dit vrij moeilijk. Daarom wordt er vaker een variationele testfunctie gekozen voor $\psi_{\text{el}}(\mathbf{r})$ in termen van een aantal parameters, waarna we de energiefunctieaal minimaliseren naar deze parameters. Een typische keuze is een Gaussische golffunctie, met een straal r_0 als variationele parameter:

$$\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{4}} r_0^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{2r_0^2}}, \quad (2.58)$$

We kunnen deze keuze verantwoorden met de intuïtie dat het polaron door de interactie met de roosterionen zijn eigen potentiaalput zal maken, waarin het elektron gevangen zal worden. Dit effect staat bekend als *self trapping*. Als we de functionaal (2.56) minimaliseren met deze Gaussische golffunctie, dan krijgen we voor de bindingsenergie en de effectieve massa:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} \leq -\frac{\alpha^2}{3\pi}. \quad (2.59)$$

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} \approx 1 + \frac{16\alpha^4}{81\pi^2}. \quad (2.60)$$

Dit resultaat is ook een variationele bovengrens voor de bindingsenergie, maar van een andere vorm dan (2.50). Het blijkt dat de bindingsenergie van het polaron als α^2 toeneemt als $\alpha \gg 1$. Dit maakt nog maar eens duidelijk dat het resultaat (2.50) enkel een goede benadering is in de limiet van zwakke koppeling, terwijl (2.59) enkel een goede benadering is bij sterke koppeling. Het resultaat (2.59) kan verbeterd worden door nog betere variationele golffuncties voor te stellen.

Omdat $r_0 \sim 1/\alpha$ zal het polaron meer en meer gelokaliseerd worden naarmate α groter wordt. We moeten hiermee opletten, aangezien onze aanname van een groot polaron daarmee in het gedrang komt (zie figuur 2.1). In realiteit zal het Pekar model een redelijk beperkt toepassingsgebied hebben, aangezien α groot genoeg moet zijn opdat de grondtoestand (2.52) kan gefactoriseerd worden, maar ook klein genoeg moet blijven om de continuïteitsaanname te maken. Wij zullen het polaronprobleem vooral als een zuiver theoretisch probleem beschouwen, maar het is toch belangrijk om deze nuance in het achterhoofd te houden.

2.3.4 Feynman padintegraalmethode

Voorlopig hebben we enkel methodes gezien die goede resultaten geven in twee limietgevallen: zwakke en sterke koppeling. Voor het intermediair regime hebben we nog geen resultaten. Dit gat werd gedicht door Feynman [63], met de padintegraalmethode.

Voor een volledige introductie tot padintegralen verwijzen we naar hoofdstuk 6.1. Het voornaamste idee is dat padintegralen een klassiek systeem op een andere manier kwantiseren. Daar waar het Hamiltoniaanse formalisme bepaalde grootheden verheft to een

⁵Deze afchatting is helaas geen variationele ondergrens voor de echte effectieve massa.

operator en commutatierregels oplegt, werkt het padintegraalformalisme met actiefunctionalen, en worden overgangswaarschijnlijkheden tussen verschillende toestanden (“propagators”) berekend door een gewogen som over alle mogelijke paden te nemen. Het grote voordeel van de padintegraalmethode voor het polaronprobleem is dat de fononen exact kunnen uitgeïntegreerd worden. Het resultaat is een ingewikkeldere actiefunctonaal voor het elektron:

$$S_{\text{eff}}[\mathbf{r}(\tau)] = \int_{t_a}^{t_b} \frac{1}{2} m [\dot{\mathbf{r}}(t)]^2 dt - \frac{\alpha \hbar \omega_0^2}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \int_{t_a}^{t_b} \int_{t_a}^{t_b} \frac{e^{-i\omega_0|t-t'|}}{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t')|} dt dt'. \quad (2.61)$$

Het elektron krijgt dus een getardeerde interactie met zichzelf, ten gevolge van de uitgeïntegreerde fononen. Deze actiefunctonaal is (vanzelfsprekend) niet exact te behandelen. Daarom introduceert Feynman [63] een nieuwe ongelijkheid, de Jensen-Feynman ongelijkheid, om een variationele bovengrens voor de energie van het polaron te vinden. Zijn uiteindelijke resultaat voor deze bovengrens is:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} \leq \frac{3}{4} \frac{(v-w)^2}{v} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{e^{-x}}{\sqrt{\frac{w^2}{v^2}x + \frac{1}{v} \left(1 - \frac{w^2}{v^2}\right) (1 - e^{-vx})}} dx. \quad (2.62)$$

waarbij v en w variationele parameters zijn die voldoen aan $v > w$. De integraal is niet analytisch op te lossen, dus moet vergelijking (2.62) numeriek geminimaliseerd worden. Zodra we de parameters v en w hebben berekend, kunnen we ook een benadering voor de effectieve massa berekenen:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m} = 1 + \frac{\alpha}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{x^2 e^{-x}}{\left[\frac{w^2}{v^2}x + \frac{1}{v} \left(1 - \frac{w^2}{v^2}\right) (1 - e^{-vx})\right]^{\frac{3}{2}}} dx. \quad (2.63)$$

In de limieten van zwakke en sterke koppeling kunnen we benaderingen maken zodat (2.62) wel exact kan geminimaliseerd worden. De bindingsenergie wordt in deze limieten gegeven door [63]:

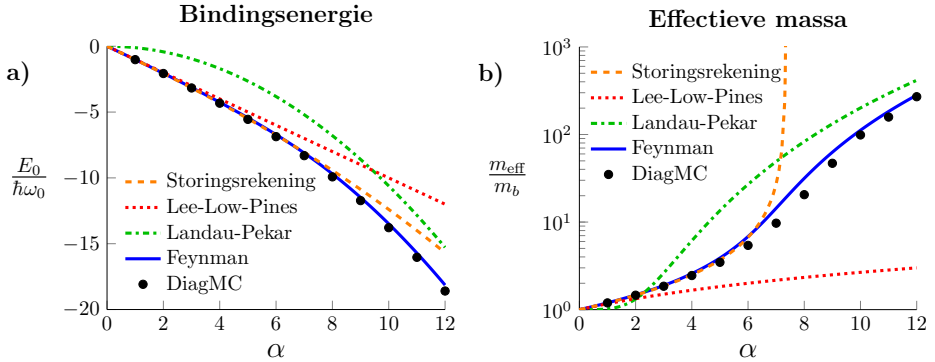
$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{E_0}{\hbar\omega_0} \leq -\alpha \quad (2.64)$$

$$\lim_{\alpha \rightarrow +\infty} \frac{E_0}{\hbar\omega_0} \leq -\frac{\alpha^2}{3\pi}. \quad (2.65)$$

De Feynman-methode bevat dus mooi de resultaten van de Lee-Low-Pines methode (2.50) en de Landau-Pekar methode (2.59). De Feynman-methode laat echter ook toe om resultaten in het intermediaire regime te bekomen, door vergelijking (2.62) numeriek te minimaliseren. Het blijkt dat deze resultaten zeer dicht bij het echte resultaat zullen liggen, zoals te zien is op figuur 2.5.

2.3.5 Diagrammatische Monte Carlo (DiagMC)

Een laatste methode die we zullen bespreken is de Diagrammatische Monte Carlo (DiagMC) methode [57, 64, 65]. Deze methode steunt opnieuw op de diagrammatische expansie van de zelfenergie uit sectie 2.3.1. Het basisidee van de methode is eenvoudig: als we alle diagrammen kunnen sommeren, dan kunnen we de zelfenergie exact berekenen, en vergelijking (2.32) oplossen om de exacte energie van het polaron te berekenen. Natuurlijk is



Figuur 2.5. Een vergelijking van de verschillende methodes om de bindingsenergie (links) en de effectieve massa (rechts) van het Fröhlich polaron te berekenen. De resultaten voor storingsrekening zijn geldig tot op orde α^3 voor de energie en tot op orde α^2 voor de effectieve massa. De DiagMC resultaten [57] kunnen beschouwd worden als het “exacte” resultaat. Merk op dat de effectieve massa is geplotted op een logaritmische schaal.

het niet mogelijk om gewoon rechtstreeks de diagrammen te beginnen sommeren. In de plaats daarvan wordt de oneindige som berekend met een Metropolis algoritme: zo worden de verschillende diagrammen in de reeks willekeurig gesampled, met een waarschijnlijkheid die evenredig is met hun waarde. De integralen over \mathbf{k} en ω in de diagrammen worden gelijkaardig geëvalueerd, met behulp van Monte Carlo integratie. De DiagMC methode vergt zeer veel rekenwerk, en zijn implementatie is moeilijk, maar uiteindelijk is het wel mogelijk om de energie van het polaron te berekenen bij eender welke waarde van α .

2.3.6 Vergelijking van de verschillende methodes

Figuur 2.5 toont de bindingsenergie en de effectieve massa van het Fröhlich polaron, die we bekomen met al de verschillende methodes die we in deze sectie hebben besproken. Om de verschillende methodes met elkaar te vergelijken, kunnen we beginnen met de beste methode: DiagMC. Deze methode is numeriek exact en is op de figuur aangegeven met de zwarte punten. Hoe dichter de bindingsenergie bij de resultaten van DiagMC komt, hoe beter de methode is in dat gebied.

Zoals we kunnen verwachten zijn de resultaten van storingsrekening zeer goed wanneer α klein is. De resultaten voor de bindingsenergie zijn acceptabel tot $\alpha \sim 6$, maar zoals blijkt uit tabel 2.1 is dit meer als voldoende voor quasi alle praktische materialen.

De Lee-Low-Pines methode geeft een energie die altijd groter is dan de energie die we met storingsrekening bekomen, maar de Lee-Low-Pines methode geeft wel goede resultaten voor zwakke koppeling. De Landau-Pekar methode geeft kwalitatief het α^2 -gedrag van de energie bij sterke koppeling weer, maar geeft nooit echt kwantitatief goede resultaten omdat er een constante verschuiving in de energie is. Beide methodes hebben wel het grote voordeel dat ze eenvoudig zijn, en dus snel tot resultaten leiden.

Zoals verwacht vangt de Feynmanmethode zowel het gedrag op zwakke en sterke koppeling op, en geeft deze methode ook resultaten voor intermediaire koppeling. Het is opmerkelijk

hoe dicht de Feynmanmethode bij het exacte resultaat ligt, voor alle waarden van α - en dit voor een veel kleinere computationele kost dan de DiagMC methode. Om deze reden is de Feynmanmethode de populairste methode om de energie van het Fröhlich-polaron te berekenen.

Tenslotte merken we nog op dat voor alle methodes de berekening van de effectieve massa over het algemeen minder nauwkeurig is. De resultaten van storingsrekening en Lee-Low-Pines zijn correct voor zwakke koppeling ($\alpha < 2$) maar wijken al snel af van het correcte resultaat van DiagMC. De Landau-Pekar methode beschrijft kwalitatief het α^4 -gedrag voor sterke koppeling, maar is kwantitatief niet nauwkeurig genoeg. Ook de Feynmanmethode heeft hier zijn gebreken: hij beschrijft kwalitatief het gedrag van de effectieve massa zeer mooi en lijkt de juiste limieten van zwakke en sterke koppeling te bevatten, maar voorspelt in het intermediaire regime een massa die 50% groter is dan de DiagMC-waarde. Dit komt uiteindelijk omdat de Feynmanmethode een variationele methode is: de energie kan nauwkeurig afgeschat worden, maar de variationele golf functie benadert niet noodzakelijk de echte golf functie. Daarom houden we best in het achterhoofd dat we grootheden berekend met de Feynmanmethode eerder als kwalitatieve modellen moeten zien - tenzij het de grondtoestandsenergie van het polaron is.

2.4 Optische conductiviteit

Naast de bindingsenergie en effectieve massa van het polaron kunnen we nog veel andere grootheden berekenen met de Hamiltoniaan (2.1). Eén van de belangrijkste voorbeelden is de optische conductiviteit $\sigma(\omega)$ van het polarongas. De optische conductiviteit is belangrijk omdat dit een experimenteel meetbare grootheid is, en omdat we interessante materiaaleigenschappen zoals de elektrische weerstand en de optische absorptiecoëfficiënt uit de optische conductiviteit kunnen halen.

Om de conductiviteit te berekenen moeten we eerst en vooral de Fröhlich Hamiltoniaan uitbreiden naar het geval van N elektronen. In dat geval komt er:

$$\hat{H}_F = \hat{H}_{\text{el}} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}, \quad (2.66)$$

waarbij de dichtheidsoperator nu gegeven is door:

$$\hat{\rho}_{\mathbf{k}} := \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{\text{el},i}}, \quad (2.67)$$

en de elektronhamiltoniaan nu ook Coulomb-interactie bevat:

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_b} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{\text{vac}}\epsilon_{\infty}} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_{\text{el},i} - \hat{\mathbf{r}}_{\text{el},j}|}. \quad (2.68)$$

Intuïtief kunnen we verwachten dat de elektron-fononkoppeling in (2.66) de conductiviteit van het elektron kan veranderen bij eindige temperaturen. In dat geval zullen er immers fononen in het materiaal aanwezig zijn, waarmee het elektron kan botsen. De gemiddelde tijd τ tussen deze botsingen kunnen we dan bijvoorbeeld gebruiken als relaxatietijd in het

Drude model [10, 11]. Ook bij temperatuur 0 kunnen we effecten beginnen zien: zodra het elektron een energie $\hbar\omega_0$ heeft, kan het elektron fononen aanmaken.

We kunnen de optische conductiviteit berekenen met de Kubo formule [8, 43]. Voor een materiaal met kubische symmetrie is deze gegeven door:

$$\sigma(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} i \frac{ne^2}{m_b(\omega + i\delta)} \left(1 + \frac{1}{iNm_b\hbar} \int_0^{+\infty} \langle [\hat{P}_x(t), \hat{P}_x(0)] \rangle e^{i(\omega + i\delta)t} dt \right), \quad (2.69)$$

waarbij n de elektrondichtheid is, en $\hat{\mathbf{P}}$ de totale impulsoperator voorstelt:

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i. \quad (2.70)$$

De verwachtingswaarde in (2.69) moeten we berekenen ten opzichte van de Hamiltoniaan (2.66) - wat uiteraard onmogelijk is zonder verdere aannames.

2.4.1 Conductiviteit voor zwakke elektron-fonon koppeling

Als we aannemen dat α klein is, kunnen we de conductiviteit berekenen tot op laagste orde met de Greense functie methode. De berekening is het gemakkelijkste voor één polaron (of equivalent, N ongecorrleerde niet-interagerende polaronen) bij temperatuur 0. In dat geval vinden we een analytische uitdrukking voor de conductiviteit:

$$\sigma(\omega) \approx \frac{ine^2}{m_b(\omega + i\delta)} \left(1 - \frac{2\alpha}{3} \frac{2 - \sqrt{\frac{\omega}{\omega_0} + 1} + i\sqrt{\frac{\omega}{\omega_0} - 1}}{\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} \right) + O(\alpha^2). \quad (2.71)$$

De conductiviteit heeft een reëel deel en een imaginair deel. Beiden werden getoond in figuur 2.6. Het reëel deel is recht evenredig aan de optische absorptiecoëfficiënt: als we licht met een frequentie ω op het materiaal schijnen, wordt dit licht geabsorbeerd als $\text{Re}[\sigma(\omega)] > 0$. Het reëel deel van (2.71) is gelijk aan [8]:

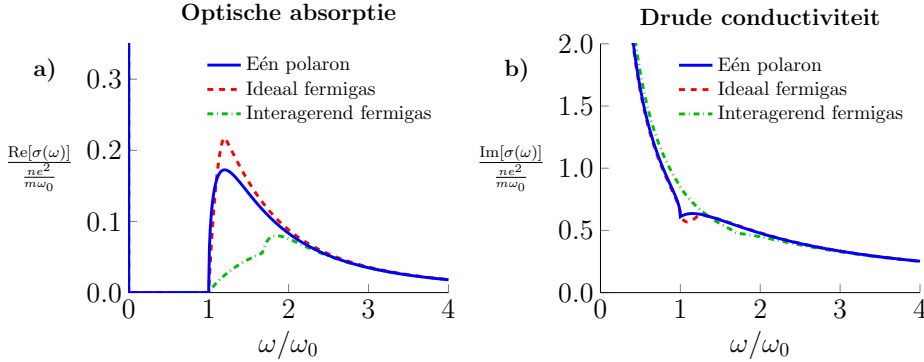
$$\text{Re}[\sigma(\omega)] = \frac{2\alpha}{3} \frac{ne^2\omega_0^{3/2}}{m} \frac{\sqrt{\omega - \omega_0}}{\omega^3} \Theta(\omega - \omega_0) + \frac{\pi ne^2}{2m_{\text{eff}}} \delta(\omega) + O(\alpha^2). \quad (2.72)$$

Het polaron geeft dus aanleiding tot een absorptiepiek rond ω_0 , zoals te zien in figuur 2.6. Deze piek is experimenteel gemeten [66, 67] en ligt meestal in het mid-infrarood gebied. De deltapiek rond $\omega = 0$ is een gevolg van het feit dat de DC geleidbaarheid van het polaron oneindig is bij temperatuur 0. Bij eindige temperaturen zal deze piek verbreden en aanleiding geven tot de typische Lorentz-vormige Drude conductiviteit. De deltapiek is bij temperatuur 0 ook nodig om de correcte f-somregel voor het polaron te vinden [68].

Het imaginair deel geeft informatie over de Drude-conductiviteit van het materiaal. In het bijzonder vinden we voor lage en hoge frequenties:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega) = \frac{ine^2}{m_{\text{eff}}\omega}, \quad (2.73)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} \sigma(\omega) = \frac{ine^2}{m_b\omega}. \quad (2.74)$$



Figuur 2.6. *a)* Reëel deel, en *b)* Imaginair deel van de optische conductiviteit $\sigma(\omega)$ van het polarongas, in drie verschillende modellen (zie tekst). Polaronvorming leidt tot een extra absorptiepiek rond ω_0 ; de extra piek bij het interagerend fermigas is ten gevolge van plasmonen in het elektrongas. Curves werden geplot voor $\alpha = 1$, $E_{Ry} = 6\hbar\omega_0$, $r_s = 3$, en $T = 0$.

Bij lage frequenties vinden we de Drude conductiviteit met de effectieve massa van het polaron m_{eff} , gegeven door (2.42); bij hoge frequenties kunnen de roosterionen de beweging van het elektron niet meer volgen, en vinden we de gewone Drude conductiviteit met de bandmassa van het elektron.

Het resultaat (2.71) is eenvoudig en geeft kwalitatief correcte resultaten. In de praktijk vinden we echter dat de effecten van het elektrongas niet te verwaarlozen zijn. In de limiet van zwakke koppeling is het gelukkig mogelijk om een algemenere uitdrukking voor de conductiviteit op te schrijven bij temperatuur 0 [69]:

$$\text{Re}[\sigma(\omega)] = \frac{\pi n e^2}{3m^2 \hbar \omega^3} \sum_{\mathbf{k}} k^2 |V_{\mathbf{k}}^{(F)}|^2 S(\mathbf{k}, \omega - \omega_0) \Theta(\omega - \omega_0) + \frac{\pi n e^2}{2m_{\text{eff}}} \delta(\omega) + O(\alpha^2), \quad (2.75)$$

waarbij $S(\mathbf{k}, \omega)$ de dynamische structuurfactor van het elektrongas is:

$$S(\mathbf{k}, \omega) := \frac{1}{2\pi N} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{k}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (2.76)$$

De dynamische structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ wordt enkel berekend met de elektronhamiltoniaan (2.68). Dit is een grootheid die bekend is in de literatuur [43] aangezien hij gerelateerd is aan de dielektrische functie $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ van het elektrongas, die kan berekend worden met de Greense functie methode. De structuurfactor wordt meestal berekend in verschillende niveau's van benaderingen:

1. **Eén polaron.** In dit geval verwaarlozen we de fermion-natuur van de elektronen én de Coulomb-interactie van de elektronen. Dit model is equivalent aan N ongecorreleerde elektronen, en geeft uiteindelijk terug het resultaat (2.71) voor de conductiviteit.
2. **Ideaal fermigas.** In dit geval erkennen we dat elektronen fermionen zijn, maar verwaarlozen we de Coulomb-interactie. De conductiviteit in dit model werd ook

getoond in figuur 2.6. De vorm van de absorptiepiek is hier een beetje anders, en het imaginair deel heeft geen scherpe piek meer, maar kwalitatief verandert er niet veel.

3. **Interagerend fermigas.** In dit geval nemen we ook de Coulomb-interactie mee. Figuur 2.6 toont de conductiviteit waarbij de Coulomb-interactie tot op laagste orde in rekening werd gebracht⁶. Niet alleen is de absorptiepiek nu veel lager, maar er verschijnt ook een tweede piek ten gevolge van de plasmonen in het elektrongas [69].

Voorlopig hebben we ons gefocust op de resultaten bij temperatuur 0. Conceptueel is het gelukkig niet moeilijk om de bovenstaande theorie uit te breiden naar eindige temperaturen. Wat er dan voornamelijk zal gebeuren is dat het elektron een eindige relaxatietijd τ zal krijgen. Hierdoor zal de deltapiek rond $\omega = 0$ een eindige hoogte en breedte krijgen. Daarmee kunnen we ook de DC conductiviteit $\sigma(0)$ berekenen. Binnen het één-polaron model komt er bij lage temperaturen [8]:

$$\sigma(0) \approx \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}\omega_0} \frac{3k_B T}{4\alpha\hbar\omega_0} e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}. \quad (2.77)$$

De DC-conductiviteit is dus thermisch geactiveerd met de factor $e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}$. Als $T \rightarrow 0$ of $\alpha \rightarrow 0$ wordt de DC-conductiviteit oneindig (vandaar de deltafunctie), wat we kunnen begrijpen uit het feit dat het elektron dan niet kan botsen met fononen. Het blijkt echter dat deze vergelijking niet het juiste antwoord geeft [70]. Als men de relaxatietijd τ berekent uit de Boltzmannvergelijking en deze gebruikt om de DC-conductiviteit te berekenen, dan vindt men [71]:

$$\sigma(0) = \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}\omega_0} \frac{1}{2\alpha} e^{\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}}. \quad (2.78)$$

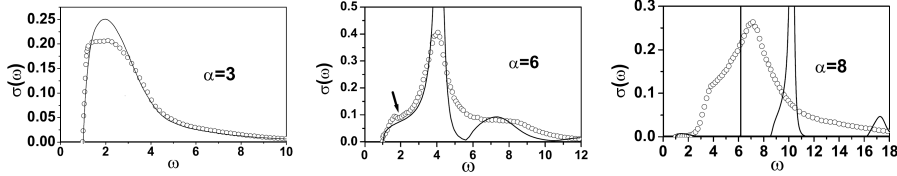
wat een factor $\frac{3}{2} \frac{k_B T}{\hbar\omega_0}$ verschilt met (2.77). Experimenteel blijkt dat vergelijking (2.78) juist is [8, 70]. De factor $\frac{3}{2} \frac{k_B T}{\hbar\omega_0}$ kan begrepen worden door een verwisseling van limieten: waar de DC-conductiviteit gedefinieerd is als $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$, berekenen we in (2.77) eigenlijk $\lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \sigma(\omega)$, wat het verkeerde resultaat blijkt te geven [70]. We moeten dus goed opletten met de interpretatie van de DC conductiviteit, als we deze uit de Kubo formule (2.69) berekenen.

2.4.2 Arbitraire koppeling

Hoewel we dit verder in de thesis verder niet zullen onderzoeken, is het zeker ook interessant om te bespreken wat er gebeurt met de conductiviteit wanneer we de aanname van zwakke koppeling niet maken. In dat geval wordt de conductiviteit meestal geschreven als:

$$\sigma(\omega) = i \frac{ne^2}{m} \frac{1}{\omega - \Sigma(\omega) + i\delta}. \quad (2.79)$$

⁶Specifiek werd gebruik gemaakt van de RPA benadering voor de dynamische structuurfactor, wat overeenkomt met de Lindhard dielektrische functie. Er zijn nog betere theorieën, zoals de Hubbard structuurfactor: die bespreken we verder in hoofdstuk 5.



Figuur 2.7. Reëel deel van de optische conductiviteit van één polaron in het sterke koppelings regime, berekend met het theoretische DSG model (volle lijnen) [72, 73] en met Diagrammatische Monte Carlo (open cirkels). De resultaten van DSG zijn kwalitatief goed voor zwakke en intermediaire koppeling, maar niet voor sterke koppeling. Figuur overgenomen met toestemming uit [75] (Copyright 2003, American Physical Society).

waarbij de complexe functie $\Sigma(\omega)$ de *memory function* wordt genoemd⁷. De berekening van de memory function is over het algemeen moeilijk. Het beste theoretische model dat tot op heden bekend is, is dat van Devreese, De Sitter, en Goovaerts (DSG) [72–74], waarbij de conductiviteit wordt berekend met het padintegraalformalisme. De resultaten van deze theorie werden getoond in figuur 2.7, samen met het numeriek exacte resultaat berekend via DiagMC [75].

Ondanks het feit dat het DSG model het best gekende model voor de conductiviteit is, is het duidelijk dat de voorspelling van DSG kwantitatief niet heel accuraat is. De locaties en de breedtes van de pieken worden wel correct voorspeld voor zwakke en intermediaire koppeling. Daarenboven is het vooral duidelijk dat de conductiviteit voor sterke koppeling veel ingewikkelder wordt dan één eenvoudige piek, zoals bij zwakke koppeling het geval was. De reden hiervoor is *self trapping*, een effect dat we bij de Landau-Pekar methode ook nodig hadden. Het polaron vangt zichzelf in een potentiaalput, die gemaakt wordt door de polarisatie van de roosterionen. Hoe sterker de koppeling, hoe dieper deze potentiaalput. Het is hierbij belangrijk om op te merken dat de totale impuls \mathbf{P} een goed kwantumgetal blijft: de operator

$$\hat{\mathbf{P}} := \hat{\mathbf{p}}_{\text{el}} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} \quad (2.80)$$

commuteert met de Fröhlich Hamiltoniaan (2.1). Het elektron zal dus relatief ten opzichte van de fononcoördinaten lokaliseren, maar het massacentrum van het polaron blijft volledig gedelokaliseerd.

Wanneer de koppeling sterk genoeg wordt, is het mogelijk dat er in de potentiaalput gebonden toestanden ontstaan. Volgens het Franck-Condon principe [76, 77] zijn de overgangswaarschijnlijkheden naar de gebonden toestanden het grootst wanneer de gebonden toestand een gelijkaardige ionenconfiguratie heeft als de grondtoestand: dit zijn de zogenaamde *relaxed excited states*. Als de frequentie ω van het ingezonden licht overeenkomt met de overgang naar zo'n gebonden toestand, krijgen we een resonantie die leidt tot een piek (of schouder) in de conductiviteit. Het effect van deze toestanden samen leidt dan tot het complexe gedrag in figuur 2.7.

⁷Niet te verwarren met de zelfenergie $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ van het polaron, die vaak met hetzelfde symbool wordt geschreven. We zullen deze twee grootheden echter nooit in dezelfde context tegenkomen.

2.5 Bipolaronen

Een zeer belangrijk effect dat veroorzaakt wordt door elektron-fononkoppeling is paarvorming van de elektronen. Als we een elektrongas nemen dat beschreven wordt door de zuivere elektronhamiltoniaan (2.68), dan zullen de elektronen elkaar altijd afstoten. Als we echter de elektron-fonon koppeling introduceren, dan kunnen twee elektronen een fonon uitwisselen, wat zorgt voor een aantrekkende interactie tussen de elektronen. Als deze aantrekking groot genoeg is om de Coulomb-interactie te overkomen, kunnen twee elektronen een paar vormen.

Bij zwakke elektron-fonon koppeling vormen de elektronen Cooperparen die de rol van ladingsdrager overnemen. Cooperpaarvorming is een veeldeeltjeseffect; we kunnen dit dus enkel begrijpen in de thermodynamische limiet, niet gewoon met twee elektronen. De Cooperparen kunnen elektrische stroom geleiden zonder weerstand omdat hun energieband een kloof Δ heeft. Het gedrag van Δ en de kritische temperatuur T_c wordt goed beschreven door BCS theorie of door Eliashberg theorie [43, 78, 79].

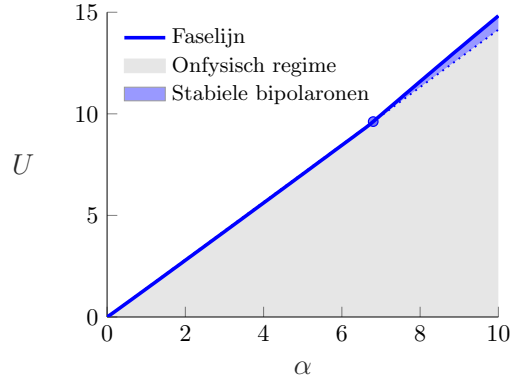
In de limiet van sterke elektron-fonon koppeling kunnen twee elektronen een bipolaron vormen [80–82]. In tegenstelling tot het Cooperpaar is dit geen veeldeeltjeseffect: het bipolaron kan gezien worden als een gebonden deeltje, en kan begrepen worden met slechts twee elektronen. In deze thesis leggen we de nadruk op de theorie van grote bipolaronen; kleine polaronen kunnen ook voorkomen [83–85].

Een belangrijke reden waarom bipolaronvorming zo interessant is, is omdat dit een mogelijk paarvormingsmechanisme is dat in principe tot supergeleiding kan leiden. De twee elektronen in een bipolaron zijn sterk gebonden, zodat het bipolaron zich gedraagt als een boson. Een gas van bipolaronen kan dus Bose-Einstein condensatie ondergaan, en kan zo elektrische stroom geleiden zonder weerstand. Dit is onder andere voorgesteld als het paringsmechanisme voor type-II supergeleiders zoals La_2CuO_4 en $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [86–88]. Er is echter redelijk wat controversie rond deze claim (zie bv. [89, 90]), vooral omdat er nog geen experimenteel bewijs is van grote bipolaronen in 3D materialen.

De belangrijkste kwantitatieve behandeling van het Fröhlich bipolaron is die van Verbiest [81], die de bindingsenergie E_{bip} van één bipolaron berekent in het padintegraalformalisme. Het resultaat hangt af van twee onafhankelijke parameters: de Fröhlichkoppelingsconstante α , en een constante U die de sterkte van de Coulomb-interactie tussen de twee elektronen voorstelt. De twee zijn gerelateerd via de statische en dynamische dielektrische constanten ϵ_0 en ϵ_∞ :

$$U = \frac{\sqrt{2}\alpha}{1 - \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}}. \quad (2.81)$$

Merk op dat $U > \sqrt{2}\alpha$ omdat voor fysische materialen geldt dat $\epsilon_0 > \epsilon_\infty > 0$. Voor elke waarde van U en α kunnen we E_{bip} berekenen, en als deze energie lager blijkt te zijn dan $2E_0$ (de energie van twee polaronen oneindig ver van elkaar), dan is het bipolaron stabiel. Figuur 2.8 toont het bipolaron fase-diagram, dat aangeeft voor welke waarden van α en U het bipolaron stabiel is. Na het weghalen van het onfysische gebied blijft er nog maar een klein gebied over waar bipolaronvorming mogelijk is. Materialen met een hoge statische dielektrische constante ϵ_0 , zoals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ of SrTiO_3 , hebben $U \approx \sqrt{2}\alpha$ en komen dus het meest in aanmerking voor bipolaronvorming. Het grootste probleem



Figuur 2.8. Fasediagram voor de stabiliteit van het bipolaron, als functie van de interactiesterktes α (elektron-fonon interactie) en U (Coulomb interactie). Bipolaronvorming is mogelijk in het hele gebied onder de blauwe faselijn, maar omdat het gebied $U < \sqrt{2}\alpha$ onfysisch is blijft enkel een kleine spie voor $\alpha > 6.8$ over. Reproductie van een figuur uit [81].

is echter dat bipolaronvorming enkel mogelijk blijkt te zijn boven een bepaalde kritische waarde, $\alpha_c = 6.8$, wat een zeer hoge waarde is in de praktijk. Net als bij de Landau-Pekar methode stoten we ook weer op het probleem dat de continuïteitsaanname voor het polaron slechter wordt naarmate α groter wordt, wat een vrij beperkt gebied levert waar grote bipolaronen kunnen voorkomen.

De standaard type-I supergeleiders zijn allemaal supergeleiders vanwege Cooperpaarvorming, niet vanwege bipolaronen. Cooperpaarvorming is echter niet het onderwerp van deze thesis. Het hoofddoel van deze thesis is om het effect van fononanharmonieiteit in de Fröhlich Hamiltoniaan (2.1) te bestuderen. In de BCS theorie wordt de elektron-fonon interactie sowieso vervangen door een effectieve elektron-elektron interactie, en kunnen we het effect van fononanharmonieiteit niet eenvoudig bestuderen. Het effect van de extra termen binnen Eliashberg theorie zou een interessante piste zijn om verder te onderzoeken, maar dit is buiten het bestek van de thesis gevallen. Daarom zullen we ons in deze thesis enkel beperken tot het effect van anharmonieiteit op bipolaronvorming.

De anharmonische Hamiltoniaan

De resultaten van dit hoofdstuk werden gepubliceerd in:

M. Houtput and J. Tempere, “Beyond the Fröhlich Hamiltonian: Path-integral treatment of large polarons in anharmonic solids”, Phys. Rev. B **103**, 184306 (2021)

De Fröhlich Hamiltoniaan is de eenvoudigste Hamiltoniaan die grote polaronen in vaste stoffen beschrijft. In hoofdstuk 2 hebben we gezien dat zelfs deze eenvoudige Hamiltoniaan tot een heel rijk spectrum van effecten en resultaten leidt. Toch is het niet moeilijk om een algemenere Hamiltoniaan af te leiden die het effect van anharmoniciteit in rekening brengt. Als de roosterionen een roosterpotentiaal voelen die bijna parabolisch is, maar toch een kleine anharmoniciteit, dan kunnen we dit effect in rekening brengen met extra termen in de Hamiltoniaan (2.1). Bijvoorbeeld, als de roosterpotentiaal een derde orde en vierde orde anharmoniciteit bevat, dan wordt de fononhamiltoniaan¹:

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.1)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(3\text{-ph})} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{q}} \right) \quad (3.2)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{p}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{p}}^{(4\text{-ph})} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}-\mathbf{p}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{q}+\mathbf{p}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{p}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{p}} \right). \quad (3.3)$$

Termen van de vorm (3.2) en (3.3) worden dan 3-fonontermen en 4-fonontermen genoemd, respectievelijk. Om de Hamiltoniaan te kunnen gebruiken in de praktijk hebben we een uitdrukking voor de functies $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(3\text{-ph})}$ en $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{p}}^{(4\text{-ph})}$ nodig. In dit hoofdstuk zullen we een bruikbare vorm voor de derde orde termen afleiden, geldig voor grote polaronen in de continuümlimiet. De afleiding zal ook aanleiding geven tot extra elektron-fonon interactietermen, die we ook als “anharmonisch” zullen bestempelen. Hierbij zullen we een zo eenvoudig mogelijk model voor de anharmonische termen af te leiden, waarbij elk van deze termen beschreven wordt door één scalaire parameter, net zoals de Fröhlich interactieterm (2.4). De Hamiltoniaan die zo bekomen wordt, is in zekere zin het centrale resultaat van de thesis.

3-fonon anharmoniciteit zonder elektron-fonon koppeling is goed begrepen in de literatuur [91–93], en het bestuderen van deze anharmoniciteit op specifieke materiaaleigenschappen blijft tot op de dag van vandaag een actief onderzoeksdomein, zowel theoretisch [94–97]

¹We nemen hier voor de eenvoud aan dat er slechts één fonontak is, bijvoorbeeld de LO fonontak. In realistische materialen moeten we de fononoperatoren vervangen door $\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}$ en $\hat{b}_{\mathbf{k}, \lambda}^{\dagger}$, waarbij λ de fonontak aangeeft. Zie ook appendix A, waar deze aanname niet gemaakt wordt.

als experimenteel [98, 99]. De meeste behandelingen van de 3-fonontermen werken met ingewikkeldere modellen en berekenen de functie $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(3-\text{ph})}$ rechtstreeks via first principles (zie bv. [100, 101]). De anharmonische elektron-fonon koppeling is veel minder onderzocht in de literatuur. Een recente paper van Kumar [6] leidt een vorm voor de interactiesterkte met TO-fononen af, maar zijn model is gebaseerd op een fenomenologische aanname, en geldt niet voor LO-fononen. Kussow [4] vermeldt wel een afleiding van de anharmonische interactie met LO-fononen in de continuümlimiet, maar in deze afleiding worden een aantal onnodige aannames en fouten gemaakt². Daarom presenteren we hier een nieuwe afleiding, die sterk op de afleidingen van Fröhlich [2] en Kussow [4] gebaseerd zijn.

3.1 Afleiding van de Hamiltoniaan

We leiden de Hamiltoniaan af in een voorbeeldsysteem: een ionair, polariseerbaar rooster met twee ionen in de eenheidscel. Later zullen we er ook vanuit gaan dat het rooster kubische symmetrie heeft. De massa's van de twee ionen worden aangeduid met m_1 en m_2 . In het rooster bevinden zich N elektronen met bandmassa m_b en lading $-e$: de positie van elektron i wordt aangeduid met $\mathbf{r}_{\text{el},i}$. We zullen een vergelijking opstellen voor grote polaronen, waarbij de golffunctie van het elektron weinig verandert over één eenheidscel. Dit komt erop neer dat de relevante fonontoestanden ver verwijderd zijn van de rand van de eerste Brillouinzone, wat overeenkomt met de benadering $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$. Voor dit probleem kunnen we het rooster benaderen als een polariseerbaar continuüm. De afleiding volgt ruwweg de afleiding van Kussow [4], waarbij we aannames zullen motiveren vanuit de afleiding van Fröhlich [2].

Beschouw de twee ionen in de eenheidscel. De uitwijking van de atomen uit hun evenwichtspositie wordt genoteerd als \mathbf{u}_1 en \mathbf{u}_2 . De kinetische energie (per volume-eenheid) ten gevolge van deze verplaatsingen is gegeven door:

$$E_k = \frac{1}{V_0} \left(\frac{1}{2} m_1 \dot{\mathbf{u}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\mathbf{u}}_2^2 \right), \quad (3.4)$$

met V_0 het volume van de eenheidscel. Een transformatie naar massamiddelpuntscoördinaten geeft:

$$\begin{cases} \mathbf{u} &= \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1 \\ \mathbf{R} &= \frac{m_1 \mathbf{u}_1 + m_2 \mathbf{u}_2}{m_1 + m_2} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \mathbf{u}_1 &= \mathbf{R} - \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{u} \\ \mathbf{u}_2 &= \mathbf{R} + \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{u} \end{cases}. \quad (3.5)$$

Invullen van de transformatie levert voor de kinetische energie:

$$E_k = \frac{1}{V_0} \left(\frac{1}{2} (m_1 + m_2) \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dot{\mathbf{u}}^2 \right). \quad (3.6)$$

Kwantisatie van de fononcoördinaat \mathbf{R} zal aanleiding geven tot akoestische fononen, en kwantisatie van \mathbf{u} tot optische fononen. Verder worden de akoestische fononen verwaarloosd en wordt gewoon een statisch rooster met $\dot{\mathbf{R}} = 0$ beschouwd. Daarnaast wordt de vector \mathbf{u} herschaald naar een nieuwe vector \mathbf{w} :

$$\mathbf{w} := \sqrt{\frac{1}{V_0} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}} (\mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1). \quad (3.7)$$

²Bijvoorbeeld, de stelling van Green wordt verkeerd toegepast op vergelijking (40) in [4], wat een verkeerde uitdrukking voor de Hamiltoniaan geeft in termen van slecht gedefinieerde "inverse vectoren". Voor een volledige discussie verwijzen we naar [102].

Dan kan de kinetische energiedichtheid geschreven worden als:

$$E_k = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{w}}^2. \quad (3.8)$$

Dit is de kinetische energiedichtheid in één eenheidscel. We kunnen elk van de eenheidscellen aanduiden met een discrete plaatsvector \mathbf{r}_i , en voor elk van de eenheidscellen de relatieve verplaatsing van de twee atomen schrijven als $\mathbf{w}(\mathbf{r}_i)$. In de continuïmbenadering wordt het volume van de eenheidscel zeer klein ten opzichte van de omvang van de elektrongolffunctie, zodat de eenheidscellen kunnen aangeduid worden met een continue plaatsvector \mathbf{r} . De relatieve verplaatsing $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ wordt dan ook een continu vectorveld.

Naast de kinetische energie is er ook nog de interne energie van het rooster. Deze interne energie bevat niet alleen de energie ten gevolge van de interactie van de twee ionen in de eenheidscel (wat zal leiden tot fononen en fonon-fonon interactie), maar bevat ook een bijdrage van het elektrisch veld $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ ten gevolge van het vrije elektron en de polarisatie van het rooster. De interne energie per volume-eenheid is een functie van de relatieve verplaatsing $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ en het elektrisch verplaatsingsveld $\mathbf{D}(\mathbf{r})$: we noemen deze functie $U = U(\mathbf{w}, \mathbf{D})$. Deze functie voldoet aan [4, 103]:

$$dU = -\ddot{\mathbf{w}} \cdot d\mathbf{w} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}. \quad (3.9)$$

Hierbij is $\ddot{\mathbf{w}}$ evenredig met de kracht op de ionen. De specifieke vorm van $U(\mathbf{w}, \mathbf{D})$ is onbekend, maar we weten wel dat $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ en $\mathbf{D} = \mathbf{0}$ overeenkomt met de evenwichtspositie, en dat \mathbf{w} en \mathbf{D} relatief klein zijn. Dit maakt het mogelijk om U te expanderen in machten van \mathbf{w} en \mathbf{D} . De eerste niet-triviale orde is een expansie tot op tweede orde: dit is de harmonische benadering die Fröhlich beschouwt. In deze thesis gaan we nog een stap verder en wordt tot op derde orde geëxpandeerd³:

$$\begin{aligned} U(\mathbf{w}, \mathbf{D}) \approx & \frac{1}{2} \gamma_{ij}^{(0)} w_i w_j + \gamma_{ij}^{(1)} w_i D_j + \frac{1}{2} \gamma_{ij}^{(2)} D_i D_j \\ & + \frac{1}{6} A_{ijl}^{(0)} w_i w_j w_l + \frac{1}{2} A_{ijl}^{(1)} w_i w_j D_l + \frac{1}{2} A_{ijl}^{(2)} w_i D_j D_l + \frac{1}{6} A_{ijl}^{(3)} D_i D_j D_l. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Hierbij zijn de indices i, j en l cartesische indices die de waarden $\{x, y, z\}$ kunnen aannemen. De expansiecoëfficiënten $\gamma_{ij}^{(n)}$ en $A_{ijl}^{(n)}$ in deze uitdrukking zijn tensoriële materiaalparameters. Vanaf hier wordt verondersteld dat deze materiaalparameters gekende constanten zijn. In de praktijk kunnen deze constantes berekend worden als afgeleides van de interactie-energie:

$$\gamma_{ij}^{(0)} := \frac{\partial^2 U}{\partial w_i \partial w_j}, \quad \gamma_{ij}^{(1)} := \frac{\partial^2 U}{\partial w_i \partial D_j}, \quad \gamma_{ij}^{(2)} := \frac{\partial^2 U}{\partial D_i \partial D_j}, \quad (3.11)$$

$$A_{ijl}^{(0)} := \frac{\partial^3 U}{\partial w_i \partial w_j \partial w_l}, \quad A_{ijl}^{(1)} := \frac{\partial^3 U}{\partial w_i \partial w_j \partial D_l}, \quad A_{ijl}^{(2)} := \frac{\partial^3 U}{\partial w_i \partial D_j \partial D_l}, \quad A_{ijl}^{(3)} := \frac{\partial^3 U}{\partial D_i \partial D_j \partial D_l}. \quad (3.12)$$

waarbij al deze afgeleides worden geëvalueerd bij $\mathbf{w} = \mathbf{D} = \mathbf{0}$. Aangezien de interactie-energie U kan berekend worden met standaard ab-initio methodes, kunnen deze materiaalconstanten in principe berekend worden voor eender welk materiaal.

³Voor de rest van de thesis schrijven we al onze indices onderaan, aangezien onze tensoren geen relativistische betekenis hebben, maar nemen we wel de Einstein-sommatieconventie aan.

De totale energie van het systeem is nu de kinetische energie van de elektronen, plus de kinetische energie van het rooster, plus de interne energie van het rooster:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{\text{el},i}^2}{2m_b} + \int_V \left(\frac{1}{2} [\dot{\mathbf{w}}(\mathbf{r})]^2 + U(\mathbf{w}(\mathbf{r}), \mathbf{D}(\mathbf{r})) \right) d^3\mathbf{r}. \quad (3.13)$$

Om de afleiding verder te zetten zijn uitdrukkingen nodig voor $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ en $\mathbf{D}(\mathbf{r})$. Deze uitdrukkingen invullen in (3.13) levert de klassieke Hamiltoniaan: vanaf daar kan de kwantummechanische Hamiltoniaan gevonden worden via een standaard kwantisatieprocedure. Voor beiden zal het gemakkelijker blijken om uitdrukkingen in de Fourier-ruimte te vinden. In deze thesis gebruiken we de volgende conventie voor de Fourier-transformatie:

$$\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{w}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{D}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.14)$$

$$\mathbf{w}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \mathbf{w}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad \mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int_V \mathbf{D}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (3.15)$$

met $\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}$. In de volgende twee subsecties worden uitdrukkingen voor $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ en $\mathbf{w}(\mathbf{k})$ afgeleid.

3.1.1 Uitdrukking voor $\mathbf{D}(\mathbf{r})$

Het elektrisch verplaatsingsveld $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ heeft twee componenten: een longitudinale component $\mathbf{D}_l(\mathbf{r})$ ten gevolge van de elektronen, en een transversale component $\mathbf{D}_t(\mathbf{r})$ ten gevolge van de relatieve verplaatsing $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ van het rooster. De longitudinale component is gemakkelijk te vinden uit de wet van Gauss:

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \rho_{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\text{el},i}). \quad (3.16)$$

Een Fourier-transformatie aan beide kanten levert:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{-ie}{\sqrt{V}} \rho_{\mathbf{k}}, \quad (3.17)$$

waarbij de dichtheidsoperator van de elektronen hebben gedefiniëerd als volgt gedefiniëerd is:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\text{el},i}}. \quad (3.18)$$

Voorlopig is $\rho_{\mathbf{k}}$ een klassieke grootheid, maar we kunnen hier eenvoudig een operator van maken door $\mathbf{r}_{\text{el},i}$ te verheffen tot een operator.

Vergelijking (3.17) kan enkel voldaan zijn als de longitudinale component van het elektrisch verplaatsingsveld gelijk is aan:

$$\mathbf{D}_l(\mathbf{k}) = \frac{-ie}{\sqrt{V}} \frac{\mathbf{n}^{\mathbf{k}}}{|\mathbf{k}|} \rho_{\mathbf{k}}. \quad (3.19)$$

Hierbij staat het symbool $\mathbf{n}^{\mathbf{k}}$ voor de eenheidsvector in de richting van \mathbf{k} :

$$\mathbf{n}^{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \quad (3.20)$$

We zullen deze notatie nog vaak in onze resultaten blijven gebruiken.

Om de transversale component te vinden, kan de derde wet van Maxwell gebruikt worden. Aangezien we magnetische effecten in deze thesis verwaarlozen, zegt deze vergelijking dat het elektrisch veld geen transversale component heeft: $\mathbf{E}_t(\mathbf{r}) = 0$. Het elektrisch veld kan berekend worden uit vergelijking (3.9):

$$E_i(\mathbf{r}) = \frac{\partial U}{\partial D_i} \approx \gamma_{ji}^{(1)} w_j(\mathbf{r}) + \gamma_{ij}^{(2)} D_j(\mathbf{r}) + O(\mathbf{w}^2, \mathbf{D}^2). \quad (3.21)$$

We houden hier enkel de lineaire bijdrages in \mathbf{w} en \mathbf{D} bij; we komen later nog op deze benadering terug. Binnen de lineaire benadering geldt deze vergelijking ook in de Fourier-ruimte:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) \approx \gamma_1^{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{w}(\mathbf{k}) + \gamma_2 \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}). \quad (3.22)$$

Hierbij hebben we de vergelijking in matrixnotatie geschreven, en zijn γ_1 en γ_2 de matrices met componenten $\gamma_{ij}^{(1)}$ en $\gamma_{ij}^{(2)}$, respectievelijk.

Het is mogelijk om \mathbf{D}_t te berekenen uit vergelijking (3.22) en de voorwaarde dat het elektrisch veld longitudinaal is. Deze voorwaarde kan geschreven worden als:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = E_l(\mathbf{k})\mathbf{n}^{\mathbf{k}}. \quad (3.23)$$

We vermenigvuldigen nu vergelijking (3.22) links met $\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1}$, en vullen dan vergelijking (3.23) in. Dit geeft, na wat uitwerking, een bruikbare uitdrukking voor het elektrisch veld:

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}) = \frac{\mathbf{n}^{\mathbf{k}}}{\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{k}}} \left[\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1} \cdot \gamma_1^{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{w}(\mathbf{k}) + \mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{D}_l(\mathbf{k}) \right]. \quad (3.24)$$

Als deze vergelijking nu ingevuld wordt in (3.22), dan kunnen we deze vergelijking oplossen naar $\mathbf{D}(\mathbf{k})$. Het resultaat is een bruikbare uitdrukking voor het elektrisch verplaatsingsveld:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \frac{\gamma_2^{-1}}{\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{k}}} \cdot \mathbf{D}_l(\mathbf{k}) - \left[\gamma_2^{-1} - \frac{(\gamma_2^{-1} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{k}}) \otimes (\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1})}{\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{k}}} \right] \cdot \gamma_1^{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{w}(\mathbf{k}) + O(\mathbf{D}_l^2, \mathbf{w}^2). \quad (3.25)$$

De reden waarom deze uitdrukking nuttig is, is omdat het rechterlid enkel gekende groot-heden bevat. γ_1 en γ_2 zijn gewoon materiaalparameters, en voor $\mathbf{D}_l(\mathbf{k})$ hebben we al een uitdrukking, namelijk (3.19). De enige onbekende is $\mathbf{w}(\mathbf{k})$, waar zodadelijk een uitdrukking voor zal worden gevonden. Merk tenslotte nog op dat de term met $\mathbf{w}(\mathbf{k})$ inderdaad een transversale term is, want als deze term links vermenigvuldigd wordt met $\mathbf{n}^{\mathbf{k}}$ wordt deze 0.

Een opmerking die we nog kunnen maken is dat deze uitdrukking eigenlijk maar geldig is tot op orde $O(\mathbf{D}_l^2, \mathbf{w}^2)$, aangezien in vergelijking (3.22) de derde orde termen in de interne energie (3.10) werd verwaarloosd. In sectie 3.1.4 wordt aangetoond dat exact dezelfde Hamiltoniaan verkregen wordt als we deze extra termen in rekening zouden brengen. Daarom zullen we verderwerken met (3.25).

3.1.2 Symmetrievoorwaarden

Vooraleer we een uitdrukking voor $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ proberen af te leiden, zullen we eerst aannemen dat we met een kubisch kristal te maken hebben. Voor een kubisch kristal kan de uitdrukking voor $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ namelijk sterk vereenvoudigd worden. Het is echter niet onmiddellijk duidelijk hoe de kristalsymmetrie in rekening kan gebracht worden in de interactie-energie (3.10). We kunnen wel vermoeden dat de tweede orde tensoren diagonaal zullen zijn:

$$\gamma_{ij}^{(n)} = \gamma_n \delta_{ij}, \quad (3.26)$$

maar hoe de derde orde tensoren er juist uitzien, moet op een andere manier gevonden worden.

De materiaaltensoren worden afgeleid uit de interne energie $U(\mathbf{w}, \mathbf{D})$ via vergelijking (3.10), dus onze redenering zal ook hier beginnen. Deze interne energie is afgeleid voor één eenheidscel, die klein genoeg is om te veronderstellen dat \mathbf{D} constant is over deze eenheidscel. Per eenheidscel kunnen we dan één constante vector \mathbf{w} en één constante vector \mathbf{D} beschouwen, die samen de interne energie bepalen.

Nu willen we een rotatie of rotatie-inversie R op de vectoren \mathbf{w} en \mathbf{D} uitvoeren zodanig dat de interne energie gelijk blijft. We zullen aantonen dat als \mathcal{G} de puntgroep van het kristal voorstelt, dat er dan geldt dat:

$$U(\mathbf{w}, \mathbf{D}) = U(R\mathbf{w}, R\mathbf{D}) \Leftrightarrow R \in \mathcal{G}. \quad (3.27)$$

Het argument is relatief eenvoudig, en wordt uitgebeeld met behulp van figuur 3.1. Beschouw een eenheidscel met twee vectoren \mathbf{w} en \mathbf{D} , en een interne energie $U(\mathbf{w}, \mathbf{D})$. Roteren we \mathbf{w} en \mathbf{D} met een operator R , dan krijgen we een tweede eenheidscel met interne energie $U(R\mathbf{w}, R\mathbf{D})$. Wanneer R een roostersymmetrie is, zoals de rotatie over 90° in figuur 3.1, kunnen we door een fysische rotatie R^{-1} uit te voeren terug de originele eenheidscel uitkomen. De twee eenheidscellen zijn equivalent en hebben dus dezelfde interne energie, zodat $U(\mathbf{w}, \mathbf{D}) = U(R\mathbf{w}, R\mathbf{D})$.

Als R geen roostersymmetrie is, zoals de rotatie over 45° in figuur 3.1, geeft de fysische rotatie niet terug dezelfde eenheidscel, wat het argument ongeldig maakt. Verder hoeft enkel de puntgroep van het kristal beschouwd te worden, omdat verschuivingstransformaties verwaarloosbaar worden in de continuümlimiet waar het volume van de eenheidscel naar 0 gaat.

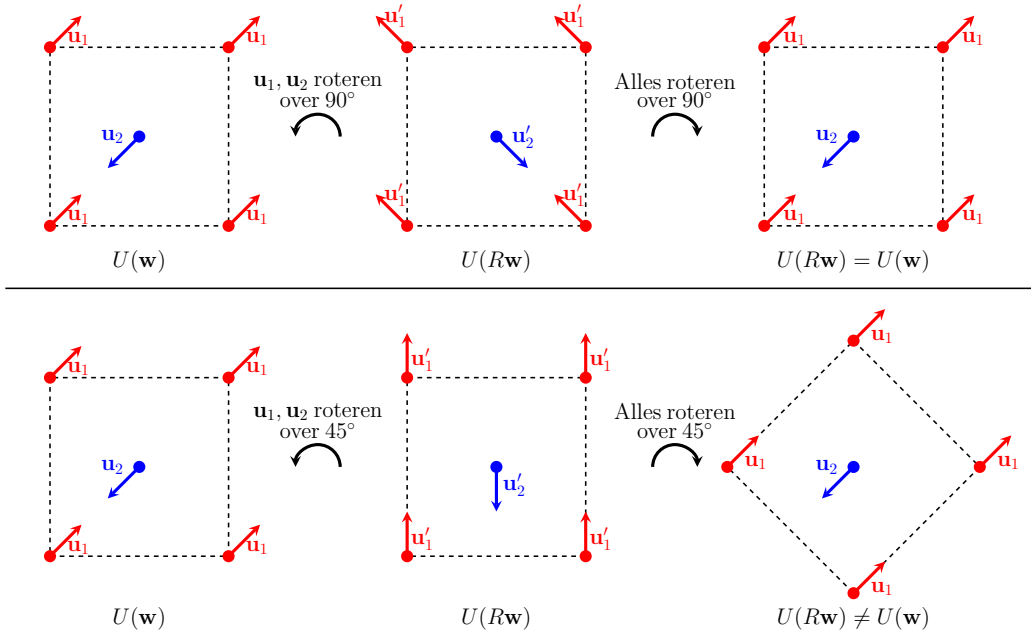
Neem nu een kristal met een puntgroep \mathcal{G} . Als we de interactie-energie (3.10) voorstellen, dan moeten de tensoren $\gamma_{ij}^{(n)}$ en $A_{ijl}^{(n)}$ zo gekozen worden dat aan de voorwaarde (3.27) voldaan is. Concreet komt dit erop neer dat de tensoren invariant moeten zijn onder alle symmetrieën van het rooster:

$$\forall R \in \mathcal{G} :$$

$$\gamma_{ij}^{(n)} = R_{ia} R_{jb} \gamma_{ab}^{(n)}, \quad (3.28)$$

$$A_{ijl}^{(n)} = R_{ia} R_{jb} R_{lc} A_{abc}^{(n)}. \quad (3.29)$$

Het is niet moeilijk om te zien dat wanneer één van de tensoren invariant is onder twee verschillende rotaties R_1 en R_2 , dat deze tensor dan ook invariant is onder de nieuwe transformatie $R_1 \cdot R_2$.



Figuur 3.1. Een schematische voorstelling van het bewijs van vergelijking (3.27), zoals uitgelegd in de tekst. De vierkanten stellen een eenheidscel met twee verschillende atomen (rood en blauw) voor. De cirkels stellen de evenwichtsposities van de atomen voor; de pijlen stellen de relatieve uitwijkingen \mathbf{u}_1 en \mathbf{u}_2 voor.

We zullen nu deze voorwaarden expliciet uitwerken voor twee belangrijke gevallen. Het eerste geval is alle kristallen met een inversiecentrum. De inversie-operator heeft als componenten $R_{ij} = -\delta_{ij}$. Vullen we deze operator in in vergelijking (3.28), dan komen er geen extra voorwaarden op de tweede orde tensoren. Echter, via (3.29) komen er expliciet de voorwaarden:

$$A_{ijk}^{(n)} = 0. \quad (3.30)$$

Met andere woorden, **in alle materialen met een inversiecentrum heeft de interne energie geen derde orde correcties**. Dit betekent dat in deze materialen de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82) gelijk is aan de Fröhlich Hamiltoniaan. Dit is een zeer belangrijke opmerking: als men anharmonicitet in deze materialen willen onderzoeken, dan moet men ten minste de expansie van de interne energie U tot op vierde orde in \mathbf{w} en \mathbf{D} maken. We komen hier nog op terug in appendix A.

Om naar het geval van kubische symmetrie te kijken, beginnen we bij de eenvoudigste kubische puntgroep: de symmetriegroep van een tetraëder (die in Hermann-Mauguin notatie wordt geschreven als 23 [10]). Deze groep heeft in totaal 12 elementen, maar wordt gegenereerd door slechts twee elementen. Een mogelijke keuze voor de generatoren is dan:

$$R_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad R_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Naast deze generatoren kunnen we nog twee andere elementen uit de groep maken:

$$R_3 = R_1 \cdot R_2 \cdot R_1^2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad R_4 = R_1^2 \cdot R_2 \cdot R_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.32)$$

We zoeken nu een vorm voor een tensor met twee indices (bv. γ_{ij}) die invariant is onder al deze elementen. Met de rotaties R_2 , R_3 en R_4 kan aangetoond worden dat de off-diagonaalelementen nul zijn: we moeten telkens een rotatie kiezen die één minteken introduceert.

$$\gamma_{xy} \stackrel{R_2}{=} -\gamma_{xy} \Leftrightarrow \gamma_{xy} = 0, \quad (3.33)$$

$$\gamma_{yz} \stackrel{R_4}{=} -\gamma_{yz} \Leftrightarrow \gamma_{yz} = 0, \quad (3.34)$$

$$\gamma_{zx} \stackrel{R_2}{=} -\gamma_{zx} \Leftrightarrow \gamma_{zx} = 0, \quad (3.35)$$

$$\gamma_{yx} \stackrel{R_2}{=} -\gamma_{yx} \Leftrightarrow \gamma_{yx} = 0, \quad (3.36)$$

$$\gamma_{zy} \stackrel{R_4}{=} -\gamma_{zy} \Leftrightarrow \gamma_{zy} = 0, \quad (3.37)$$

$$\gamma_{xz} \stackrel{R_2}{=} -\gamma_{xz} \Leftrightarrow \gamma_{xz} = 0. \quad (3.38)$$

Daarnaast kunnen de indices x , y en z gepermuteed worden met R_1 :

$$\gamma_{xx} \stackrel{R_1}{=} \gamma_{zz} \stackrel{R_4}{=} \gamma_{yy}. \quad (3.39)$$

Combinatie van al deze voorwaarden leidt dan inderdaad tot $\gamma_{ij} = \gamma \delta_{ij}$. Er moet dus gelden dat:

$$\gamma_{ij}^{(n)} = \gamma_n \delta_{ij}. \quad (3.40)$$

zoals we eerder verondersteld hadden. Aangezien $\gamma_{ij}^{(n)}$ invariant is onder de twee generatoren R_1 en R_2 , en omdat alle rotaties in \mathcal{G} kunnen geschreven worden als producten van deze generatoren, is $\gamma_{ij}^{(n)}$ noodzakelijk invariant onder alle rotaties in \mathcal{G} .

We kunnen een gelijkaardige analyse gebruiken om een specifieke vorm voor een anharmonische tensor A_{ijl} met drie indices te vinden. Deze keer komt er echter vrij snel dat de diagonaalelementen allemaal nul zijn:

$$A_{xxx} \stackrel{R_4}{=} -A_{xxx} \Leftrightarrow A_{xxx} = 0, \quad (3.41)$$

$$A_{yyy} \stackrel{R_2}{=} -A_{yyy} \Leftrightarrow A_{yyy} = 0, \quad (3.42)$$

$$A_{zzz} \stackrel{R_2}{=} -A_{zzz} \Leftrightarrow A_{zzz} = 0, \quad (3.43)$$

Ook in het geval wanneer twee indices aan elkaar gelijk zijn, is de desbetreffende component 0: we kunnen roteren met de matrix R_1 , R_2 of R_3 die de waarde van de dubbele index gelijk houdt om één minteken te introduceren.

$$A_{xxy} \stackrel{R_2}{=} -A_{xxy} \Leftrightarrow A_{xxy} = 0, \quad (3.44)$$

$$A_{xxz} \stackrel{R_2}{=} -A_{xxz} \Leftrightarrow A_{xxz} = 0, \quad (3.45)$$

$$A_{yyx} \stackrel{R_3}{=} -A_{yyx} \Leftrightarrow A_{yyx} = 0, \quad (3.46)$$

$$\vdots \quad (3.47)$$

en analoog voor coëfficiënten van de vorm A_{xyx} of A_{yxx} . Dit laat enkel de coëfficiënten over waarbij alle drie de indices een verschillende waarde hebben. Om deze coëfficiënten aan elkaar te linken, kan de rotatie R_4 gebruikt worden:

$$A_{xyz} \stackrel{R_1}{=} A_{zxy} \stackrel{R_1}{=} A_{yzx}, \quad (3.48)$$

$$A_{xzy} \stackrel{R_1}{=} A_{yxz} \stackrel{R_1}{=} A_{zyx}. \quad (3.49)$$

Er blijven dus nog maar twee onafhankelijke componenten over. Met het Levi-Civita symbool ε_{ijk} kunnen de anharmonische tensoren nog in een compacte vorm geschreven worden, die aan al de bovenstaande voorwaarden voldoet:

$$A_{ijl} = \frac{A_{xyz} + A_{yxz}}{2} |\varepsilon_{ijl}| + \frac{A_{xyz} - A_{yxz}}{2} \varepsilon_{ijl}. \quad (3.50)$$

Er kan vrij snel aangetoond worden dat deze vorm van de tensoren aan de voorwaarde (3.29) voldoet voor de twee generatoren R_1 en R_2 , en dus voor alle elementen van de puntgroep 23. De anharmonische tensoren hebben echter nog een vorm van symmetrie ingebouwd: ofwel symmetrie in de eerste twee indices, ofwel symmetrie in de laatste twee indices, ofwel allebei. Dit kan gezien worden uit de uitdrukkingen (3.11)-(3.12). Dit betekent dat de term evenredig met de Levi-Civita tensor wegvalt, zodat er komt dat:

$$A_{ijk}^{(n)} := A_n |\varepsilon_{ijk}|, \quad (3.51)$$

Deze vorm is slechts afhankelijk van één parameter, wat een zeer sterke vereenvoudiging van het aantal benodigde coëfficiënten is. Daarenboven zijn de tensoren volledig symmetrisch, terwijl we dit nooit expliciet hebben geëist. Merk op dat (3.51) een nodige voorwaarde is voor kubische puntgroepen, maar dat we altijd $A_n = 0$ kunnen hebben wanneer de symmetrie van het kristal te hoog is.

Er zijn nog vier andere kubische puntgroepen: $m\bar{3}$, 432 , $\bar{4}3m$ en $m\bar{3}m$. De puntgroepen $m\bar{3}$ en $m\bar{3}m$ bevatten een inversiecentrum, zodat we voor deze puntgroepen kunnen zeggen dat $A_n = 0$. De andere twee puntgroepen kunnen gevonden worden uit 23 door een symmetrie-element toe te voegen:

- De puntgroep 432 wordt verkregen uit 23 door toevoeging van een rotatie over 90° rond de z -as. Dit element wordt gegeven door:

$$R = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3.52)$$

Met deze rotatie vinden we vrij snel dat:

$$A_{xyz} = -A_{yxz}, \quad (3.53)$$

zodat we ook voor deze puntgroep vinden dat alle anharmonische tensoren nul zijn.

- De puntgroep $\bar{4}3m$ wordt verkregen door toevoeging van een rotatie-inversie over 90° rond de z -as:

$$R = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.54)$$

Met deze rotatie-inversie komen we tot het volgende resultaat:

$$A_{xyz} = A_{yxz}. \quad (3.55)$$

Voor deze puntgroep komen we dus ook uit op de vorm (3.51).

Samengevat kunnen we dus voor alle kubische puntgroepen de vorm (3.51) aannemen. Wanneer het kristal onder beschouwing echter behoort tot de puntgroep $m\bar{3}, 432$, of $m\bar{3}m$, dan kunnen we onmiddellijk schrijven dat

$$A_n = 0, \quad (3.56)$$

en moet een vierde orde expansie van de interne energie gemaakt worden om de anharmoniciteit te bestuderen.

3.1.3 Uitdrukking voor $\mathbf{w}(\mathbf{r})$

Om een uitdrukking te vinden voor $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ merken we op dat $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ gelinkt moet zijn met de optische fononen van het materiaal. We zullen dus de link onderzoeken tussen $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ en de fononeigenschappen van het materiaal.

De klassieke Hamiltoniaan (3.13) kan geschreven worden in de Fourier-ruimte, door vergelijkingen (3.14)-(3.15) in te vullen. Samen met de vorm (3.10) voor de interactie-energie levert dit:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{\text{el},i}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \dot{w}_i(-\mathbf{k}) \dot{w}_i(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \gamma_{ij}^{(0)} w_i(-\mathbf{k}) w_j(\mathbf{k}) + \gamma_{ij}^{(1)} w_i(-\mathbf{k}) D_j(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \gamma_{ij}^{(2)} D_i(-\mathbf{k}) D_j(\mathbf{k}) \right] + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left[\frac{1}{6} A_{abc}^{(0)} w_a(-\mathbf{k}) w_b(\mathbf{k} - \mathbf{q}) w_c(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} A_{abc}^{(1)} w_a(-\mathbf{k}) w_b(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D_c(\mathbf{q}) + \frac{1}{2} A_{abc}^{(2)} w_a(-\mathbf{k}) D_b(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D_c(\mathbf{q}) + \frac{1}{6} A_{abc}^{(3)} D_a(-\mathbf{k}) D_b(\mathbf{k} - \mathbf{q}) D_c(\mathbf{q}) \right]. \quad (3.57)$$

Om de fononeigenschappen van het materiaal te vinden, kunnen we ervan uitgaan dat er geen vrije elektronen in het materiaal zijn (dus $N = 0$). In dat geval is $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ gegeven door de uitdrukking (3.25) uit de vorige sectie, maar dan met $\mathbf{D}_l(\mathbf{k}) = \mathbf{0}$. Een rechtstreekse berekening levert dan een Hamiltoniaan die enkel van $\mathbf{w}(\mathbf{k})$ afhangt:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{1}{2} \dot{w}_i(-\mathbf{k}) \dot{w}_i(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \mathcal{D}_{ij}(\mathbf{n}^{\mathbf{k}}) w_i(-\mathbf{k}) w_j(\mathbf{k}) \right] + O(\mathbf{w}^3), \quad (3.58)$$

waarbij $\mathcal{D}_{ij}(\mathbf{n}^{\mathbf{k}})$ de componenten van de volgende matrix zijn:

$$\mathcal{D}(\mathbf{n}^{\mathbf{k}}) = \gamma_0 - \gamma_1 \cdot \left[\gamma_2^{-1} - \frac{(\gamma_2^{-1} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{k}}) \otimes (\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1})}{\mathbf{n}^{\mathbf{k}} \cdot \gamma_2^{-1} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{k}}} \right] \cdot \gamma_1^T. \quad (3.59)$$

De matrix \mathcal{D}_{ij} is een vereenvoudigde vorm van de dynamische matrix, die in *ab initio* berekeningen gebruikt wordt om de fononfrequenties te berekenen [104, 105]. Specifiek is dit het stuk dat gerelateerd is aan de optische fononen, in de limiet $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$. Het interessante aan de dynamische matrix is dat de eigenwaarden van deze matrix gelijk zijn aan $\omega_{\mathbf{k},\lambda}^2$, de kwadraten van de fononfrequenties van de verschillende fonontakken. De eigenvectoren zijn de polarisatievectoren $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}$ van de fononen. In wat volgt veronderstellen

we dat deze eigenwaarden en eigenvectoren gekend zijn, en schrijven we deze eigenwaarden en eigenvectoren als:

$$\omega_{\mathbf{k},1} \text{ en } \mathbf{e}_{\mathbf{k},1}, \quad (3.60)$$

$$\omega_{\mathbf{k},2} \text{ en } \mathbf{e}_{\mathbf{k},2}, \quad (3.61)$$

$$\omega_{\mathbf{k},3} \text{ en } \mathbf{e}_{\mathbf{k},3}. \quad (3.62)$$

We duiden de fonontakken aan met de index λ , die in dit geval dus loopt van 1 tot 3. Rekening houdend met het feit dat $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}$ orthonormale eigenvectoren van de dynamische matrix zijn, kunnen we nu de volgende vorm voor $\mathbf{w}(\mathbf{k})$ voorstellen naar analogie met Fröhlich [2]:

$$\mathbf{w}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k},\lambda}}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k},\lambda} \right) \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}, \quad (3.63)$$

$$\dot{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) = \sum_{\lambda} i\omega_{\mathbf{k},\lambda} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k},\lambda}}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger} - \hat{b}_{-\mathbf{k},\lambda} \right) \mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}. \quad (3.64)$$

Voorlopig was de afleiding klassiek, en in dat geval zijn $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}$ en $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}$ gewoon functies van \mathbf{k} . Het fononveld moet echter nog gekwantiseerd worden. Uit de Hamiltoniaan (3.13) kan aangetoond worden dat $\dot{\mathbf{w}}(\mathbf{r})$ de canonische impuls van het veld $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ is. We moeten dus de volgende commutatieregel opleggen:

$$[w_i(\mathbf{r}), \dot{w}_j(\mathbf{r}')] = i\hbar \delta_{ij} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.65)$$

Via een combinatie van vergelijkingen (3.14), (3.63), en (3.64), en na een rechtstreekse berekening, volgt dat deze commutatieregel enkel geldt als $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}$ en $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}$ aan de bosonische commutatieregels voldoen:

$$[\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}, \hat{b}_{\mathbf{k}',\lambda'}^{\dagger}] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'}, \quad (3.66)$$

$$[\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}, \hat{b}_{\mathbf{k}',\lambda'}] = 0, \quad (3.67)$$

$$[\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}, \hat{b}_{\mathbf{k}',\lambda'}^{\dagger}] = 0. \quad (3.68)$$

De operatoren $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^{\dagger}$ en $\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}$ kunnen dus respectievelijk geïnterpreteerd worden als de creatie- en annihilatie-operatoren van een fonon met impuls \mathbf{k} in tak λ . Uitdrukkingen (3.63)-(3.64) zijn dus de nuttige uitdrukkingen die we zoeken: deze laten ons toe om de Hamiltoniaan uit te drukken in termen van fonon-operatoren.

Als we aannemen dat het rooster kubische symmetrie heeft, kunnen we een zeer duidelijke interpretatie aan de polarisatievectoren geven. In dat geval kunnen we namelijk aannemen dat de matrices γ_0 , γ_1 en γ_2 diagonaal zijn (zie sectie 3.1.2):

$$\gamma_{ij}^{(n)} = \gamma_n \delta_{ij}. \quad (3.69)$$

Dan komt er voor de dynamische matrix:

$$\mathcal{D}_{ij}(\mathbf{n}^{\mathbf{k}}) = \left(\gamma_0 - \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2} \right) \delta_{ij} + \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2} n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}}. \quad (3.70)$$

Het is nu gemakkelijk om te verifiëren dat één van de eigenvectoren van deze matrix $\mathbf{n}^{\mathbf{k}}$ is, en dat de andere twee eigenvectoren eender welke twee vectoren zijn die loodrecht op

$\mathbf{n}^{\mathbf{k}}$ staan. De eerste mode is dus de *longitudinale optische* mode, en de frequentie die hierbij hoort is:

$$\omega_{\mathbf{k},1} := \omega_0 = \sqrt{\gamma_0}. \quad (3.71)$$

De tweede andere modes zijn de *transversale optische* modes. Beiden hebben dezelfde frequentie:

$$\omega_{\mathbf{k},2} = \omega_{\mathbf{k},3} := \omega_{TO} = \sqrt{\gamma_0 - \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2}}. \quad (3.72)$$

Voor het grootste deel van deze thesis zullen we ons enkel beperken tot de LO-fonontak. Dit is een benadering die Fröhlich maakt [2] omdat in kubische kristallen de TO-fonontak nooit kan koppelen met het longitudinale veld van de elektronen. Alternatief zouden we kunnen zeggen dat het polarisatieveld $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ longitudinaal moet zijn, omdat het elektrisch verplaatsingsveld van de elektronen longitudinaal is en de polarisatie door dit veld wordt opgewekt. In elk geval blijft het resultaat van de benadering hetzelfde, namelijk dat we maar één tak moeten meenemen in uitdrukkingen (3.63)-(3.64). De polarisatievector van de longitudinale tak wordt in dit geval:

$$\mathbf{e}_{\mathbf{k},1} = -i\mathbf{n}^{\mathbf{k}}. \quad (3.73)$$

De factor $-i$ zorgt ervoor dat $\mathbf{e}_{\mathbf{k},1}^* = \mathbf{e}_{-\mathbf{k},1}$, wat moet gelden omdat voor de dynamische matrix ook geldt dat $\mathcal{D}^*(\mathbf{k}) = \mathcal{D}(-\mathbf{k})$. Er komt dan uiteindelijk de volgende uitdrukkingen voor het verplaatsingsveld $\mathbf{w}(\mathbf{r})$, enkel ten gevolge van LO fononen:

$$\mathbf{w}(\mathbf{k}) = -i\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_0}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \mathbf{n}^{\mathbf{k}}, \quad (3.74)$$

$$\dot{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\hbar\omega_0}{2}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger - \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \mathbf{n}^{\mathbf{k}}. \quad (3.75)$$

Hierbij slaan $\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger$ en $\hat{b}_{\mathbf{k}}$ op de creatie- en annihilatieoperatoren van LO fononen, respectievelijk. Het zijn deze uitdrukkingen die we zullen gebruiken om de Hamiltoniaan af te leiden. Merk op dat de keuze (3.73) niet uniek is: de keuze die in deze thesis wordt gemaakt komt overeen met de Born-Huang conventie [106], die ook in het handboek van Mahan [43] wordt gebruikt. In sommige baanbrekende papers [2, 63] wordt de Leibfried conventie gebruikt [107], waarin de fononcoördinaat evenredig is met $\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger - \hat{b}_{-\mathbf{k}}$. Beide conventies geven uiteindelijk dezelfde fysische resultaten, maar de Born-Huang conventie heeft het voordeel dat de Fröhlich interactiesterkte reëel zal zijn, terwijl alle anharmonische interactiesterktes zuiver imaginair zullen zijn. Voor meer informatie verwijzen we naar [108].

3.1.4 De volledige Hamiltoniaan

In de uitdrukking (3.57) voor de klassieke Hamiltoniaan komen enkel de drie onbekende functies $\mathbf{D}(\mathbf{k})$, $\mathbf{w}(\mathbf{k})$, en $\dot{\mathbf{w}}(\mathbf{k})$ voor. Deze onbekende functies kunnen geëlimineerd worden door de resultaten (3.19), (3.25), (3.74), (3.75) van de vorige subsecties in te vullen. Verder nemen we een kubisch kristal aan, zodat we de vormen (3.40) en (3.51) voor de tensoren kunnen aannemen.

Merk op dat vergelijking (3.25) voor het elektrisch verplaatsingsveld $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ voor het specifieke geval van een kubisch kristal ($\gamma_{ij}^{(n)} = \delta_{ij}$) en longitudinale fononen ($\mathbf{w}(\mathbf{k}) \sim \mathbf{n}^{\mathbf{k}}$)

reduceert tot:

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}_l(\mathbf{k}) = \frac{-ie \mathbf{n}^{\mathbf{k}}}{\sqrt{V} |\mathbf{k}|} \rho_{\mathbf{k}} \quad (3.76)$$

Het elektrisch verplaatsingsveld heeft dus geen transversale component. Dit kan verklaard worden door op te merken dat de elektronen en de LO fononen enkel longitudinale bijdragen kunnen leveren aan $\mathbf{D}(\mathbf{k})$, en de longitudinale en transversale componenten volledig ontkoppeld zijn in een kubisch rooster. Uitdrukking (3.76) kan dus gebruikt worden in plaats van (3.25) in de afleiding van de Hamiltoniaan.

Invullen van uitdrukkingen (3.19), (3.25), (3.74), (3.75) in de klassieke Hamiltoniaan (3.57) levert na een rechtstreekse berekening:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_{el,i}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(C)} : \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} : \quad (3.77)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \quad (3.78)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(0)} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}} \right) \quad (3.79)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}} \right) \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (3.80)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(2)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) : \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} : \quad (3.81)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(3)} : \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} : \quad (3.82)$$

waarbij de volgende functies werden ingevoerd:

$$\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0, \quad (3.83)$$

$$V_{\mathbf{k}}^{(C)} = \frac{e^2 \gamma_2}{V} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2}, \quad (3.84)$$

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = \sqrt{\frac{\hbar e^2}{2V \sqrt{\gamma_0}}} \gamma_1 \frac{1}{|\mathbf{k}|}, \quad (3.85)$$

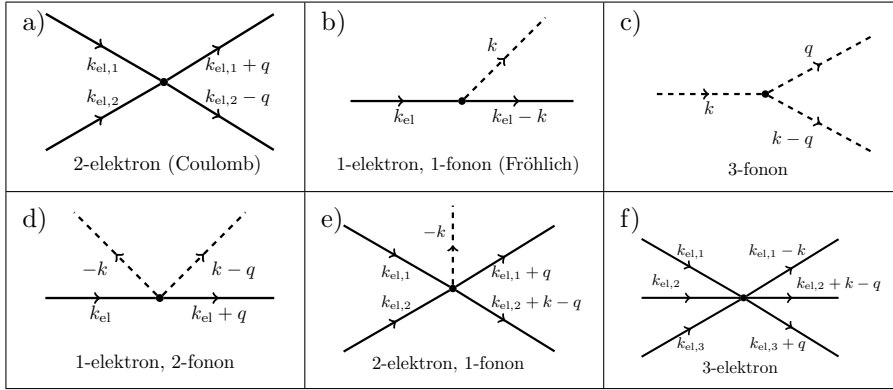
$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(0)} = \frac{-i}{\sqrt{V}} \left(\frac{\hbar}{2\sqrt{\gamma_0}} \right)^{\frac{3}{2}} A_0 |\varepsilon_{ijl}| n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}, \quad (3.86)$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} = \frac{-ie\hbar}{2V \sqrt{\gamma_0}} A_1 |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}}{|\mathbf{k} - \mathbf{q}|}, \quad (3.87)$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(2)} = \frac{-ie^2}{V^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\sqrt{\gamma_0}}} A_2 |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}}{|\mathbf{k}| |\mathbf{q}|}, \quad (3.88)$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(3)} = \frac{-ie^3}{V^2} A_3 |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}}{|\mathbf{k}| |\mathbf{k} - \mathbf{q}| |\mathbf{q}|}. \quad (3.89)$$

De Hamiltoniaan bestaat uit vrij veel termen. Het helpt om elk van de termen (3.77)-(3.82) van de Hamiltoniaan afzonderlijk te bekijken. Elk van deze termen werd ook diagrammatisch voorgesteld in figuur 3.2.



Figuur 3.2. Diagrammatische voorstelling van de verschillende interactietermen in de anharmonische polaronhamiltoniaan. De diagrammen staan in dezelfde volgorde als de termen in (3.77)-(3.82).

De eerste regel (3.77) bestaat uit drie termen: de niet-interagerende elektronhamiltoniaan, de niet-interagerende fononhamiltoniaan, en de Coulomb-interactie. Diagrammatisch kunnen we deze interactie voorstellen zoals in figuur 3.2a. De dubbelpunten \dot{A} duiden op de normale ordening van de operatoren, i.e. creatie-operatoren links en annihilatie-operatoren rechts. Deze normale ordening zal de zelfinteractie van de elektronen weghalen uit de Hamiltoniaan. Normale ordening werkt wel alleen maar als we de dichtheidsoperator in tweede kwantisatie schrijven via vergelijking (2.9). Een uitdrukking die ook in eerste kwantisatie geldig is, is de volgende:

$$:\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}}: = \hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}} - N. \quad (3.90)$$

Het is dan ook op deze manier dat we $:\hat{\rho}_{\mathbf{k}}\hat{\rho}_{-\mathbf{k}}:$ zullen blijven interpreteren. Het is niet moeilijk om te controleren dat uitdrukking (3.77) met de interactiesterke (3.84) opnieuw uitkomt op de Coulomb-interactie (2.68) die in hoofdstuk 2 werd gebruikt.

De term (3.78) is de standaard Fröhlich-interactieterm, waarbij een elektron een fonon maakt of absorbeert zoals in figuur 3.2b. De Fröhlich-interactiesterke is zoals verwacht evenredig met $\frac{1}{|\mathbf{k}|}$, maar staat nog uitgedrukt in termen van de materiaalparameters γ_0 en γ_2 in plaats van in de standaardvorm (2.4). De termen tot hier toe vormen samen de Fröhlich-Hamiltoniaan die we zouden krijgen als we alle “anharmonische” tensoren $A_{ijl}^{(n)}$ gelijk aan 0 zouden stellen.

De laatste vier termen zijn volledig nieuwe termen. De term (3.79) stelt een interactie tussen 3 fononen voor, waarin bijvoorbeeld twee fononen kunnen botsen en samen één fonon maken zoals in figuur 3.2c. De term (3.80) is de meest interessante term: dit is een interactieterm tussen het elektron en twee fononen (figuur 3.2d), in plaats van de Fröhlich-interactieterm die een elektron en één fonon beschouwt. Term (3.81) is een interactie waarin één fonon en twee elektronen allemaal tesamen interageren, zoals in figuur 3.2e. Tenslotte stelt term (3.82) een soort van 3-elektron interactieterm voor, zoals in figuur 3.2f: vaak zullen we echter een optisch lineair materiaal veronderstellen, waarvoor $A_{ijk}^{(3)} = 0$ en deze term wegvalt. Van al deze anharmonische termen is de 1-elektron-2-fononterm (3.80) (figuur 3.2d) het meest interessant, aangezien deze een nieuwe vorm van elektron-fonon koppeling voorstelt die kan voorkomen bij één polaron.

In de laatste twee termen (3.81)-(3.82) moeten we opnieuw opletten dat we normale ordening gebruiken. Als we in eerste kwantisatie willen blijven werken, kunnen we de volgende uitdrukkingen gebruiken:

$$: \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} : = \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} - \hat{\rho}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \quad (3.91)$$

$$: \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} : = \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} - \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \hat{\rho}_{\mathbf{k}} - \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hat{\rho}_{\mathbf{q}} \hat{\rho}_{-\mathbf{q}} + 2N. \quad (3.92)$$

Een interessant effect van deze uitdrukkingen is dat de zelfinteractie van de elektronen hiermee uit de Hamiltoniaan is verdwenen. Inderdaad, als $N = 1$ geven de uitdrukkingen (3.90)-(3.92) allemaal 0. Als we één polaron beschouwen, kunnen we de termen (3.81)-(3.82) dus buiten beschouwing laten.

Elk van de termen in de Hamiltoniaan heeft zijn eigen interactiesterkte, gegeven door de uitdrukkingen (3.84)-(3.89). Het is belangrijk om op te merken dat dit analytisch gekende functies zijn. Bijvoorbeeld, de functie $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$ kunnen we in principe volledig uitschrijven als functie van de componenten van \mathbf{k} en \mathbf{q} :

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)} \sim |\varepsilon_{ijl}| \frac{k_i(k_j - q_j)q_l}{|\mathbf{k}||\mathbf{k} - \mathbf{q}||\mathbf{q}|}, \quad (3.93)$$

$$= 2 \frac{k_x k_y q_z + k_x q_y k_z + q_x k_y k_z - q_x q_y k_z - q_x k_y q_z - k_x q_y q_z}{\sqrt{(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)(q_x^2 + q_y^2 + q_z^2)[(k_x - q_x)^2 + (k_y - q_y)^2 + (k_z - q_z)^2]}}. \quad (3.94)$$

In de praktijk is het echter altijd handiger om met de equivalente vorm met de eenheidsvectoren (3.86) te werken.

Veel andere behandelingen van de anharmonische fonontermen komen een Hamiltoniaan uit die gelijkaardig is aan (3.79) [100, 109–111]. Daar moet de functie $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$ echter nog berekend worden door 3-fononmatricelementen uit te rekenen, wat in het meest algemene geval niet mogelijk is. Omdat wij in onze afleiding de continuïteitslimiet hebben verondersteld is onze Hamiltoniaan een benadering in de limiet van lage impuls ($\mathbf{k}, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$), maar daartegenover staat het grote voordeel dat we analytisch kunnen verderwerken met deze Hamiltoniaan. Net als bij de Fröhlich-Hamiltoniaan zijn de groottes van de interactiesterktes elks bepaald door slechts één scalaire parameter: A_0 , A_1 , A_2 en A_3 , respectievelijk. Dit maakt het eenvoudig om het effect van elk van deze termen te bestuderen.

We maken nog twee opmerkingen over de interactiesterktes. Merk ten eerste op dat voor elk van de interactiesterktes impliciet aangenomen wordt dat deze 0 zijn wanneer $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, $\mathbf{k} = \mathbf{q}$, en $\mathbf{q} = \mathbf{0}$. Dit is gelijkaardig aan de Fröhlich-interactiesterkte (2.4). We schrijven deze voorwaarde niet expliciet op om de notatie zo eenvoudig mogelijk te houden, maar deze eigenschap zal belangrijk zijn bij het opstellen van de diagrammen: diagrammen met een fonon met impuls $\mathbf{0}$ kunnen niet voorkomen in onze theorie.

Ten tweede merken we nog op dat de interactiesterktes $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(n)}$ imaginair zijn. Dat is op het eerste zicht vreemd, maar dit is een noodzakelijke voorwaarde. Het is namelijk niet moeilijk om aan te tonen dat de Hamiltoniaan enkel hermitisch is als:

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)*} = V_{-\mathbf{k}}^{(F)} \quad (3.95)$$

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(n)*} = V_{-\mathbf{k},-\mathbf{q}}^{(n)} \quad (3.96)$$

In ons geval is $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ een symmetrische functie, maar zijn de functies $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(n)}$ antisymmetrisch,

namelijk $V_{-\mathbf{k}, -\mathbf{q}}^{(n)} = -V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(n)}$. Dat levert dan onmiddellijk dat $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ reëel moet zijn, terwijl $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(n)}$ zuiver imaginair moet zijn.

3.2 Link met meetbare parameters

Op dit moment staan de interactiesterktes (3.84)-(3.95) nog uitgedrukt in termen van de materiaalparameters γ_n en A_n . Hoewel deze materiaalparameters in theorie te berekenen zijn, kunnen de parameters γ_0 , γ_1 en γ_2 geschreven worden in termen van meer vertrouwde grootheden, die daarenboven ook nog eens experimenteel kunnen gemeten worden.

Een eerste hint hiervoor hebben we al gezien in sectie 3.1.3. Daar hebben we de volgende vergelijking afgeleid (3.71):

$$\gamma_0 = \omega_0^2 \quad (3.97)$$

De longitudinaal optische fononfrequentie ω_0 kan experimenteel gemeten worden, of met *ab initio* methodes berekend worden.

Om praktische uitdrukkingen voor γ_1 en γ_2 te vinden, berekenen we de diëlektrische functie $\varepsilon(\omega)$ van het materiaal uit de interactie-energie (3.10). We kunnen dit doen door $\ddot{\mathbf{w}}(t)$ en $\mathbf{E}(t)$ te berekenen via vergelijking (3.9):

$$\mathbf{E}(t) = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{D}} = \gamma_1 \mathbf{w}(t) + \gamma_2 \mathbf{D}(t) + O(\mathbf{w}^2, \mathbf{D}^2), \quad (3.98)$$

$$\ddot{\mathbf{w}}(t) = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{w}} = -\gamma_0 \mathbf{w}(t) - \gamma_1 \mathbf{D}(t) + O(\mathbf{w}^2, \mathbf{D}^2). \quad (3.99)$$

De termen van tweede orde in \mathbf{w} en \mathbf{D} kunnen berekend worden, maar de exacte vorm van deze termen is voor deze afleiding niet van belang. Deze vergelijkingen kunnen omgezet worden naar het frequentiedomein via een Fourier-transformatie:

$$\mathbf{E}(\omega) = \gamma_1 \mathbf{w}(\omega) + \gamma_2 \mathbf{D}(\omega) + O(\mathbf{w}^2, \mathbf{D}^2), \quad (3.100)$$

$$\omega^2 \mathbf{w}(\omega) = \gamma_0 \mathbf{w}(\omega) + \gamma_1 \mathbf{D}(\omega) + O(\mathbf{w}^2, \mathbf{D}^2). \quad (3.101)$$

Vervolgens elimineren we $\mathbf{w}(\omega)$ om een verband tussen \mathbf{D} en \mathbf{E} te vinden. Aangezien de diëlektrische functie gedefiniëerd is door:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_{\text{vac}} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) + O(\mathbf{E}^2), \quad (3.102)$$

hoeven de vergelijkingen slechts tot op eerste orde in \mathbf{D} en \mathbf{E} opgelost te worden. Vergelijking (3.101) kan op het zicht opgelost worden:

$$\mathbf{w}(\omega) = \frac{\gamma_1}{\omega^2 - \gamma_0} \mathbf{D}(\omega) + O(\mathbf{D}^2). \quad (3.103)$$

Er volgt dus dat $\mathbf{w} = \mathbf{0}$ als $\mathbf{D} = \mathbf{0}$, wat intuïtief wel logisch is: het materiaal zal niet polariseren. Wiskundig betekent dit dat we de vergelijkingen ook tot op eerste orde in \mathbf{w} kunnen oplossen.

Als we dit terug invullen in vergelijking (3.100), dan komt er:

$$\mathbf{E}(\omega) = \gamma_2 \frac{\omega^2 - \gamma_0 + \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2}}{\omega^2 - \gamma_0} \mathbf{D}(\omega) + O(\mathbf{D}^2), \quad (3.104)$$

en door dit te vergelijken met (3.102), volgt de volgende uitdrukking voor de dielektrische functie:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}\gamma_2} \frac{\omega^2 - \gamma_0}{\omega^2 - \gamma_0 + \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2}}. \quad (3.105)$$

Dit is een diëlektrische functie van het polariton-type [10, 11]. De diëlektrische functie is gemakkelijk te meten bij zeer lage frequenties (ε_0 , de statische dielektrische constante) en bij zeer hoge frequenties (ε_∞ , het kwadraat van de brekingsindex). Samen met ω_0 geeft dit dan uitdrukkingen voor drie experimenteel meetbare parameters:

$$\omega_0^2 = \gamma_0, \quad (3.106)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}} \frac{\gamma_0}{\gamma_0\gamma_2 - \gamma_1^2}, \quad (3.107)$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}\gamma_2}. \quad (3.108)$$

Deze drie vergelijkingen kunnen nu opgelost worden naar γ_0 , γ_1 , en γ_2 :

$$\gamma_0 = \omega_0^2, \quad (3.109)$$

$$\gamma_1 = \omega_0 \sqrt{\frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)}, \quad (3.110)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}\varepsilon_\infty}. \quad (3.111)$$

Deze uitdrukkingen kunnen gebruikt worden om γ_0 , γ_1 , en γ_2 te elimineren, ten voordele van de meer gangbare parameters ω_0 , ε_0 , en ε_∞ .

We kunnen nog een interessante opmerking uit de diëlektrische functie halen. We hebben eerder ook een uitdrukking voor de transversaal optische frequentie ω_{TO} afgeleid (3.72):

$$\omega_{TO}^2 = \gamma_0 - \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2} \quad (3.112)$$

De verhouding $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty$ is dan gelijk aan:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\gamma_0}{\gamma_0 - \frac{\gamma_1^2}{\gamma_2}} = \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} \quad (3.113)$$

Dit is de Lyddane-Sachs-Teller relatie [10, 11, 112]. Het feit dat er zo'n soort relatie moet bestaan, is gegarandeerd omdat de vier grootheden ε_0 , ε_∞ , ω_{LO} , ω_{TO} allemaal kunnen berekend worden uit slechts drie onafhankelijke materiaalparameters γ_0 , γ_1 , γ_2 . Deze opmerking is vooral interessant als controle van onze theorie. Verder in de thesis zullen we ons voornamelijk focussen op LO fononen, en hebben we ω_{TO} dus niet nodig.

Met uitdrukkingen (3.109)-(3.111) voor γ_0 , γ_1 , γ_2 kunnen we een aantal dimensieloze constanten definiëren, waarmee de interactiesterktes in een elegantere vorm geschreven kunnen worden. De Fröhlich-interactiesterkte (3.85) kan bijvoorbeeld geschreven worden als:

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = \hbar\omega_0 \sqrt{\frac{4\pi\alpha}{V}} \left(\frac{\hbar}{2m_b\omega_0} \right)^{1/4} \frac{1}{|\mathbf{k}|}, \quad (3.114)$$

waarbij we de dimensieloze koppelingsconstante α hebben gedefinieerd als:

$$\alpha := \sqrt{\frac{2m_b\omega_0}{\hbar}} \frac{e^2}{8\pi\hbar\omega_0^3} \gamma_1^2 = \frac{1}{2\hbar\omega_0} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{\text{vac}}} \sqrt{\frac{2m_b\omega_0}{\hbar}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right). \quad (3.115)$$

De constante α neemt dus in zekere zin de rol van de materiaalparameter γ_1 over. Deze definitie van α komt in elk geval overeen met de definitie in de literatuur [2, 43] die eerder vermeld werd in hoofdstuk 2. We kunnen nu gelijkaardige dimensieloze parameters T_n definiëren, die de rollen van de anharmonische parameters A_n zullen overnemen:

$$T_n = \frac{(2\omega_0)^n}{\hbar\omega_0} \left[\frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \right]^{-\frac{n}{2}} \left(\frac{\hbar m_b}{2\omega_0} \right)^{\frac{3}{4}} A_n, \quad (3.116)$$

In termen van deze parameters kunnen de interactiesterktes in hun finale vorm geschreven worden:

$$V_{\mathbf{k}}^{(C)} = \frac{e^2}{V\varepsilon_0\varepsilon_\infty} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2}, \quad (3.117)$$

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = \hbar\omega_0 \sqrt{\frac{4\pi\alpha a_p}{V}} \frac{1}{|\mathbf{k}|}, \quad (3.118)$$

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)} = -i\hbar\omega_0 \frac{a_p^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{V}} T_0 |\varepsilon_{ijl}| n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}, \quad (3.119)$$

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} = -i\hbar\omega_0 \frac{\sqrt{4\pi\alpha} a_p^2}{V} T_1 |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}}{|\mathbf{k}-\mathbf{q}|}, \quad (3.120)$$

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(2)} = -i\hbar\omega_0 \frac{4\pi\alpha a_p^{\frac{5}{2}}}{V^{\frac{3}{2}}} T_2 |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}}{|\mathbf{k}||\mathbf{q}|}, \quad (3.121)$$

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(3)} = -i\hbar\omega_0 \frac{(4\pi\alpha)^{\frac{3}{2}} a_p^3}{V^2} T_3 |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}}}{|\mathbf{k}||\mathbf{k}-\mathbf{q}||\mathbf{q}|}. \quad (3.122)$$

In deze uitdrukkingen hebben we opnieuw de notatie $a_p = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_0}}$ gebruikt. Uitdrukkingen (3.117)-(3.118) zijn uitdrukkingen die in de literatuur terug te vinden zijn [43], wat een goede controle is voor onze afleiding.

De uitdrukkingen (3.119)-(3.122) zijn het centrale resultaat van deze thesis, net zoals de Fröhlich Hamiltoniaan het centrale resultaat van [2] is. Als we het effect van derde orde anharmoniteit op polaronen willen onderzoeken, is ons resultaat een zeer nuttig *toy model*, aangezien de functies (3.119)-(3.122) analytisch gekend zijn én onafhankelijk van elkaar gecontroleerd worden door één scalaire parameter, respectievelijk T_0 , T_1 , T_2 of T_3 . We zullen onze verdere resultaten telkens plotten in termen van deze parameters. Merk op dat we een keuze hebben moeten maken in de definitie (3.116) voor de parameters T_n : dit is niet de enige definitie die aanleiding geeft tot dimensieloze parameters, aangezien α , ε_0 , en ε_∞ ook allemaal dimensieloos zijn. We hebben de definitie (3.116) zo gekozen dat in (3.118)-(3.121) elke elektron-fonon interactie met een elektron gepaard gaat met een factor $\sqrt{\alpha}$. Andere keuzes zijn mogelijk door T_n te herschalen met dimensieloze factoren.

Ondanks het feit dat ons model vrij eenvoudig is, kunnen een aantal materialen correct beschreven worden met dit model: materialen met puntgroep 23 of $43m$, en twee atomen in de primitieve eenheidscel. Materialen met de zinkblendestructuur zijn goede voorbeelden.

	α	T_1	\tilde{V}_0	ω_0 (THz)	m_b (m_e)	ε_0	ε_∞	$V_0(\text{\AA}^3)$
BN	0.973	-0.00134	0.00121	38.41	0.329	6.98	4.62	11.919
BP	0.018	-0.00085	0.00123	24.48	0.331	9.28	9.19	23.500
AlN	1.492	-0.00069	0.00100	26.52	0.285	8.59	4.62	21.317
AlP	0.561	0.00050	0.00092	14.65	0.311	10.41	8.14	41.755

Tabel 3.1. *Relevante materiaalparameters van de lichtste III-V halfgeleiders, in de zinkblendestructuur (ruimtegroep $F\bar{4}3m$). We hebben verder enkel α , T_1 , en $\tilde{V}_0 := V_0/a_p^3$ nodig. De rechterhelft van de tabel toont de waardes die gebruikt werden om α en \tilde{V}_0 te berekenen: deze waardes werden berekend met VASP [113–116]. De bandmassa m_b werd berekend uit de conductiviteit effectieve massa m_{eff} [117] en een correctie via vergelijking (2.38). De waardes voor T_1 werden berekend door de onderzoeksgroep QMM aan de Universiteit van Wenen [118].*

Veel van de III-V halfgeleiders kunnen in de zinkblendestructuur bestaan: dit zijn dus goede materialen om als praktisch voorbeeld in het achterhoofd te houden. We kunnen de parameters T_n van deze materialen berekenen met DFT, via de definitie (3.12) voor A_1 en vergelijking (3.116).

Tabel 3.1 toont de waarde van T_1 voor vier III-V halfgeleiders: BN, AlN, BP, en AlP. Dit zijn de III-V halfgeleiders met de lichtste atomen, waarvan we verwachten dat de anharmonische effecten het sterkst zijn. We vinden echter dat in deze materialen T_1 zeer klein is, $T_1 \sim 10^{-3}$. Over het algemeen kunnen we verwachten dat de anharmonische termen belangrijker zijn voor materialen met lichte atomen. Er zijn andere materialen waarvoor geweten is dat de anharmonische termen (3.79)-(3.82) in de Hamiltoniaan belangrijk zijn, zoals SrTiO_3 [6], of de hoge druk hydrides zoals waterstofsulfide [5, 26, 36] en lanthaanhydride [35]. Echter, deze materialen hebben meer dan 2 atomen in de eenheidscel, en voldoen dus niet aan de aannames die we tijdens onze afleiding hebben gemaakt. Het is mogelijk om de afleiding te herhalen zonder deze aannames: dit bespreken we verder in appendix A.

Om deze redenen zullen we de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82) met interactiesterktes (3.117)-(3.122) voornamelijk als een theoretische Hamiltoniaan beschouwen, die ons toelaat om meer inzicht te krijgen over het effect van de verschillende anharmonische termen op de eigenschappen van een polaron. Voorlopig hebben we nog geen goed voorbeeld van een concreet materiaal gevonden dat kwantitatief wordt beschreven door de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82), maar onze conclusies kunnen wel kwalitatief overgedragen worden naar meer ingewikkelde materialen zoals SrTiO_3 .

3.3 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd een Hamiltoniaan (3.77)-(3.82) afgeleid voor elektron-fonon koppeling met longitudinaal optische fononen in een kubisch kristal met twee atomen in de eenheidscel. Alle interactieprocessen tot op derde orde werden afgeleid: deze omvatten de welgekende Fröhlich interactie (1-elektron-1-fonon interactie), maar ook een aantal andere interacties zoals de 1-elektron-2-fonon interactie en de 3-fonon interactie. De innovatie in dit hoofdstuk ligt hem vooral in de afleiding van de interactiesterktes $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(n)}$

(3.119)-(3.122) voor de derde orde termen, die elk een analytische uitdrukking hebben en elk bepaald worden door één onafhankelijke parameter (T_0, T_1, T_2, T_3). De uitdrukking voor deze interactiesterkes is geldig in de continuümlimiet, en dus voor $\mathbf{k}, \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$. Deze Hamiltonian is het centrale resultaat van deze thesis: in de volgende hoofdstukken zal deze Hamiltonian opgelost worden in verschillende benaderingen.

Zwakke koppeling: Storingsrekening

De resultaten van dit hoofdstuk werden gepubliceerd in:

- M. Houtput and J. Tempere, “Beyond the Fröhlich Hamiltonian: Path-integral treatment of large polarons in anharmonic solids”, *Phys. Rev. B* **103**, 184306 (2021)
- M. Houtput and J. Tempere, “Revisiting the Maxwell multipoles for vectorized angular functions”, arXiv:2110.06732 (2021)

In het vorige hoofdstuk werd een veralgemening op de Fröhlich Hamiltoniaan afgeleid, die een anharmonisch polaron beschrijft. De eerste stap in het oplossen van deze Hamiltoniaan is de berekening van de grondtoestandsenergie van het anharmonisch polaron. In hoofdstuk 2.3.1 werd beschreven hoe de Greense functie methode kan gebruikt worden om de grondtoestandsenergie van een Fröhlich polaron te berekenen. In dit hoofdstuk breiden we deze methode uit voor het anharmonisch polaron.

We beperken ons in dit hoofdstuk, en veel van de volgende hoofdstukken, tot één polaron. Dit betekent dat geen rekening moet gehouden worden met de termen in de Hamiltoniaan waar meerdere dichtheidsoperatoren $\hat{\rho}_{\mathbf{k}}$ in voorkomen. Dit betekent dat we enkel de eerste twee anharmonische termen moeten meenemen:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\text{el},i}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \quad (4.1)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}} \right) \quad (4.2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}} \right) \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \quad (4.3)$$

In het eerste deel van dit hoofdstuk stellen we de Feynmanregels voor de twee nieuwe termen op. Daarna worden deze Feynmanregels gebruikt om een diagrammatische expansie van de zelfenergie te maken, tot op laagste orde. Met deze zelfenergie worden dan de grondtoestandsenergie en effectieve massa van het anharmonisch polaron berekend, in de limiet van zwakke koppeling ($\alpha \ll 1$, $T_0 \ll 1$, $T_1 \ll 1$).

4.1 Eigenschappen van de diagrammatische expansie

4.1.1 Feynmanregels

De Feynmanregels voor de Fröhlich Hamiltoniaan zijn welgekend [43] en hebben we al vermeld in sectie 2.2.3. De anharmonische Hamiltoniaan (4.1)-(4.3) heeft twee extra termen, wat aanleiding zal geven tot extra Feynmanregels. Deze Feynmanregels kunnen gevonden worden via een S-matrix expansie en het theorema van Wick [43], maar ze kunnen ook gevonden worden met behulp van de algemene theorie van Feynmanregels in de literatuur [54, 119]. Beide methodes geven dezelfde set Feynmanregels. Voor de volledigheid schrijven we alle regels op, maar enkel regels 5, 6 en 8 zijn verschillend van de regels in sectie 2.2.3.

1. Teken de diagrammen die relevant zijn voor het probleem, waarbij in elke vertex impuls en energie behouden blijven.
2. Voor elke elektronlijn schrijven we de Greense functie van het vrije elektron:

$$G_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \frac{\epsilon_{\mathbf{k}}}{\hbar} + i\delta}. \quad (4.4)$$

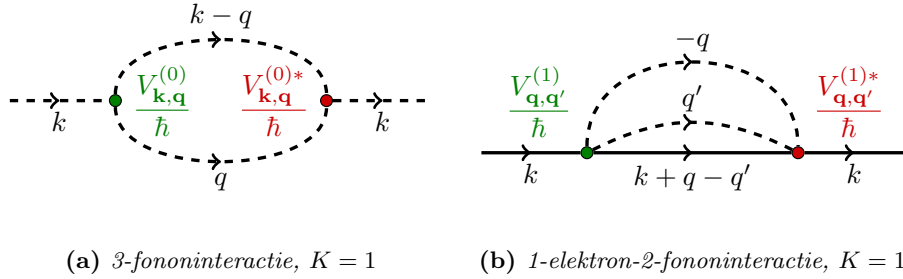
3. Voor elke fononlijn schrijven we de Greense functie van een vrij fonon:

$$D_0(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{k}} + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{k}} - i\delta} = \frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2 + i\delta}. \quad (4.5)$$

4. Vermenigvuldig de uitdrukking met een factor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}/\hbar$ voor elke vertex waar een elektron een fonon met impuls \mathbf{k} uitzendt. Voor de absorptie van een fonon met impuls \mathbf{k} schrijven we $V_{\mathbf{k}}^{(F)*}/\hbar$ in de plaats. Let op dat deze factor 0 is voor $\mathbf{k} = \mathbf{0}$: alle diagrammen waar fononen met $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ in voorkomen, vallen dus weg.
5. Vermenigvuldig met een factor $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(0)}/\hbar$ voor elke vertex waar drie fononen met momenta $-\mathbf{k}$, $\mathbf{k} - \mathbf{q}$, en \mathbf{q} met elkaar interageren. Hierbij moet men voorzichtig zijn omdat de volgorde van de momenta belangrijk is, alsook of de fononen gecreëerd of geannihileerd worden (zie figuur 4.1). Ook deze factor is 0 wanneer $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, of $\mathbf{k} = \mathbf{q}$.
6. Vermenigvuldig met een factor $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)}/\hbar$ voor elke vertex waar een elektron twee fonon met momenta $-\mathbf{k}$ en \mathbf{q} uitzendt. Ook hier is de volgorde het verschil tussen creatie en absorptie van de fononen belangrijk, en krijgen we 0 als $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, of $\mathbf{k} = \mathbf{q}$.
7. Sommeer over alle vrije vierimpulsen. Voor de frequenties is de sommatiemaat $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}$. Voor impulsen is de sommatiemaat $\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k}$.
8. Vermenigvuldig met de volgende factor:

$$\frac{i^m (-1)^F (2J+1)^F}{2^K}, \quad (4.6)$$

waarbij $J = \frac{1}{2}$ de spin van het elektron is, F het aantal gesloten fermion-lussen is, en m het aantal vrije vierimpulsen is. 2^K is een combinatorische factor en stelt het aantal symmetrieën van het diagram voor. Deze factor wordt verder besproken in sectie 4.1.2.



Figuur 4.1. Twee voorbeelddiagrammen met (a) 3-fononinteractie, en (b) 1-elektron-2-fonon interactie. k , q , en q' zijn vierimpulsen: bv. $k = (\mathbf{k}, \omega)$. Voor de duidelijkheid werden de vertexfactoren ook op het diagram aangeduid. Beide diagrammen hebben één onafhankelijke symmetrie en hebben dus $K = 1$.

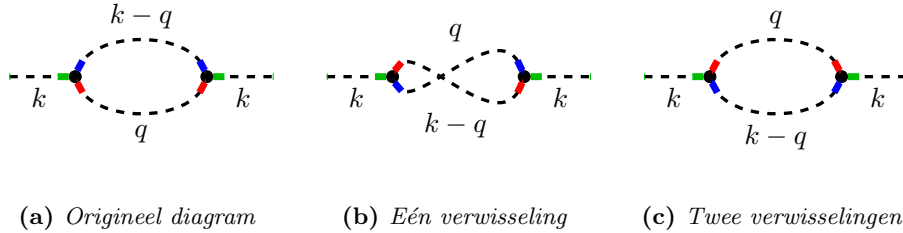
Bij het gebruik van de Feynmanregels met de anharmonische termen (zowel $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$ als $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$) moet men voorzichtig zijn, aangezien een verkeerde volgorde van de drie momenta kan leiden tot tekenfouten. Men mag enkel $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$ als $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ schrijven als het proces voorkomt in de expansie van de fononoperatoren in (4.2)-(4.3). Om deze conventie duidelijker te maken, worden twee voorbeelddiagrammen getoond in figuur (4.1), die mogelijk worden wanneer we 3-fononinteractie en 1-elektron-2-fononinteractie toelaten. De vertexfactoren werden ook expliciet aangeduid op deze figuur. Om te vinden of de interactiesterke al dan niet complex toevoegd moet worden, moeten de impulsen in het diagram vergeleken worden met de Hamiltoniaan (4.1)-(4.3). Als voorbeeld bekijken we figuur 4.1a. De eerste vertex komt overeen met de combinatie $\hat{b}_{\mathbf{k}}\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger$, en deze vinden we terug in de term (4.2): de vertexfactor is dus $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}/\hbar$. De tweede vertex komt overeen met de combinatie $\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}\hat{b}_{\mathbf{q}}$, maar in (4.2) vinden we enkel $\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger\hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}\hat{b}_{-\mathbf{q}}$. De corresponderende vertexfactor is dus $V_{-\mathbf{k},-\mathbf{q}}^{(0)}/\hbar$, en uit vergelijking (3.119) kan gezien worden dat dit gelijk is aan $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)*}/\hbar$. We kunnen op een analoge manier de vorm van de vertexfactoren in figuur 4.1b en alle andere diagrammen beredeneren.

4.1.2 Combinatorische factor

De combinatorische factor 2^{-K} is afkomstig van het aantal Wick-paringen in de S-matrixexpansie die tot het gewenste diagram leiden. Deze factor is altijd 1 bij de Fröhlich Hamiltoniaan, maar hier niet aangezien de vertices meerdere fononlijnen kunnen hebben. We hoeven deze combinatorische factor echter niet te berekenen via Wick expansies: in de literatuur [54] is een methode te vinden die deze factor berekent door het aantal symmetrieën van het diagram te tellen.

De methode in [54] gaat als volgt. Start van een diagram, zoals het diagram in figuur 4.2a. Dan wordt de volgende “toegelaten operatie” gedefinieerd, waarmee het diagram mag getransformeerd worden:

Toegelaten operatie: Verwissel eender welke twee lijnen van dezelfde soort (fononlijnen, elektronlijnen, ...) aan een vertex.



Figuur 4.2. Grafische voorstelling van de methode in [54] voor het vinden van de combinatorische factor. We transformeren diagram (a) naar diagram (c) door opeenvolgend twee fononlijnen in de linkse en de rechtse vertex om te wisselen. Deze diagrammen zijn hetzelfde, dus deze transformatie is een symmetrie van het diagram.

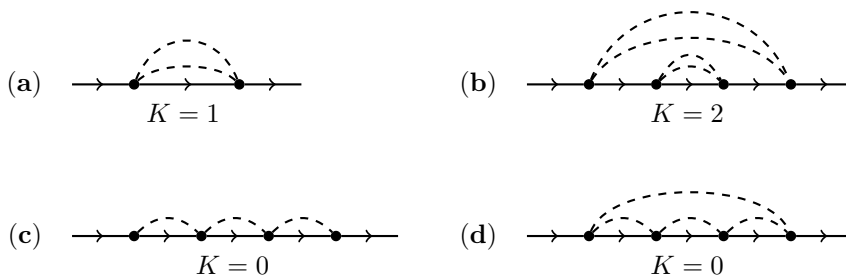
Als we ons het diagram inbeelden als een stuk speelgoed van ballen (de vertices) die met elastische touwen (de propagatoren) aan elkaar zijn verbonden, kunnen we ons deze operatie als volgt inbeelden: trek twee fononlijnen uit de vertex, verwissel deze, en steek ze er terug in. In het voorbeeld in figuur 4.2 kunnen we in diagram a in de linkse vertex de blauwe en de rode fononlijnen verwisselen: zo komen we uit bij diagram b.

Het doel is nu om met een opeenvolging R van deze operaties terug hetzelfde diagram uit te komen. Zo'n opeenvolging R noemen we een *symmetrie* van het diagram. Om preciezer te zijn: R is een symmetrie als het resulterende diagram kan vervormd worden totdat deze dezelfde ruimtelijke vorm heeft als het originele diagram, zonder verdere toegelaten operaties toe te passen [54]. De combinatorische factor van het diagram is dan $1/S$, waarbij S het aantal symmetriën van het diagram is, inclusief de eenheidsoperatie [54]. In het voorbeeld van figuur 4.2 vinden we een symmetrie door in beide vertices de rode en blauwe fononlijn om te wisselen. Buiten de eenheidsoperatie zijn er geen extra symmetriën te vinden, dus $S = 2$, en dit diagram heeft een combinatorische factor $\frac{1}{2}$. Het diagram in figuur 4.2b kan niet terug vervormd worden tot het originele diagram 4.2a: dit betekent dat aan één vertex de fononlijnen omwisselen geen symmetrie van het diagram is.

In [54] wordt nog een tweede toegelaten operatie gedefiniëerd, namelijk het verwisselen van vertices waarbij alle lijnen aan de vertices blijven hangen. Dit mag echter altijd in een Feynmandiagram, omdat enkel de topologie belangrijk is. Of het verwisselen van vertices als een toegelaten operatie wordt gedefiniëerd of niet, is een kwestie van conventie. In deze thesis kiezen we ervoor om deze niet als aparte toegelaten operatie te definiëren, maar de methode en het resultaat blijven hetzelfde.

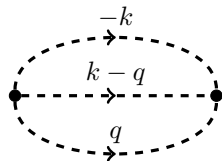
De methode die we hierboven beschreven hebben is niet nieuw en is zeer algemeen: hij werkt voor eender welke Hamiltoniaan binnen kwantumveldentheorie. Voor onze specifieke Hamiltoniaan kunnen we echter aantonen dat de combinatorische factor altijd een macht van 2 moet zijn. De symmetriën van een diagram vormen samen een groep \mathcal{G} , en $S = \#\mathcal{G}$ is het aantal elementen in deze groep. Elk van de symmetriën heeft in ons geval echter orde 2: als we de symmetrie twee keer na elkaar toepassen, komen we de eenheidsoperatie uit. Voor diagrammen met enkel 1-elektron-2-fonon interacties, zoals figuur 4.1b, is dit eenvoudig te zien: er zijn bij elke vertex slechts twee fononlijnen, en als deze twee keer verwisseld worden geeft dit terug het originele diagram.

Voor diagrammen met 3-fononinteracties komt dezelfde eigenschap tevoorschijn voor ge-



Figuur 4.3. Een aantal voorbeelddiagrammen die aangeven hoe K kan berekend worden. K is telkens gelijk aan het aantal “fononbubbels”, zoals diagrammen (a) en (b) duidelijk maken. Diagram (c) heeft $K = 0$ omdat de fononlijnen geen cyclus vormen, en diagram (d) heeft $K = 0$ omdat de cyclus meer dan 2 fononlijnen bevat.

connecteerde diagrammen, omdat telkens minstens één van de fononlijnen in een vertex onderscheidbaar zal zijn van de andere twee. In figuur 4.2 zijn dit de groene fononlijnen. We kunnen dan enkel de andere twee fononlijnen met elkaar wisselen, wat tot dezelfde conclusie leidt. Merk op dat er diagrammen bestaan waar de drie fononlijnen in een vertex wel degelijk ononderscheidbaar zijn, bijvoorbeeld:



Echter, dit diagram is ongeconnecteerd en kan daarom nooit in een expansie voor de Greense functie van het fonon of het polaron aanwezig zijn. Voor een diagrammatische expansie van de Greense functies zal de combinatorische factor steeds een macht van 2 zijn.

Om de combinatorische factor eenvoudig te berekenen, kunnen we dus beter het aantal *onafhankelijke* symmetrieën K van het diagram tellen. Omdat elk van deze onafhankelijke symmetrieën orde 2 heeft, is het totaal aantal symmetrieën van het diagram 2^K , wat tot de combinatorische factor 2^{-K} leidt. Dit is de vorm die we in de Feynmanregels (4.6) hebben vermeld.

We zullen verder in deze thesis enkel diagrammen van de vorm in figuur 4.1 tegenkomen, met twee fononlijnen die een “bubbel” vormen. Met zo’n fononbubbel is een combinatorische factor $\frac{1}{2}$ geassocieerd. Voor de volledigheid merken we nog een algemene eigenschap op: als er geen elektronlussen en 3-fononvertices in het diagram aanwezig zijn, dan is K gelijk aan het aantal fononbubbels die bestaan uit 2 fononlijnen. Figuur 4.3 illustreert deze eigenschap met een aantal voorbeelden: voor al deze diagrammen kan geverifieerd worden dat de methode uit [54] en een Wick expansie dezelfde resultaten zal geven. Deze eigenschap is handig om de term (4.3) met numerieke diagrammatische methodes te onderzoeken, zoals met Diagrammatische Monte Carlo [57, 65, 75].

4.1.3 Diagrammen met een oneven aantal anharmonische vertices

Volgens de Feynmanregels levert elke 3-fonon of 1-elektron-2-fonon vertex in een diagram een factor $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$ of $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ in de wiskundige uitdrukking van dit diagram. Uitdrukkingen (3.119)-(3.120) voor deze interactiesterktes zijn echter zuiver imaginair. Als we de Greense functie of de zelfenergie van het anharmonisch polaron berekenen, zouden de diagrammen met een oneven aantal anharmonische vertices imaginaire bijdragen geven. We kunnen echter aantonen dat al deze diagrammen 0 zijn, net omdat ze imaginair zijn, wat een sterke vereenvoudiging zal geven wanneer we de zelfenergie berekenen. Deze eigenschap kan op verschillende manieren worden aangetoond, maar het eenvoudigste bewijs gaat als volgt.

De definitie van de Greense functie van het polaron is als volgt [43]:

$$G(\mathbf{k}, t) = -j \left\langle \hat{\mathcal{T}} \hat{c}_k(t) \hat{c}_k^\dagger(0) \right\rangle, \quad (4.7)$$

waarbij de tijdevolutie van de operatoren in het Heisenbergbeeld gegeven is door:

$$\hat{c}_k(t) = e^{j\hat{H}t} \hat{c}_k e^{-j\hat{H}t}. \quad (4.8)$$

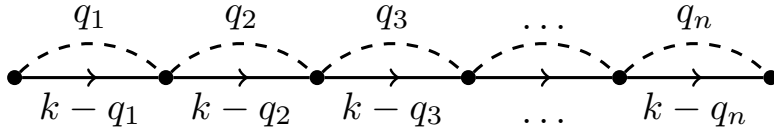
Vergelijking (4.7) stelt de Greense functie in het tijdsdomein voor. Uit een Fourier-transformatie volgt dan de Greense functie in het frequentiedomein [43]:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{+\infty} G(\mathbf{k}, t) e^{j\omega t} e^{-\delta|t|} dt. \quad (4.9)$$

In deze uitdrukkingen stelt j ook de imaginaire eenheid voor: $j = i$. We schrijven deze echter met een apart symbool om het onderscheid te kunnen maken met de imaginaire factoren i die uit de Hamiltoniaan (en dus uit $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$ en $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$) kunnen komen. De voornaamste observatie die we nu kunnen maken is dat de definitie (4.7) voor de Greense functie reëel moet zijn ten opzichte van i , zelfs al hoeft deze uitdrukking niet reëel te zijn ten opzichte van j . Concreet bedoelen we hiermee dat als we i vervangen door $-i$ in de Hamiltoniaan (4.1)-(4.3), en met deze nieuwe Hamiltoniaan de Greense functie zouden berekenen, dat dan uitdrukking (4.7) hetzelfde zal blijven. Dit geldt omdat de Hamiltoniaan Hermitisch is, en dus reële eigenwaarden heeft: uitdrukking (4.7) kan dus nooit een i bevatten. Elk van de diagrammen met een oneven aantal anharmonische vertices geeft aan de Greense functie een zuiver imaginaire bijdrage in i , maar omdat de Greense functie reëel moet zijn in i betekent dit dat de totale bijdrage van deze diagrammen aan de Greense functie 0 kan zijn.

Uit het bovenstaande argument kunnen we verwachten dat elk van de diagrammen met een oneven aantal anharmonische vertices ook afzonderlijk gelijk is aan nul. Om ook deze eigenschap te verantwoorden, bekijken we een concreet voorbeeld. Beschouw een diagram zoals in figuur 4.4, waarbij één fonon n keren interageert met het elektron via de 1-elektron-2-fononinteractie. De bijdrage aan de zelfenergie van dit diagram is:

$$\begin{aligned} \Sigma_n(\mathbf{k}, \omega) = & \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu_1}{2\pi} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu_n}{2\pi} \times \\ & \times \left(\prod_{j=1}^n G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}_j, \omega - \nu_j) D_0(\mathbf{q}_j, \nu_j) \right) V_{\mathbf{q}_1}^{(F)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \cdots V_{\mathbf{q}_{n-1}, \mathbf{q}_n}^{(1)} V_{\mathbf{q}_n}^{(F)*} \quad (4.10) \end{aligned}$$



Figuur 4.4. *Eén van de diagrammen die bijdraagt aan de zelfenergie van het polaron. Deze bijdrage gelijk aan 0 wanneer n oneven is. $k = (\mathbf{k}, \omega)$ en $q_j = (\mathbf{q}_j, \nu_j)$ stellen de vierimpulsen van de Greense functies voor.*

In deze uitdrukking zijn de momenta \mathbf{q}_j en de frequenties ν_j integratievariabelen, dus mogen we deze van naam veranderen. Als we de substitutie $\mathbf{q}_j \leftrightarrow \mathbf{q}_{n-j}$ en $\nu_j \leftrightarrow \nu_{n-j}$ maken, dan komt er een zeer gelijkaardige uitdrukking:

$$\begin{aligned} \Sigma_n(\mathbf{k}, \omega) = & \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu_1}{2\pi} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu_n}{2\pi} \times \\ & \times \left(\prod_{j=1}^n G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}_j, \omega - \nu_j) D_0(\mathbf{q}_j, \nu_j) \right) V_{\mathbf{q}_1}^{(F)*} V_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n-1}}^{(1)} V_{\mathbf{q}_n}^{(F)} \quad (4.11) \end{aligned}$$

Omdat $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} = V_{\mathbf{q}, \mathbf{k}}^{(1)*}$ kunnen we vergelijkingen (4.10)-(4.11) optellen om een reëel deel in de uitdrukking te introduceren:

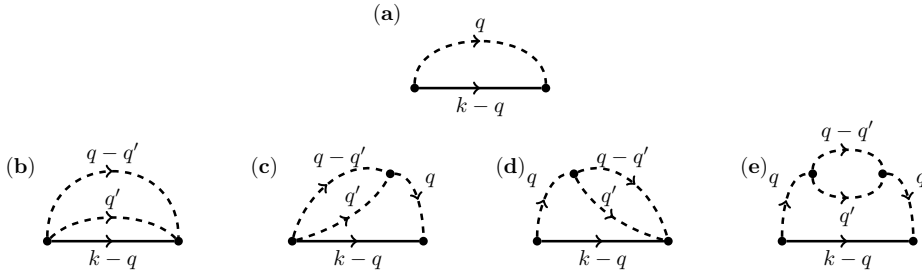
$$\begin{aligned} \Sigma_n(\mathbf{k}, \omega) = & \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu_1}{2\pi} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu_n}{2\pi} \times \\ & \times \left(\prod_{j=1}^n G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}_j, \omega - \nu_j) D_0(\mathbf{q}_j, \nu_j) \right) \text{Re} \left[V_{\mathbf{q}_1}^{(F)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_{n-1}, \mathbf{q}_n}^{(1)} V_{\mathbf{q}_n}^{(F)*} \right] \quad (4.12) \end{aligned}$$

Elke anharmonische interactiesterkte introduceert een factor i volgens uitdrukking (3.120), dus de factor tussen vierkante haakjes is evenredig met i^n . Dit betekent dat deze uitdrukking 0 is voor n oneven, zoals verwacht. Merk op dat dit argument ook steunt op de specifieke vorm van (3.120), en dan vooral dat deze interactiesterkte zuiver imaginair is.

4.2 Berekening van de zelfenergie

4.2.1 Algemene laagste orde uitdrukking

De voornaamste toepassing van de Feynmanregels is het berekenen van de zelfenergie van het polaron. Hier berekenen we deze zelfenergie tot op laagste orde in α , en de anharmonische interactieconstanten T_0 en T_1 . Met laagste orde in α wordt hier $O(\alpha)$ bedoeld. Voor de anharmonische termen weten we dat alle diagrammen met een oneven aantal anharmonische interactiesterktes 0 moet geven, wat betekent dat de laagste orde termen van tweede orde zullen zijn: we zullen termen van orde $O(T_0^2)$, $O(T_0 T_1)$, en $O(T_1^2)$ tegenkomen.



Figuur 4.5. De diagrammen die tot op orde α en ten hoogste tot op orde T_0^2 en T_1^2 bijdragen aan de zelfenergie $\Sigma(k) = \Sigma(\mathbf{k}, \omega)$. Diagram (a) is het typische sunset-diagram dat leidt tot de Fröhlich-zelfenergie; diagrammen (b)-(e) zijn de anharmonische bijdragen, teengevolge van de 3-fonon interactie en de 1-elektron-2-fonon interactie.

Figuur 4.5 toont alle diagrammen die tot op laagste orde bijdragen aan de zelfenergie, tot op eerste orde in α en tweede orde in T_0 en T_1 . Interpretatie van deze diagrammen met de Feynmanregels uit de vorige sectie levert voor de zelfenergie:

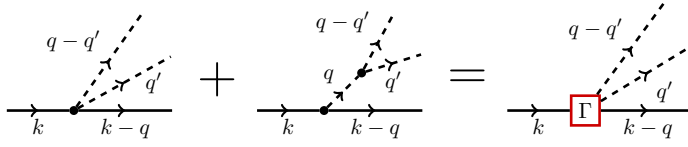
$$\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \times \left[\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar^2} \left| V_{\mathbf{q}}^{(F)} \right|^2 D_0(\mathbf{q}, \nu) \\ & + \frac{i}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}'} \left| V_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(1)} \right|^2 D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu') \\ & + \frac{i}{2\hbar^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}'} \left(V_{\mathbf{q}}^{(F)} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)} V_{\mathbf{q}' - \mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(1)*} + \text{c.c.} \right) D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu') D_0(\mathbf{q}, \nu) \\ & + \frac{i}{2\hbar^4} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}'} \left| V_{\mathbf{q}}^{(F)} \right|^2 \left| V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)} \right|^2 D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu') D_0(\mathbf{q}, \nu)^2 \end{aligned} \right]. \quad (4.13)$$

Merk op dat we voor elk van de anharmonische diagrammen (diagrammen (b)-(e) in figuur 4.5) een combinatorische factor $\frac{1}{2}$ krijgen, omdat $K = 1$ voor deze diagrammen. Er is een elegante factorisatie mogelijk in deze uitdrukking. Als we naar de anharmonische diagrammen in figuur 4.5 kijken, zien we dat er telkens twee fononen met vierimpuls $q - q'$ en q' worden gemaakt. Deze twee fononen kunnen op twee manieren gemaakt worden: ofwel rechtstreeks via de 1-elektron-2-fonon interactie, ofwel wordt eerst één fonon gemaakt via de Fröhlich interactie dat dan opsplijst via de 3-fonon interactie. Beide processen kunnen samengenomen worden door een nieuwe interactievertex $\Gamma(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu'; \mathbf{q}', \nu')$ te introduceren, zoals in figuur 4.6:

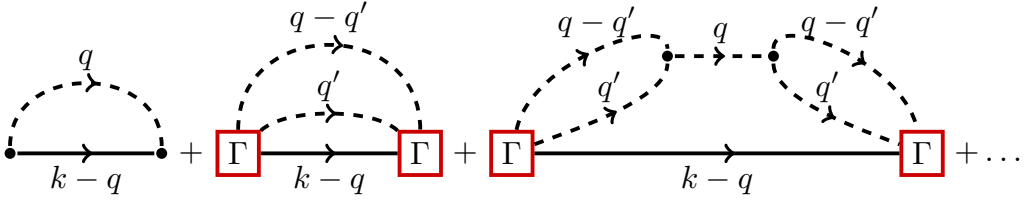
$$\Gamma(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu'; \mathbf{q}', \nu') := V_{\mathbf{q}', \mathbf{q}' - \mathbf{q}}^{(1)} + \frac{1}{\hbar} V_{\mathbf{q}}^{(F)} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)} D_0(\mathbf{q}, \nu). \quad (4.14)$$

Voor de interactiesterktes van de vorm (3.118)-(3.120) die wij zullen onderzoeken, geldt dat $V_{\mathbf{q}', \mathbf{q}' - \mathbf{q}}^{(1)} \sim V_{\mathbf{q}}^{(F)} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)}$. Dit geeft nog een eenvoudigere uitdrukking voor Γ :

$$\Gamma(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu'; \mathbf{q}', \nu') := -\frac{V_{\mathbf{q}}^{(F)} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)}}{\hbar \omega_0} \left(\frac{T_1}{T_0} - \omega_0 D_0(\mathbf{q}, \nu) \right). \quad (4.15)$$



Figuur 4.6. Het elektron kan op twee manieren twee fononen aanmaken: rechtstreeks via de 1-elektron-2-fonon interactie, of via de 3-fononinteractie. We kunnen de twee processen combineren tot één interactievertex $\Gamma = \Gamma(q - q'; q')$.



Figuur 4.7. Alle diagrammen die we zullen sommeren om de zelfenergie te berekenen. De eerste twee diagrammen komen overeen met de diagrammen in figuur 4.5. De rest van de diagrammen stellen een Dysonreeks van de fonon Greense functies voor.

Hiermee wordt de zelfenergie (4.13) gelijk aan:

$$\begin{aligned} \Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \times \\ &\times \left[|V_{\mathbf{q}}^{(F)}|^2 D_0(\mathbf{q}, \nu) + \frac{i}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}'} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu') |\Gamma(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu'; \mathbf{q}', \nu')|^2 \right]. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Door vergelijking (4.15) in te vullen, kunnen we dit nog schrijven als:

$$\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} |V_{\mathbf{q}}^{(F)}|^2 G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \left[D_0(\mathbf{q}, \nu) + \Pi_0(\mathbf{q}, \nu) \left(\frac{T_1}{\omega_0 T_0} - D_0(\mathbf{q}, \nu) \right)^2 \right], \quad (4.17)$$

waarbij $\Pi_0(\mathbf{q}, \nu)$ de laagste orde zelfenergie van de fononpropagator voorstelt:

$$\Pi_0(\mathbf{q}, \nu) = \begin{array}{c} \mathbf{q}' \\ \curvearrowright \\ \bullet \quad \bullet \\ \curvearrowleft \\ \mathbf{q} - \mathbf{q}' \end{array}, \quad (4.18)$$

$$= \frac{i}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}'} |V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu'). \quad (4.19)$$

Dit is een uitdrukking voor de fononzelfenergie tot op tweede orde in T_0 . Het is echter gemakkelijk om diagrammen van hogere orde in T_0 op te schrijven. Deze diagrammen zijn alsnog van orde α . We kunnen deze diagrammen onmiddellijk in rekening brengen door een Dyson-reeks met de fononzelfenergie te sommeren, zoals in figuur 4.7. In dat

geval krijgen we:

$$\begin{aligned} \Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) &= \frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}}^{(F)} \right|^2 G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \times \\ &\times \left[\begin{aligned} &D_0(\mathbf{q}, \nu) \\ &+ \left(\frac{T_1}{\omega_0 T_0} - D_0(\mathbf{q}, \nu) \right)^2 \Pi_0(\mathbf{q}, \nu) \\ &+ \left(\frac{T_1}{\omega_0 T_0} - D_0(\mathbf{q}, \nu) \right)^2 \Pi_0(\mathbf{q}, \nu)^2 \mathcal{D}_0(\mathbf{q}, \nu) \\ &+ \dots \end{aligned} \right]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

wat gelijk is aan:

$$\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}}^{(F)} \right|^2 G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \left[D_0(\mathbf{q}, \nu) + \frac{\left(\frac{T_1}{\omega_0 T_0} - D_0(\mathbf{q}, \nu) \right)^2 \Pi_0(\mathbf{q}, \nu)}{1 - D_0(\mathbf{q}, \nu) \Pi_0(\mathbf{q}, \nu)} \right]. \quad (4.21)$$

Dit is een redelijk algemene uitdrukking voor de zelfenergie tot op eerste orde in α : veel van de diagrammen van de 3-fononinteractie zitten vervat in de zelfenergie $\Pi_0(\mathbf{q}, \nu)$, en we kunnen geen andere diagrammen met 1-elektron-2-fonon interacties maken zonder naar orde α^2 te gaan. In principe kan $\Pi_0(\mathbf{q}, \nu)$ vervangen worden door $\Pi(\mathbf{q}, \nu)$, de volledige zelfenergie van de fononpropagator, om een algemene uitdrukking te bekomen. Deze zelfenergie is echter te moeilijk om analytisch uit te rekenen, dus beperken we ons tot $\Pi_0(\mathbf{q}, \nu)$. Merk ook op dat wanneer we experimentele waarden voor de fononfrequenties nemen, of fononfrequenties die al gecorrigeerd zijn voor anharmoniciteit zoals in [5], dat deze correctie al deels in rekening is gebracht.

4.2.2 Berekening van de fononzelfenergie

Om de integralen in uitdrukking (4.21) uit te rekenen, hebben we een expliciete uitdrukking voor $\Pi_0(\mathbf{q}, \nu)$ nodig. Hiervoor vertrekken we vanuit de definitie (4.19):

$$\Pi_0(\mathbf{q}, \nu) = \frac{i}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}'} \left| V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)} \right|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu'). \quad (4.22)$$

In deze uitdrukking zijn $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(0)}$ en $D_0(\mathbf{q}, \nu)$ gekende functies, respectievelijk gegeven door uitdrukkingen (3.119) en (4.5). De integraal over ν' is eenvoudig uit te rekenen met complexe contourintegratie, en geeft:

$$i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu'}{2\pi} D_0(\mathbf{q} - \mathbf{q}', \nu - \nu') D_0(\mathbf{q}', \nu') = \frac{4\omega_0}{\nu^2 - 4\omega_0^2 + i\delta}. \quad (4.23)$$

Dit is de Greense functie van een fonon met frequentie $2\omega_0$. Hiermee wordt de uitdrukking voor de fononzelfenergie:

$$\Pi_0(\mathbf{q}, \nu) = \frac{2\omega_0^3}{\nu^2 - 4\omega_0^2 + i\delta} \sum_{\mathbf{q}'} \left| \frac{V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)}}{\hbar\omega_0} \right|^2. \quad (4.24)$$

De resterende integraal over \mathbf{q}' is verrassend moeilijk, en bevat veel subtiliteiten. We zullen hieronder deze integraal stap voor stap uitwerken.

De eerste stap is de som omzetten in een integraal, en uitdrukking (3.119) voor $V_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{(0)}$ in te vullen. Dan komt er:

$$\mathcal{I} := \sum_{\mathbf{q}} \left| \frac{V_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}^{(0)}}{\hbar\omega_0} \right|^2 = \frac{T_0^2 a_p^3}{(2\pi)^3} \int \left(|\varepsilon_{ijl}| n_i^{\mathbf{q}'} n_j^{\mathbf{q}'-\mathbf{q}} n_l^{\mathbf{q}} \right)^2 d^3\mathbf{q}'. \quad (4.25)$$

Hierbij worden de indices i, j, l gesommeerd over de waardes $\{x, y, z\}$. Eerst en vooral merken we op dat het integratiedomein heel groot is¹, en dat de vector \mathbf{q} eindig is. Dit laat ons toe om $n_j^{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$ te vervangen door $n_j^{\mathbf{k}}$:

$$\mathcal{I} = \frac{T_0^2 a_p^3}{(2\pi)^3} \int \left(|\varepsilon_{ijl}| n_i^{\mathbf{k}} n_j^{\mathbf{k}} n_l^{\mathbf{q}} \right)^2 d^3\mathbf{k}. \quad (4.26)$$

Formeel kan dit verantwoord worden door de substitutie $\mathbf{q}' \rightarrow a\mathbf{Q}'$ te maken voor een grote waarde a . Deze substitutie maakt \mathbf{q} verwaarloosbaar klein ten opzichte van $a\mathbf{Q}'$, maar laat de rest van de integraal onveranderd aangezien $n_i^{a\mathbf{K}} = n_i^{\mathbf{K}}$. Een ander argument, dat iets intuïtiever is, gaat als volgt: aangezien het integrandum eindig blijft in de limiet $|\mathbf{q}'| \rightarrow +\infty$, zal de voornaamste bijdrage aan de integraal komen van de regio waarin $|\mathbf{q}'| \gg |\mathbf{q}|$, en in deze regio hebben de vectoren $\mathbf{q}' - \mathbf{q}$ en \mathbf{q}' ongeveer dezelfde richting.

We kunnen het volume-element $d^3\mathbf{k}$ nu in bolcoördinaten schrijven, en de integralen over de hoekcoördinaten afzonderen:

$$\mathcal{I} = \frac{T_0^2 a_p^3}{(2\pi)^3} |\varepsilon_{ijl}| |\varepsilon_{abc}| n_l^{\mathbf{q}} n_c^{\mathbf{q}} \int n_i^{\mathbf{q}'} n_j^{\mathbf{q}'} n_a^{\mathbf{q}'} n_b^{\mathbf{q}'} d^3\mathbf{q}', \quad (4.27)$$

$$= \frac{T_0^2 a_p^3}{(2\pi)^3} \mathcal{E}_{ijkl} \mathcal{E}_{abc} n_l^{\mathbf{q}} n_c^{\mathbf{q}} \left(\int q'^2 dq' \right) \left(\int_0^\pi \int_0^{2\pi} n_i n_j n_a n_b \sin(\theta) d\theta d\varphi \right). \quad (4.28)$$

Hier is $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\theta, \varphi)$ een eenheidsvector die gedefinieerd wordt door de hoeken θ en φ . De expliciete uitdrukkingen voor de componenten van de eenheidsvector zijn vertrouwde uitdrukkingen:

$$n_x(\theta, \varphi) := \sin(\theta) \cos(\varphi), \quad (4.29)$$

$$n_y(\theta, \varphi) := \sin(\theta) \sin(\varphi), \quad (4.30)$$

$$n_z(\theta, \varphi) := \cos(\theta). \quad (4.31)$$

De angulaire integraal in (4.28) is dus in principe uit te rekenen door de sommaties over de componenten i, j, a, b expliciet uit te schrijven, en dan deze componenten in te vullen. Er bestaat echter ook een algemene identiteit voor integralen van de vorm (4.28):

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} n_{i_1} n_{i_2} \dots n_{i_\ell} \sin(\theta) d\theta d\varphi = \begin{cases} \frac{4\pi}{\ell+1} \delta_{(i_1 i_2 i_3 i_4 \dots i_{\ell-1} i_\ell)} & (\ell \text{ even}) \\ 0 & (\ell \text{ oneven}) \end{cases}. \quad (4.32)$$

Deze identiteit lijkt niet erg gekend te zijn in de literatuur. De enige referentie naar deze identiteit die ik heb gevonden is een vermelding in [120], zonder bewijs. Voor een bewijs verwijzen we naar [121], waar deze identiteit gebruikt wordt om een verzameling van carthesische bolfuncties opnieuw at the leiden. Deze carthesische bolfuncties zijn gekend

¹In principe is het integratiedomein oneindig. Verder in de afleiding wordt een grote cutoff voor deze integraal geïntroduceerd.

in de literatuur onder de naam Maxwell multipolen, maar slechts zeer weinig van hun eigenschappen waren terug te vinden in de bestaande literatuur².

Met deze identiteit wordt de integraal over vier eenheidsvectoren:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} n_i n_j n_a n_b \sin(\theta) d\theta d\varphi = \frac{4\pi}{5} \delta_{(ij}\delta_{ab)} = \frac{4\pi}{15} (\delta_{ij}\delta_{ab} + \delta_{ia}\delta_{jb} + \delta_{ib}\delta_{ja}), \quad (4.33)$$

en wordt vergelijking (4.28):

$$\mathcal{I} = \frac{T_0^2 a_p^3}{5(2\pi)^3} \delta_{(ij}\delta_{ab)} |\varepsilon_{ijl}| |\varepsilon_{abc}| n_l^{\mathbf{a}} n_c^{\mathbf{a}} \left(4\pi \int q'^2 dq' \right). \quad (4.34)$$

We kunnen de sommaties over i, j, a en b nu expliciet uitrekenen, en er komt:

$$\delta_{(ij}\delta_{ab)} |\varepsilon_{ijl}| |\varepsilon_{abc}| = \frac{4}{3} \delta_{lc}. \quad (4.35)$$

Dus er komt:

$$\mathcal{I} = \frac{4T_0^2 a_p^3}{15(2\pi)^3} \mathbf{n}^{\mathbf{a}} \cdot \mathbf{n}^{\mathbf{a}} \left[4\pi \int q'^2 dq' \right], \quad (4.36)$$

$$= \frac{4T_0^2}{15} \times \frac{a_p^3}{(2\pi)^3} \left[4\pi \int q'^2 dq' \right]. \quad (4.37)$$

Als we aannemen dat $k \in [0, +\infty]$, dan zal de radiale integraal uiteraard divergeren. Fysisch verwachten we echter dat enkel golfvectoren in de eerste Brillouinzone relevant zijn. In de continuümlimiet is de eerste Brillouinzone groot, maar niet oneindig groot. Dus kan het volume van de eerste Brillouinzone gebruikt worden als een cutoff voor de radiale integraal over q' . De grootte tussen vierkante haakjes zou dan gelijk moeten zijn aan het volume van de eerste Brillouinzone, die gelijk is aan $\frac{(2\pi)^3}{V_0}$ waarbij V_0 het volume van de eenheidscel is. Daarmee komt er uiteindelijk:

$$\sum_{\mathbf{q}'} \left| \frac{V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)}}{\hbar\omega_0} \right|^2 = \frac{4T_0^2}{15\tilde{V}_0}. \quad (4.38)$$

Hierbij hebben we het dimensieloze volume \tilde{V}_0 van de eenheidscel ingevoerd:

$$\tilde{V}_0 := \frac{V_0}{a_p^3} = \left(\frac{2m\omega_0}{\hbar} \right)^{\frac{3}{2}} V_0. \quad (4.39)$$

De integraal (4.38) zullen we nog regelmatig nodig hebben, ook bij de andere behandelingen van het anharmonisch polaron. Net zoals α , T_0 en T_1 is \tilde{V}_0 ook een dimensieloze materiaalparameter, die zal verschijnen in de resultaten. Deze is echter veel minder interessant dan de andere drie, en is voor veel materialen eenvoudig te berekenen.

Vullen we het resultaat (4.38) in in (4.24), dan komt er uiteindelijk een analytische uitdrukking voor de fononzelfenergie tot op laagste orde:

$$\Pi_0(\mathbf{q}, \nu) = \frac{2T_0^2}{15\tilde{V}_0} \frac{4\omega_0^3}{\nu^2 - 4\omega_0^2 + i\delta} + O(T_0^4). \quad (4.40)$$

²Oorspronkelijk hebben we de Maxwell multipolen en hun eigenschappen afgeleid om de vele ingewikkelde angulaire integralen op te lossen die voorkomen bij het oplossen van de integraalvergelijkingen in de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar variationele methodes (zie appendix D). Deze route werd echter achterwege gelaten toen duidelijk werd dat deze methodes de grondtoestandsenergie van het anharmonisch polaron sterk onderschatten.

4.2.3 Verdere berekening van de polaronzelfenergie

Vergelijking (4.40) kan ingevuld worden in (4.21) om de zelfenergie van het polaron te berekenen. Vooralere we dit doen en de integraal rechtstreeks beginnen uit te rekenen, helpt het echter om te focussen op de term tussen vierkante haakjes in (4.21). We geven deze term het symbool $F(\mathbf{q}, \nu)$:

$$F(\mathbf{q}, \nu) := D_0(\mathbf{q}, \nu) + \frac{\left(\frac{T_1}{T_0} - \omega_0 D_0(\mathbf{q}, \nu)\right)^2 \Pi_0(\mathbf{q}, \nu)}{1 - D_0(\mathbf{q}, \nu) \Pi_0(\mathbf{q}, \nu)}, \quad (4.41)$$

$$= \omega_0 \frac{2(\nu^2 - 4\omega_0^2 + i\delta) - \frac{4T_0 T_1}{15\tilde{V}_0} \omega_0^2 + \frac{8T_1^2}{15\tilde{V}_0} (\nu^2 - \omega_0^2 + i\delta)}{(\nu^2 - \omega_0^2 + i\delta)(\nu^2 - 4\omega_0^2 + i\delta) - \frac{16T_0^2}{15\tilde{V}_0} \omega_0^4}. \quad (4.42)$$

Dit is dus een rationale functie in ν , wat betekent dat deze functie kan gesplitst worden in partiëlbreuken. Dit geeft een meer intuïtieve vorm van deze term:

$$F(\mathbf{q}, \nu) = c_1 \frac{2\omega_0 x_1}{\nu^2 - \omega_0^2 x_1^2 + i\delta} + c_2 \frac{2\omega_0 x_2}{\nu^2 - \omega_0^2 x_2^2 + i\delta}. \quad (4.43)$$

In deze uitdrukking zijn de parameters x_1 , x_2 , c_1 en c_2 gegeven door:

$$x_1 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(5 - 3\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0}} \right)}, \quad (4.44)$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(5 + 3\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0}} \right)}, \quad (4.45)$$

$$c_1 = \frac{1}{2x_1} \left(1 + \frac{4T_1^2}{15\tilde{V}_0} + \left[1 + \frac{4}{15\tilde{V}_0} \left(\frac{8}{3} T_0 T_1 - T_1^2 \right) \right] \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0}}} \right), \quad (4.46)$$

$$c_2 = \frac{1}{2x_2} \left(1 + \frac{4T_1^2}{15\tilde{V}_0} - \left[1 + \frac{4}{15\tilde{V}_0} \left(\frac{8}{3} T_0 T_1 - T_1^2 \right) \right] \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0}}} \right). \quad (4.47)$$

Ondanks het feit dat de uitdrukkingen voor x_1 , x_2 , c_1 en c_2 vrij uitgebreid zijn, zijn deze gewoon gekende functies van de materiaalparameters T_0 , T_1 , en \tilde{V}_0 . Uitdrukking (4.43) is de gewogen som van twee fonon Greense functies: één met fononfrequentie $\omega_0 x_1$, en één met fononfrequentie $\omega_0 x_2$. c_1 en c_2 zijn de gewichten van deze twee termen.

We kunnen (4.43) invullen in (4.21) om te komen tot:

$$\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}}^{(F)} \right|^2 G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \left[c_1 \frac{2\omega_0 x_1}{\nu^2 - \omega_0^2 x_1^2 + i\delta} + c_2 \frac{2\omega_0 x_2}{\nu^2 - \omega_0^2 x_2^2 + i\delta} \right]. \quad (4.48)$$

Met uitdrukkingen (3.118) en (4.4) voor $V_{\mathbf{q}}^{(F)}$ en $G_0(\mathbf{k}, \omega)$ zijn de resterende integralen opnieuw rechtstreeks te berekenen. De berekening is analoog aan de berekening van de zelfenergie binnen het Fröhlich model [43]. Beide integralen zijn van de vorm:

$$\frac{i}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\nu}{2\pi} \sum_{\mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}}^{(F)} \right|^2 G_0(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega - \nu) \frac{2\omega_0 x}{\nu^2 - \omega_0^2 x^2 + i\delta} = -\frac{\alpha}{a_p k} \arctan \left(\frac{a_p k}{\sqrt{x - \frac{\omega}{\omega_0} - i\delta}} \right). \quad (4.49)$$

Dan krijgen we uiteindelijk voor de zelfenergie:

$$\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{c_1 \alpha}{a_p k} \arctan \left(\frac{a_p k}{\sqrt{x_1 - \frac{\omega}{\omega_0} - i\delta}} \right) - \frac{c_2 \alpha}{a_p k} \arctan \left(\frac{a_p k}{\sqrt{x_2 - \frac{\omega}{\omega_0} - i\delta}} \right) + O(\alpha^2). \quad (4.50)$$

Samen met uitdrukkingen (4.44)-(4.47) is dit een analytische uitdrukking voor de zelfenergie van het anharmonisch polaron. De vorm van de twee termen doet sterk denken aan de zelfenergie van het Fröhlich polaron, uitdrukking (2.34).

Om iets meer intuïtie te geven over uitdrukking (4.50) bekijken we het geval zonder 3-fonontermen, $T_0 = 0$. In dat geval krijgen we:

$$\begin{aligned} x_1 &= 1, \\ x_2 &= 2, \\ c_1 &= 1, \\ c_2 &= \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0}, \end{aligned}$$

en komt er voor de zelfenergie:

$$\Sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{\alpha}{a_p k} \arctan \left(\frac{a_p k}{\sqrt{1 - \frac{\omega}{\omega_0} - i\delta}} \right) - \frac{2\alpha T_1^2}{15\tilde{V}_0} \frac{1}{a_p k} \arctan \left(\frac{a_p k}{\sqrt{2 - \frac{\omega}{\omega_0} - i\delta}} \right) + O(\alpha^2). \quad (4.51)$$

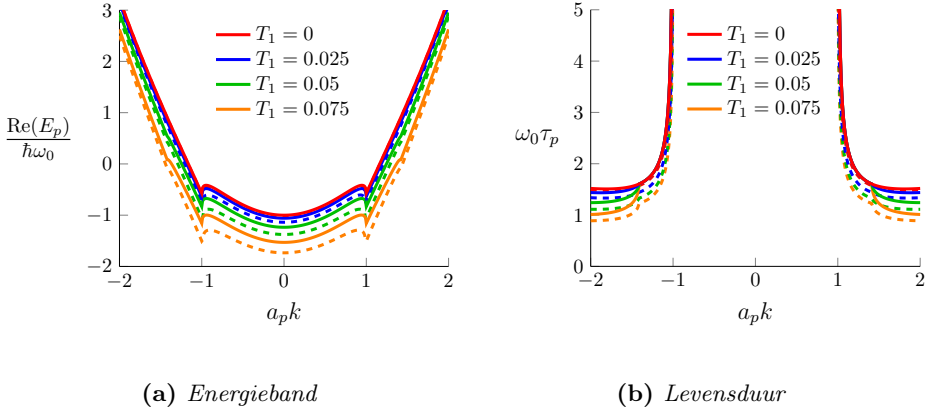
De eerste term is de Fröhlich zelfenergie (2.34), aangezien de $-i\delta$ in de vierkantswortel gewoon leidt tot een complex toegevoegde: $\sqrt{x - i\delta} = \sqrt{x}^*$ voor $x \in \mathbb{R}$. De tweede term is een nieuwe term, die wordt geïntroduceerd door de 1-elektron-2-fonon interactie: als $T_1 = 0$ verdwijnt deze term en krijgen we de Fröhlich zelfenergie (2.34).

De eerste term is imaginair wanneer $\omega > \omega_0$, terwijl de tweede term imaginair is voor $\omega > 2\omega_0$: dit is een gevolg van het feit dat het elektron via de Fröhlich-interactie één fonon met energie $\hbar\omega_0$ kan aanmaken, terwijl het elektron via de 1-elektron-2-fonon interactie tegelijk twee fononen met energie $\hbar\omega_0$ moet maken. Het effect van de 3-fonontermen is iets minder interessant: het enige effect is dat de polen in de boogtangensfuncties worden verschoven naar andere waarden, en dat de gewichten c_1 en c_2 iets anders zijn. Dit kunnen we begrijpen als een soort van “hernormalisatie” van de fononfrequenties. We zullen deze conclusie vaak terugzien in onze resultaten, wanneer we T_0 variëren.

4.3 Grondtoestandsenergie en effectieve massa

Net zoals bij het Fröhlich polaron kunnen uit de zelfenergie (4.50) informatie halen over de grondtoestandsenergie en de effectieve massa van het polaron. De energieband $E_p(\mathbf{k})$ van het polaron bij temperatuur 0 is gegeven door de polen van zijn Greense functie. Zoals we getoond hebben in hoofdstuk 2 komt dit neer op het oplossen van de volgende transcendente vergelijking (2.32):

$$E_p(\mathbf{k}) = \varepsilon_{\mathbf{k}} + \Sigma \left(\mathbf{k}, \frac{E_p(\mathbf{k})}{\hbar} \right). \quad (4.52)$$



Figuur 4.8. De energieband en levensduur van het anharmonisch polaron. De volle lijnen werden berekend zonder 3-fonon termen ($T_0 = 0$), en de stippellijnen werden berekend met 3-fonon termen ($T_0 = 0.01$). De andere gebruikte parameters zijn de typische waarden $\alpha = 1$ en $\tilde{V}_0 = 0.001$ (zie tabel 3.1). Herinner dat $a_p = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_0}}$.

Met $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}$ en tot op eerste orde in α wordt de (complexe) energieband dan:

$$E_p(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} + \Sigma\left(\mathbf{k}, \frac{\hbar k^2}{2m_b}\right) + O(\alpha^2), \quad (4.53)$$

$$= \hbar\omega_0 \left((a_p k)^2 - \alpha \left[\frac{c_1}{a_p k} \arcsin\left(\frac{a_p k}{\sqrt{x_1}}\right) + \frac{c_2}{a_p k} \arcsin\left(\frac{a_p k}{\sqrt{x_2}}\right) + O(T_0^4) \right]^* \right) + O(\alpha^2). \quad (4.54)$$

Het reëel deel van deze uitdrukking kunnen we interpreteren als de energie van een polaron met golfvector \mathbf{k} , en het imaginair deel kunnen we interpreteren als de inverse levensduur τ_p van dit polaron:

$$E_p(\mathbf{k}) = \text{Re}(E_p(\mathbf{k})) + i \frac{\hbar}{\tau_p(\mathbf{k})}. \quad (4.55)$$

De energie en levensduur van het anharmonisch polaron werden geplot in figuur 4.8. Op deze figuur is te zien hoe de energieband voor $|a_p k| < 1$ ongeveer parabolisch is, en dat de levensduur van het polaron in deze regio oneindig is. Intuïtief kunnen we dit verwachten voor een groot polaron, dat zich essentieel gedraagt als een vrij elektron met een andere effectieve massa. Dit volgt ook uit uitdrukking (4.54): als $|a_p k| < \sqrt{x_1} \approx 1$, zijn de argumenten van beide boogsinussen kleiner dan 1, zodat de energieband reëel is.

Zodra $a_p k > \sqrt{x_1}$ wordt de levensduur van het polaron eindig, wat ook tot een knik in de energieband leidt. Wanneer $T_1 \neq 0$ is er nog een tweede knik, namelijk bij $|a_p k| = \sqrt{x_2} \approx \sqrt{2}$: dit is het punt waarbij de tweede term in (4.54) ook complex wordt. Dit gaat gepaard met een extra afname van de levensduur van het polaron. Merk op dat deze knik een artefact is van het feit dat we storingsrekening tot op orde α uitvoeren. Zoals besproken in hoofdstuk 2 is uitdrukking (4.54) enkel geldig wanneer k klein genoeg is. Wanneer hogere orde correcties in rekening worden gebracht, is de energieband opnieuw glad [57].

De stippellijnen in figuur (4.8) stellen de situatie voor waarbij $T_0 \neq 0$. Het effect van

de 3-fonon termen lijkt vooral een extra verlaging van de energie te zijn, die echter niet constant is voor alle k . De knikken bij x_1 en x_2 verschuiven wel een beetje, maar zo weinig dat dit op de figuur amper te zien is. Het effect van deze verschuivingen is veel kleiner dan de extra verlaging van de energie.

Om de grondtoestandsenergie en effectieve massa van het polaron te vinden, kan de energieband (4.54) geëxpandeerd worden tot op tweede orde in k zoals in (2.37). Dit levert:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} = -\alpha \left[\frac{c_1}{\sqrt{x_1}} + \frac{c_2}{\sqrt{x_2}} + O(T_0^4) \right] - O(\alpha^2), \quad (4.56)$$

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} = 1 + \frac{\alpha}{6} \left(\frac{c_1}{x_1^{3/2}} + \frac{c_2}{x_2^{3/2}} + O(T_0^4) \right) + O(\alpha^2). \quad (4.57)$$

In de berekening van de fononzelfenergie $\Pi_0(\mathbf{q}, \nu)$ werden alle termen van orde T_0^4 en hoger verwaarloosd. Omdat het resultaat dus toch slechts geldig is tot op orde T_0^2 , kunnen we deze uitdrukkingen nog expanderen tot op deze orde. Dit levert de volgende uitdrukkingen voor de bindingsenergie en de effectieve massa:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} \approx -\alpha - \frac{\sqrt{2}}{15} \frac{\alpha}{\tilde{V}_0} \left[T_1^2 + \frac{4(2\sqrt{2}-1)}{3} T_0 T_1 + \frac{2(5\sqrt{2}+2)}{9} T_0^2 \right], \quad (4.58)$$

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} \approx 1 + \frac{\alpha}{6} + \frac{1}{90\sqrt{2}} \frac{\alpha}{\tilde{V}_0} \left[T_1^2 + \frac{4(4\sqrt{2}-1)}{3} T_0 T_1 + \frac{4(11\sqrt{2}+1)}{9} T_0^2 \right]. \quad (4.59)$$

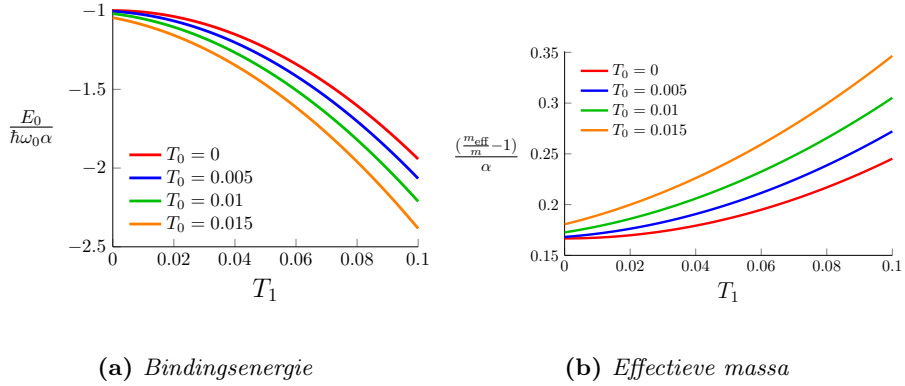
Deze uitdrukkingen zijn exact tot op eerste orde in α en tweede orde in T_0 . We kunnen dit zien als het centrale resultaat van dit hoofdstuk. In verdere hoofdstukken zullen we ook resultaten voor intermediaire en sterke koppeling afleiden, en zullen we telkens met deze uitdrukkingen vergelijken als controle. We zullen ook regelmatig verwijzen naar het resultaat met $T_0 = 0$:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} = -\alpha - \frac{\sqrt{2}\alpha T_1^2}{15\tilde{V}_0} - O(\alpha^2), \quad (4.60)$$

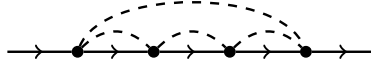
$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{6} - \frac{\alpha T_1^2}{90\sqrt{2}\tilde{V}_0} - O(\alpha^2)} = 1 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha T_1^2}{90\sqrt{2}\tilde{V}_0} + O(\alpha^2). \quad (4.61)$$

Figuur 4.9 toont de bindingsenergie en effectieve massa van het anharmonische polaron. Het is duidelijk dat zowel de 1-elektron-2-fononinteractie als de 3-fononinteractie de bindingsenergie van het polaron verlagen (i.e. de binding wordt sterker, omdat de energie negatief is), en de effectieve massa van het polaron verhogen. Dit is geen verrassing, aangezien dit dezelfde conclusies zijn als voor de Fröhlich interactie. Een polaron met Hamiltoniaan (4.1)-(4.3) heeft bovenop de Fröhlich interactie nog twee andere kanalen om met het rooster te interageren, en zal deze interacties gebruiken om zijn energie te verlagen. Merk op dat we voor figuur 4.9b) de geëxpandeerde vorm van de effectieve massa hebben gebruikt, en dus impliciet hebben aangenomen dat α klein is.

Deze grafieken werden gemaakt met bescheiden waarden voor de anharmonische materiaalparameters: $T_0 \sim 0.01$ en $T_1 \sim 0.1$. Er moet echter opgemerkt worden dat we weinig data hebben over hoe groot deze parameters in echte materialen zijn. In hoofdstuk 3,



Figuur 4.9. De bindingsenergie en de effectieve massa van het anharmonisch polaron als functie van de anharmonische materiaalparameters T_0 en T_1 , voor een typische waarde $\tilde{V}_0 = 0.001$.



Figuur 4.10. Een voorbeeld van een diagram voor de zelfenergie dat niet te schrijven valt in termen van T_1^2/\tilde{V}_0 : de voorfactor is $\alpha^2 T_1^4/\tilde{V}_0$.

tabel 3.1 hebben we besproken dat $T_1 \sim 10^{-3}$ in de enige materialen waarvoor T_1 gekend is. Voor deze materialen zal het effect van anharmoniteit dan uiteraard verwaarloosbaar zijn. Het is niet duidelijk of T_1 in alle materialen zo laag is, of dat deze materialen gewoon toevallig zeer harmonisch zijn. Men kan echter verwachten dat T_0 en T_1 groter zijn in materialen met lichtere atomen, zoals besproken in hoofdstuk 3.

Tenslotte maken we nog een terzijds opmerking. Alle resultaten van dit hoofdstuk, en de rest van de thesis, hangen enkel af van de combinaties $T_0/\sqrt{\tilde{V}_0}$ en $T_1/\sqrt{\tilde{V}_0}$. Dit kan bijvoorbeeld gezien worden in vergelijkingen (4.58)-(4.59). Aangezien we T_0 en T_1 toch arbitrair gedefiniëerd hebben, zouden we ervoor kunnen kiezen om twee nieuwe anharmonische materiaalparameters te introduceren:

$$\tilde{T}_0 := \frac{T_0}{\sqrt{\tilde{V}_0}}, \quad (4.62)$$

$$\tilde{T}_1 := \frac{T_1}{\sqrt{\tilde{V}_0}}, \quad (4.63)$$

en in dat geval zouden alle resultaten kunnen onderzocht worden in termen van deze twee parameters, in plaats van de drie parameters T_0 , T_1 en \tilde{V}_0 . We hebben er echter bewust voor gekozen om dit niet te doen, omdat dit een artefact is van de benaderingen die we hebben gemaakt. Wanneer de polaronzelfenergie tot op hogere orde in α wordt geëxpandeerd, bevat de expansie bijvoorbeeld het diagram van figuur 4.10. Dit diagram heeft één “fononlus” van lengte vier: we kunnen van de eerste vertex vertrekken, en enkel fononlijnen volgen om terug bij dezelfde vertex uit te komen. In appendix B wordt aangetoond dat de wiskundige uitdrukking van een diagram één divergerende integraal van de vorm (4.38) heeft voor elke fononlus, en dus één factor $1/\tilde{V}_0$ voor elke fononlus.

Het diagram in figuur (4.38) is dus evenredig met T_1^4/\tilde{V}_0 , wat niet meer kan geschreven worden in termen van (4.63). Over het algemeen zullen we dit bij veel van de hogere orde diagrammen tegenkomen, dus hebben we ervoor gekozen om de factoren \tilde{V}_0 expliciet te laten staan. Veel maakt dit niet uit: kwalitatief verandert dit niets aan de resultaten.

4.4 Samenvatting

In dit hoofdstuk werden de Feynmanregels afgeleid die overeenkomen met de Hamiltoniaan uit hoofdstuk 3. Hiervoor werd een reeds bestaande methode gebruikt [54], die geldig is voor een willekeurige Hamiltoniaan. Met deze Feynmanregels en een diagrammatische expansie werd vervolgens de energie en effectieve massa van het anharmonisch polaron berekend tot op laagste orde in α . Deze techniek is standaard voor de berekening van de energie en effectieve massa van het harmonisch polaron: de berekening is uitgebreider aangezien er extra diagrammen in de zelfenergie moeten meegenomen worden. Uit het resultaat volgt dat zowel de 1-elektron-2-fonon interactie als de 3-fonon interactie de energie van het polaron verlagen, en de effectieve massa verhogen. Wanneer $T_0 = T_1 = 0$ reduceren de resultaten zich tot de gekende resultaten voor het Fröhlich polaron [2, 43], zoals verwacht.

Optische conductiviteit

De resultaten van dit hoofdstuk zullen gepubliceerd worden in:

M. Houtput and J. Tempere, “Optical conductivity of an anharmonic large polaron gas”,
In preparation

In hoofdstuk 4 hebben we ons beperkt tot de statische eigenschappen van het polaron, zoals de bindingsenergie en de effectieve massa. Nochtans kan met de afgeleide Hamiltoniaan veel meer gedaan worden. Eén van de grootheden die van groot experimenteel belang is, is de conductiviteit van een polarongas. Bijvoorbeeld, in het experiment op hydrides onder hoge druk kan men voornamelijk informatie uit het materiaal halen door gebruik te maken van optische metingen [26, 35, 122].

De lineaire elektron-fonon koppeling in de Fröhlich Hamiltoniaan zal (in de limiet van zwakke koppeling $\alpha \lesssim 1$) leiden tot twee experimenteel meetbare effecten: een extra piek in het infrarode absorptiespectrum van het materiaal, en een eindige DC mobiliteit van de elektronen bij eindige temperaturen vanwege de botsing met thermisch geëxciteerde fononen. Beide effecten volgen uit de optische conductiviteit $\sigma(\omega)$, die uit de microscopische Kubo-formule kan berekend worden: dit hebben we besproken in hoofdstuk 2.

De conductiviteit $\sigma(\omega)$ stelt de respons voor van het polarongas op een AC elektrisch veld. Er kunnen echter nog andere interpretaties gegeven worden aan de verschillende delen van deze responsfunctie:

- $\sigma(0)$ stelt de DC conductiviteit van het polarongas voor. Hier kan onder andere de mobiliteit van de elektronen en de resistiviteit $\rho(0) = 1/\sigma(0)$ uit berekend worden.
- Het reëel deel van de conductiviteit is evenredig met de absorptiecoëfficiënt $\Gamma(\omega)$ van het materiaal [123]:

$$\Gamma(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_0 c n} \operatorname{Re}[\sigma(\omega)]. \quad (5.1)$$

Hierbij is n de brekingsindex van het materiaal. Aangezien het optische absorptiespectrum van een materiaal eenvoudig te meten is [66, 67, 124], is dit één van de meest populaire methodes om de polaroneigenschappen experimenteel te meten. Theoretische modellen voor $\operatorname{Re}[\sigma(\omega)]$ zijn daarbij uiteraard belangrijk.

- Het imaginair deel van de conductiviteit is gerelateerd aan het reëel deel van de dielektrische functie:

$$\operatorname{Re}[\varepsilon(\omega)] = 1 - \frac{\operatorname{Im}[\sigma(\omega)]}{\varepsilon_{\text{vac}} \omega}. \quad (5.2)$$

De dielektrische functie kan ook geïnterpreteerd worden als de respons van de elektronen op het aangelegde elektrisch veld.

- Tenslotte merken we nog op dat de conductiviteit in zijn geheel gerelateerd is aan de complexe brekingsindex \tilde{N} van het materiaal:

$$\tilde{N} = \sqrt{1 + \frac{i\sigma(\omega)}{\epsilon_{\text{vac}}\omega}}. \quad (5.3)$$

Deze eigenschap is belangrijk als men in de praktijk wilt werken met de respons van het materiaal op invallend laserlicht [125–127].

In dit hoofdstuk zullen we ons toezien op de berekening van de conductiviteit van een anharmonisch polaron. De berekening is beperkt tot zwakke koppeling, maar neemt wel het algemenere geval van een multi-polaron gas in rekening, zoals in realistische materialen ook het geval is [69]. Voor meer dan één polaron kunnen alle termen in de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82) in principe bijdragen aan de conductiviteit. We zullen echter zoals in de rest van de thesis de anharmonische interactietermen met meer dan één elektron verwaarlozen: $T_2 = T_3 = 0$, aangezien we verwachten dat deze termen niet zo belangrijk zijn als de 3-fonon termen en 1-elektron-2-fonon termen. Daarenboven blijkt dat de laagste orde bijdragen van deze termen van orde α^2 zijn, terwijl in de limiet van zakke koppeling enkel termen van orde α worden meegenomen.

5.1 Memory function formalisme

5.1.1 De Kubo formule en de memory function

Het startpunt van de berekening van de conductiviteit uit eender welke Hamiltoniaan is de Kubo-Greenwood formule [43]. De conductiviteit is gedefinieerd via de verwachtingswaarde van de elektronenstroom \mathbf{J} als een extern elektrisch veld \mathbf{E} wordt aangelegd¹:

$$\langle \hat{\mathbf{J}}(\omega) \rangle = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) + O(\mathbf{E}^2), \quad (5.4)$$

De verwachtingswaarde in het linkerlid kan uitgerekend worden tot op eerste orde met de standaard Kubo formule [128, 129]. Deze berekening levert de volgende algemene uitdrukking voor de conductiviteit [43, 69]:

$$\sigma(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \left(i \frac{ne^2}{m_b(\omega + i\delta)} + \frac{e^2}{Vm_b^2\hbar(\omega + i\delta)} \int_0^{+\infty} \langle [\hat{P}_x(t), \hat{P}_x(0)] \rangle e^{i(\omega + i\delta)t} dt \right). \quad (5.5)$$

waarbij $n := N/V$ de elektrondichtheid is, en $\hat{\mathbf{P}}$ de totale impulsoperator van alle elektronen is:

$$\hat{\mathbf{P}} = \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_{\text{el},i}. \quad (5.6)$$

¹Ondanks het feit dat deze vorm is afgeleid voor isotrope systemen, geldt hij ook voor kubische systemen. Meer algemeen is de conductiviteit een matrix $\sigma_{ij}(\omega)$. De derde orde termen in onze Hamiltoniaan (3.77)-(3.80) zijn in principe niet isotroop, maar de conductiviteit moet nog altijd voldoen aan de symmetrie-eigenschap (3.28), zodat de conductiviteit voor een kubisch kristal nog steeds isotroop is: $\sigma_{ij}(\omega) = \sigma(\omega)\delta_{ij}$.

Deze uitdrukking moet geïnterpreteerd worden in het Heisenbergbeeld, aangezien de operatoren tijdsafhankelijk zijn. Deze uitdrukking is ook geldig bij eindige temperatuur, zolang de verwachtingswaarde in deze uitdrukking geïnterpreteerd wordt als een kwantumstatistische verwachtingswaarde:

$$\langle \hat{A} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \hat{A} \right]. \quad (5.7)$$

De eerste term in (5.5) is de welgekende Drude conductiviteit van het ideale elektronengas. Het effect van de elektron-fonon interactie komt enkel tevoorschijn via de tweede term: dit is dan ook de meest interessante term. Om deze reden is het de gewoonte om deze tweede term een speciale naam te geven. Wanneer in de literatuur de conductiviteit van een polaron wordt berekend, wordt deze vaak in de volgende vorm geschreven [74, 130]:

$$\sigma(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} i \frac{ne^2}{m_b} \frac{1}{\omega + i\delta - \Sigma(\omega)}, \quad (5.8)$$

waarbij $\Sigma(\omega)$ de *memory function* wordt genoemd. Deze uitdrukking voor de conductiviteit is geldig als de volgende vorm voor de memory function gekozen wordt:

$$\Sigma(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\Sigma_0(\omega + i\delta)}{1 + \frac{\Sigma_0(\omega + i\delta)}{\omega + i\delta}} = \frac{\Sigma_0(\omega)}{1 + \frac{\Sigma_0(\omega) - \Sigma_0(0)}{\omega}}, \quad (5.9)$$

met $\Sigma_0(\omega)$ een functie die we de benaderende memory function zullen noemen:

$$\Sigma_0(\omega) := \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{(\omega + i\delta)}{iNm_b\hbar} \int_0^{+\infty} e^{i(\omega + i\delta)t} \left\langle \left[\hat{P}_x(t), \hat{P}_x(0) \right] \right\rangle dt. \quad (5.10)$$

Er zijn nog een aantal andere redenen om voor het memory function formalisme te kiezen. Ten eerste blijkt dat theorieën bij sterke koppeling ook een conductiviteit in deze vorm opleveren [74], waarbij de memory function gemakkelijker te berekenen is dan de Kubo formule (5.5). Ten tweede is het in de vorm (5.8) duidelijk dat een imaginair deel van de memory function voor een dampingterm in de conductiviteit zal zorgen, zeker bij $\omega \rightarrow 0$. Dit zal de uitdrukkingen laten convergeren bij eindige temperaturen. Ten derde kan de limiet voor $\delta \rightarrow 0^+$ afzonderlijk uitgerekend worden voor de memory function: de functie $\Sigma(\omega)$ is een analytische functie met een goed gedefiniëerd reëel en imaginair deel.

5.1.2 De krachtoperator

De Kubo-formule kan nog in een andere vorm geschreven worden. Deze vorm is populair voor het polaronprobleem [8, 69], en zal zeer nuttig blijken wanneer deze toegepast wordt op de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82). In vergelijking (5.10) kunnen twee partiële integraties en het Feynman-Hellman theorema toegepast worden om te komen tot:

$$\Sigma_0(\omega) := \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{1}{iNm_b\hbar(\omega + i\delta)} \int_0^{+\infty} e^{-\delta t} (e^{i\omega t} - 1) \left\langle \left[\hat{F}_x(t), \hat{F}_x(0) \right] \right\rangle dt. \quad (5.11)$$

Hierbij is de (Hermitische) krachtoperator gedefiniëerd als:

$$\hat{\mathbf{F}}(t) := \frac{d\hat{\mathbf{P}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\mathbf{P}}(t)]. \quad (5.12)$$

Alle randtermen van de partiële integraties vallen weg omdat $[\hat{P}_x(0), \hat{P}_x(0)] = 0$, en omdat het integrandum exponentieel gedempt is voor $t \rightarrow +\infty$.

Het voordeel van de uitdrukking te schrijven met de krachtoperatoren wordt duidelijk wanneer deze uitgerekend wordt met behulp van (5.12) en de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82). Met de identiteit:

$$[\hat{\rho}_{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{P}}] = -\hbar \mathbf{k} \hat{\rho}_{\mathbf{k}}, \quad (5.13)$$

kan onmiddellijk aangetoond worden dat:

$$\hat{\mathbf{F}} = i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left[V_{\mathbf{k}}^{(F)} (\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} V_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}}^{(1)} (\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}) \right] \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}. \quad (5.14)$$

In het algemeen kan aangetoond worden dat alle termen die enkel elektron-operatoren of fonon-operatoren bevatten wegvallen. Er blijven dus enkel termen over die overeenkomen met een vorm van elektron-fonon koppeling. Om de volgende berekeningen te vereenvoudigen, helpt nog om de volgende operator in te voeren:

$$\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}} := V_{\mathbf{k}}^{(F)} (\hat{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{q}} V_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}, \mathbf{q}}^{(1)} (\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}), \quad (5.15)$$

$$\hat{\mathbf{F}} = i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}. \quad (5.16)$$

$\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}$ is een operator die de twee mogelijke processen voorstelt waarbij het elektron een impuls \mathbf{k} kan verliezen, en fononen met totale impuls \mathbf{k} kan creëren. De operator $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}$ is bosonisch, en voldoet aan $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}^{\dagger} = \hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{k}}$.

5.1.3 De zwakke koppeling limiet

De benaderende memory function (5.11) kan exact berekend worden tot op eerste orde in α . Aangezien zowel $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ als $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)}$ evenredig zijn met $\sqrt{\alpha}$, betekent dit dat $\hat{F}_i \hat{F}_j \sim \alpha$. Door met de kracht-kracht correlatiefunctie te werken, komt er automatisch een factor α voorop, en mag in de rest van de uitdrukking overal $\alpha = 0$ gesteld worden als tot op eerste orde in α gewerkt wordt. In het bijzonder maakt dit het mogelijk om de verwachtingswaarden van elektron en fononen te factoriseren:

$$\langle \hat{A}_{\text{el}} \hat{B}_{\text{ph}} \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \left[e^{-\beta(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{ph}}) + O(\alpha)} \hat{A}_{\text{el}} \hat{B}_{\text{ph}} \right], \quad (5.17)$$

$$= \frac{1}{Z_{\text{el}}} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}_{\text{el}}} \hat{A}_{\text{el}} \right] \frac{1}{Z_{\text{ph}}} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}_{\text{ph}}} \hat{B}_{\text{ph}} \right] + O(\alpha), \quad (5.18)$$

$$= \langle \hat{A}_{\text{el}} \rangle_0 \langle \hat{B}_{\text{ph}} \rangle_0 + O(\alpha). \quad (5.19)$$

Tot op laagste orde in α kan het elektronprobleem en het fononprobleem dus gescheiden worden van elkaar. Dit laat ons toe om een vrij algemene uitdrukking voor de benaderende memory function tot op laagste orde in α af te leiden.

De berekening begint bij de verwachtingswaarde van de kracht-kracht correlatiefunctie, die voorkomt in uitdrukking (5.10) voor de memory function:

$$\langle [\hat{F}_i(t), \hat{F}_j(0)] \rangle = \langle e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{F}_i e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{F}_j \rangle - \langle \hat{F}_j e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \hat{F}_i e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t} \rangle. \quad (5.20)$$

De Hamiltoniaan \hat{H} kan nu vervangen worden door de niet-interagerende Hamiltoniaan \hat{H}_0 :

$$\hat{H}_0 := \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{ph}}, \quad (5.21)$$

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\text{el},i}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(C)} (\hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} - N), \quad (5.22)$$

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(0)} (\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}}) (\hat{b}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}}). \quad (5.23)$$

Er geldt uiteraard dat $[\hat{H}_{\text{el}}, \hat{H}_{\text{ph}}] = 0$, aangezien dit over twee verschillende systemen gaat. Deze strategie werkt ook in meer algemene gevallen, zoals wanneer men ook 4-fonontermen of 3-elektrontermen mee in rekening probeert te brengen - in dat geval moeten \hat{H}_{el} en \hat{H}_{ph} vervangen worden door hun algemenere uitdrukkingen.

De kracht-kracht correlatiefunctie kan dus volledig gefactoriseerd worden in een stuk dat te maken heeft met de elektronen, en een stuk dat te maken heeft met de fononen. Met de vorm (5.16) voor de krachtoperator $\hat{\mathbf{F}}$ komt er na een rechtstreekse berekening:

$$\left\langle \left[\hat{F}_i(t), \hat{F}_j(0) \right] \right\rangle = \text{Im} \left[\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} k_i q_j \left\langle \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}(t) \hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{q}}(0) \right\rangle \langle \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(0) \rangle \right]. \quad (5.24)$$

Beschouw nu de verwachtingswaarde $\langle \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(0) \rangle$. Ten eerste kan aangetoond worden dat de verwachtingswaarde 0 is tenzij $\mathbf{k} = \mathbf{q}$. Intuïtief is dit logisch, aangezien er anders geen behoud van impuls zou zijn. Maar evenzeer kan de eigenschap algemeen aangetoond worden. Aangezien $[\hat{H}_{\text{el}}, \hat{\mathbf{P}}] = 0$, is de totale impuls een goed kwantumgetal en kan een basis van toestanden gekozen worden die zowel eigentoestanden van \hat{H}_{el} als van $\hat{\mathbf{P}}$ zijn. Noem deze eigentoestanden $|n\rangle$, en daarmee wordt de verwachtingswaarde:

$$\langle \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(0) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{el}} t} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{el}} t} \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | n \rangle e^{-\beta E_n}, \quad (5.25)$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{m, n} \langle m | \hat{\rho}_{\mathbf{k}} | n \rangle^* \langle m | \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | n \rangle e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_m) t} e^{-\beta E_n}. \quad (5.26)$$

De verwachtingswaarde $\langle m | \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | n \rangle$ is enkel verschillend van 0 als $|m\rangle$ een eigentoestand is met een totale impuls die \mathbf{q} meer is dan de toestand $|n\rangle$. Opdat beide verwachtingswaardes verschillend van nul zijn, moet dus automatisch gelden dat $\mathbf{k} = \mathbf{q}$.

De verwachtingswaarde die blijft staan is evenredig met de Fourier-transformatie van de dynamische structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ van het elektrongas. De dynamische structuurfactor bevat informatie over de interacties en correlaties van het elektrongas, en is gekend in de literatuur [43]. Er doen verschillende conventies voor de dynamische structuurfactor de ronde. De definitie die wij zullen hanteren is de volgende [43]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) := \frac{1}{2\pi N} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{k}}(t) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (5.27)$$

Dan kan dus geschreven worden dat:

$$\langle \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{\rho}_{\mathbf{q}}(0) \rangle = N \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S(-\mathbf{k}, \omega)}{1 - e^{-\hbar\beta\omega}} e^{-i\omega t} d\omega. \quad (5.28)$$

Voor het fononmatricelement $\langle \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}(t) \hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{q}}(0) \rangle$ bestaat er geen gelijkaardig object in de literatuur, omdat dit matricelement voor het Fröhlich polaron exact kan uitgerekend worden. In deze thesis voeren we hier zelf een gelijkaardig symbool voor in, omdat dit de uiteindelijke uitdrukkingen zal vereenvoudigen:

$$M(\mathbf{k}, \omega) := \frac{1}{2\pi} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{k}}(t) \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (5.29)$$

Later zal blijken dat de functie $M(\mathbf{k}, \omega)$ exact kan berekend worden als de 3-fononprocessen verwaarloosd worden. Zowel $S(\mathbf{k}, \omega)$ en $M(\mathbf{k}, \omega)$ voldoen aan een aantal algemene eigenschappen die we nodig zullen hebben. Uitdrukking (5.26) invullen in de definitie van de structuurfactor (5.27) levert:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{NZ} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) \sum_{m,n} |\langle n | \hat{\rho}_{\mathbf{k}} | m \rangle|^2 e^{-\beta E_n} \delta\left(\omega - \frac{E_m - E_n}{\hbar}\right), \quad (5.30)$$

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{Z} (1 - e^{-\hbar\beta\omega}) \sum_{m,n} |\langle n | \hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{k}} | m \rangle|^2 e^{-\beta E_n} \delta\left(\omega - \frac{E_m - E_n}{\hbar}\right). \quad (5.31)$$

Ten eerste is het uit deze uitdrukking duidelijk dat $S(\mathbf{k}, \omega)$ en $M(\mathbf{k}, \omega)$ reële functies zijn. Daarnaast is het uit deze uitdrukkingen ook niet moeilijk om af te leiden dat:

$$S(-\mathbf{k}, -\omega) = -S(\mathbf{k}, \omega), \quad M(-\mathbf{k}, -\omega) = -M(\mathbf{k}, \omega). \quad (5.32)$$

Met deze twee definities kan de kracht-kracht correlatiefunctie dan geschreven worden als:

$$\langle [\hat{F}_i(t), \hat{F}_j(0)] \rangle = -2Ni \sum_{\mathbf{k}} k_i k_j \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S(\mathbf{k}, \nu - \omega') M(\mathbf{k}, \omega')}{(1 - e^{-\hbar\beta(\nu - \omega')})(1 - e^{-\hbar\beta\omega'})} \sin(\nu t) d\omega' d\nu. \quad (5.33)$$

De integraal over ω' is een convolutie-integraal, maar dan met een extra voorfactor. Deze convolutie zal aangeduid worden met het symbool $*$:

$$[S * M](\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - e^{-\hbar\beta\omega}}{(1 - e^{-\hbar\beta(\omega - \omega')})(1 - e^{-\hbar\beta\omega'})} S(\mathbf{k}, \omega - \omega') M(\mathbf{k}, \omega') d\omega', \quad (5.34)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} (1 + n_B(\omega') + n_B(\omega - \omega')) S(\mathbf{k}, \omega - \omega') M(\mathbf{k}, \omega') d\omega', \quad (5.35)$$

$$\text{waarbij } n_B(\omega) := \frac{1}{e^{\hbar\beta\omega} - 1}. \quad (5.36)$$

Dan wordt de kracht-kracht correlatiefunctie:

$$\langle [\hat{F}_i(t), \hat{F}_j(0)] \rangle = -2Ni \sum_{\mathbf{k}} k_i k_j \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[S * M](\mathbf{k}, \nu)}{1 - e^{-\hbar\beta\nu}} \sin(\nu t) d\nu. \quad (5.37)$$

Dit kan terug ingevuld worden in vergelijking (5.10) voor de benaderende memory function. De integraal over de tijd kan dan exact uitgerekend worden. Met de eigenschap $[S * M](\mathbf{k}, -\omega) = -[S * M](\mathbf{k}, \omega)$ komt er dan na een rechtstreekse berekening:

$$\Sigma_0(\omega) = \lim_{\delta \rightarrow 0^+} -\frac{2}{3m_b \hbar} \frac{\omega(\omega + 2i\delta)}{\omega + i\delta} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \int_0^{+\infty} [S * M](\mathbf{k}, \nu) \frac{\nu}{(\nu^2 + \delta^2)(\nu^2 - (\omega + i\delta)^2)} d\nu. \quad (5.38)$$

In de bovenstaande uitdrukking voor de conductiviteit moet nu de limiet $\delta \rightarrow 0^+$ genomen worden. Door het reëel en het imaginair deel van de volgende limieten afzonderlijk te onderzoeken, kan aangetoond worden dat:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0^+} \frac{\omega(\omega + 2i\delta)}{\omega + i\delta} \frac{\nu}{(\nu^2 + \delta^2)(\nu^2 - (\omega + i\delta)^2)} = \mathcal{P} \frac{\omega}{\nu(\nu^2 - \omega^2)} + \frac{i\pi}{2\omega} (\delta(\nu - \omega) - \delta(\nu + \omega)). \quad (5.39)$$

We gebruiken hierbij de notatie \mathcal{P} voor de hoofdwaaarde (principal value). Daarmee kan de memory function dan geschreven worden als:

$$\operatorname{Re} [\Sigma_0(\omega)] = -\frac{2}{3m_b \hbar} \omega \sum_{\mathbf{k}} k^2 \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{[S * M](\mathbf{k}, \nu)}{\nu(\nu^2 - \omega^2)} d\nu, \quad (5.40)$$

$$\operatorname{Im} [\Sigma_0(\omega)] = -\frac{\pi}{3m_b \hbar \omega} \sum_{\mathbf{k}} k^2 [S * M](\mathbf{k}, \omega). \quad (5.41)$$

Merk op dat het imaginair deel ook terug te vinden is in de uitdrukking voor het reëel deel, zodat we nog kunnen schrijven dat:

$$\operatorname{Re} [\Sigma_0(\omega)] = \frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} [\Sigma_0(\nu)]}{\nu^2 - \omega^2} d\nu, \quad (5.42)$$

$$\operatorname{Im} [\Sigma_0(\omega)] = -\frac{\pi}{3m_b \hbar \omega} \sum_{\mathbf{k}} k^2 [S * M](\mathbf{k}, \omega) + O(\alpha^2), \quad (5.43)$$

met de convolutie $S * M$ gedefiniëerd door vergelijking (5.34). Dit is de meest algemene vorm voor de benaderende memory function in de zwakke koppeling limiet. Herinner dat de conductiviteit onmiddellijk uit $\Sigma_0(\omega)$ kan berekend worden, via vergelijkingen (5.8) en (5.9).

De eerste vergelijking is een vorm van de Kramers-Kronig vergelijkingen. Let op dat dit niet de standaardvorm is voor het domein $\omega \in [0, +\infty[$: de standaardvorm is afgeleid voor functies die voldoen aan $f(-\omega) = f^*(\omega)$ terwijl in ons geval geldt dat $\Sigma_0(-\omega) = -\Sigma_0^*(\omega)$. Vanwege deze symmetrie is het standaard om het domein van de conductiviteit te beperken tot de positieve frequenties, $\omega \geq 0$, net als de domeinen van de structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ en het fononmatricelement $M(\mathbf{k}, \omega)$.

Er bestaat nog een alternatieve uitdrukking voor het reëel deel:

$$\operatorname{Re} [\Sigma_0(\omega)] = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} [\Sigma_0(\nu)] - \operatorname{Im} [\Sigma_0(\omega)]}{\nu^2 - \omega^2} d\nu. \quad (5.44)$$

Deze uitdrukking is gemakkelijker te gebruiken in de praktijk, aangezien er geen divergentie of hoofdwaaarde meer in de uitdrukking staat.

5.1.4 Eigenschappen van de memory function

Op basis van de uitdrukkingen (5.42)-(5.43) en de algemene eigenschappen van $S(\mathbf{k}, \omega)$ en $M(\mathbf{k}, \omega)$ is het al mogelijk om een aantal algemene eigenschappen van de benaderende memory function en de conductiviteit aan te tonen, en een link te leggen tussen de memory function en fysisch relevante grootheden. Dit zal helpen om latere expliciete uitdrukkingen voor de benaderende memory function $\Sigma_0(\omega)$ te interpreteren.

Ten eerste voldoet de benaderende memory function aan de volgende symmetrie-eigenschap:

$$\operatorname{Re} [\Sigma_0(-\omega)] = -\operatorname{Re} [\Sigma_0(\omega)], \quad (5.45)$$

$$\operatorname{Im} [\Sigma_0(-\omega)] = \operatorname{Im} [\Sigma_0(\omega)]. \quad (5.46)$$

m.a.w. het reëel deel is een oneven functie, en het imaginair deel is een even functie. Dit komt omdat de memory function een Fourier-transformatie van een zuiver imaginaire functie is.

Aan het gedrag rond $\omega \approx 0$ kan ook een fysische interpretatie gegeven worden. Bij deze lage frequenties gedraagt het polarongas zich als in het Drude model, maar dan met een eindige demping τ_{eff} en een effectieve massa m_{eff} . Dit kan gezien worden door de vergelijking van de conductiviteit (5.8) te bestuderen in het geval dat ω klein is. Aangezien $\operatorname{Re}[\Sigma_0(\omega)]$ oneven en $\operatorname{Im}[\Sigma_0(\omega)]$ even is, komt er dat $\Sigma_0(0)$ zuiver imaginair is en $\Sigma'_0(0)$ zuiver reëel is. Invullen in de conductiviteit levert:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega) = i \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}} \frac{1}{\omega + \frac{i}{\tau_{\text{eff}}}}, \quad (5.47)$$

waarbij de effectieve massa en relaxatietijd kunnen gelinkt worden aan het gedrag van de benaderende memory function rond $\omega \approx 0$:

$$\frac{m_b}{m_{\text{eff}}} = 1 + \operatorname{Re}[\Sigma'_0(0)], \quad (5.48)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = -\operatorname{Im}[\Sigma_0(0)]. \quad (5.49)$$

Zowel de effectieve massa als de relaxatietijd kunnen nog iets verder bestudeerd worden. De effectieve massa kan vrij onmiddellijk gevonden worden uit vergelijking (5.44):

$$\frac{m_b}{m_{\text{eff}}} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\operatorname{Im} [\Sigma_0(\omega)] - \operatorname{Im} [\Sigma_0(0)]}{\omega^2} d\omega. \quad (5.50)$$

Het is belangrijk om het onderscheid te maken tussen de Drude effectieve massa en de effectieve massa die eerder werd berekend via storingsrekening. In het geval van één polaron (of N ongecorrleerde polaronen) kan men verwachten dat deze twee met elkaar overeenkomen. In het meer algemene geval van meerdere polaronen, of bij eindige temperatuur, hoeft dit echter niet meer het geval te zijn.

Voor de relaxatietijd kan met de definitie (5.34) voor de convolutie redelijk snel aange- toond worden dat:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = -\frac{\pi}{3m_b\hbar} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \int_{-\infty}^{+\infty} n'_B(\omega) S(-\mathbf{k}, \omega) M(\mathbf{k}, \omega) d\omega. \quad (5.51)$$

Deze grootheid zal eindig blijven, tenzij $\beta \rightarrow +\infty$. In dat geval wordt $n'_B(\omega) = -\delta(\omega)$, en komt er:

$$\frac{1}{\tau_{\text{eff}}} = \frac{\pi}{3m_b\hbar} \sum_{\mathbf{k}} k^2 S(-\mathbf{k}, 0) M(\mathbf{k}, 0) = 0. \quad (5.52)$$

De laatste gelijkheid geldt omdat $S(\mathbf{k}, 0) = 0$: dit is een algemene eigenschap van de structuurfactor [43]. Het feit dat er geen demping is bij temperatuur 0 betekent dat de

conductiviteit rond $\omega \approx 0$ een deltafunctie zal krijgen²:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega) \Big|_{T=0} \approx \frac{\pi n e^2}{m_{\text{eff}}} \delta(\omega) + i \frac{n e^2}{m_{\text{eff}} \omega}. \quad (5.53)$$

Deze deltafunctie komt tevoorschijn omdat de DC conductiviteit van het elektrongas oneindig moet zijn bij temperatuur 0. Bij eindige temperaturen zal deze deltafunctie een eindige breedte en hoogte krijgen, en is deze veel gemakkelijker te interpreteren.

De deltafunctie heeft ook een effect op de interpretatie van de f-somregel. In het algemeen wordt deze geschreven als:

$$\int_0^{+\infty} \text{Re}[\sigma(\omega)] d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m_b}. \quad (5.54)$$

Deze somregel kan vrij algemeen afgeleid worden [43]. Er kan rechtstreeks aangetoond worden dat hij ook geldt voor de vorm (5.8) van de conductiviteit, zolang $\Sigma_0(\omega)$ en $\frac{1}{\omega}(\Sigma_0(\omega) - \Sigma_0(0))$ analytische functies zijn. De f-somregel geeft ook meer intuïtie over het gedrag van de absorptiecoëfficiënt $\text{Re}[\sigma(\omega)]$: als we parameters in ons model aanpassen kan de vorm van de curve $\text{Re}[\sigma(\omega)]$ wel veranderen, maar de totale oppervlakte onder die curve zal altijd constant blijven.

In het geval van temperatuur 0 wordt de f-somregel typisch in een andere vorm geschreven, vanwege de deltafunctie [8, 68]. Aangezien geweten is dat de conductiviteit van de vorm (5.53) moet zijn rond $\omega \approx 0$, kan de deltafunctie expliciet afzonderen:

$$\frac{\pi n e^2}{2m_{\text{eff}}} + \int_{0^+}^{+\infty} \text{Re}[\sigma(\omega)] \Big|_{T=0} d\omega = \frac{\pi n e^2}{2m_b}. \quad (5.55)$$

De integratiegrens is 0^+ , wat essentieel betekent dat er geïntegreerd wordt over alles behalve de deltapiek. Deze somregel kan gebruikt worden om de effectieve massa van het polaron te vinden uit de kennis van de optische absorptie, of deze nu theoretisch berekend of experimenteel gemeten wordt.

5.2 Het fononmatricelement

Om de benaderende memory function $\Sigma_0(\omega)$ te kunnen gebruiken, moeten de structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ en het fononmatricelement $M(\mathbf{k}, \omega)$ berekend worden. Het blijkt dat het fononmatricelement $M(\mathbf{k}, \omega)$ het eenvoudigste is om te berekenen. Inderdaad, dit kan exact uitgerekend worden voor het Fröhlich polaron, en ook voor het anharmonisch polaron zonder 3-fonon termen. In deze sectie wordt dit matricelement berekend met behulp van de Matsubara-Greense functie methode.

5.2.1 De Matsubara methode

De Matsubara methode geeft een recept om geretardeerde Greense functies bij eindige temperaturen te berekenen met een diagrammatische expansie [43, 55], waarbij de Feynmanregels gelijkaardig zijn aan de diagrammatische expansie uit hoofdstuk 4. Om de

²We gebruiken hier de conventie $\int_0^{+\infty} \delta(\omega) d\omega = 1$ zoals in [8, 69], in tegenstelling tot de standaardconventie $\int_0^{+\infty} \delta(\omega) d\omega = \frac{1}{2}$.

Matsubara methode te kunnen gebruiken, moet $M(\mathbf{k}, \omega)$ eerst geschreven worden in termen van een geretardeerde Greense functie. Het is niet moeilijk om aan te tonen dat de volgende vorm voor $M(\mathbf{k}, \omega)$ gelijk is aan (5.29):

$$M(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [F_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)] \quad (5.56)$$

$$F_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = -i \int_0^{+\infty} \langle [\hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{k}}(t), \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}(0)] \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (5.57)$$

Binnen het Matsubara formalisme heeft dit resultaat een duidelijke interpretatie: $F_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega)$ is de geretardeerde Greense functie van de operator $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}$, en $M(\mathbf{k}, \omega)$ is zijn spectrale functie³. Een theorema van Matsubara [43, 55] stelt dan dat de geretardeerde Greense functie kan berekend worden uit de Matsubara Greense functie in imaginaire tijd. De Matsubara Greense functie is gedefiniëerd als:

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n) = - \int_0^{\hbar\beta} \langle \hat{\mathcal{T}} \hat{\mathcal{F}}_{-\mathbf{k}}(\tau) \hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}(0) \rangle e^{-i\omega_n \tau} d\tau, \quad (5.58)$$

waarbij $\hat{\mathcal{T}}$ de tijdsordeningsoperator voorstelt, en ω_n de bosonische Matsubara frequenties zijn omdat $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}$ een bosonische operator is. Zodra de Matsubara Greense functie berekend is, wordt de geretardeerde Greense functie gevonden via een analytische verderzetting:

$$F_{\text{ret}}(\mathbf{k}, \omega) = \mathcal{F}(\mathbf{k}, \omega + i\delta). \quad (5.59)$$

In de praktijk komt dit er op neer dat overal de substitutie $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$ doorgevoerd wordt⁴. Het grote voordeel van dit verband is dat de Matsubara Greense functie gedefiniëerd is met een tijdsordeningsoperator. Dit betekent dat het theorema van Wick kan toegepast worden op de verwachtingswaarden ten opzichte van de exact oplosbare kwadratische Hamiltoniaan, en dat er Feynmanregels voor de Matsubara Greense functie kunnen opgesteld worden. Dat maakt de Matsubara Greense functie veel gemakkelijker om uit te rekenen dan de verwachtingswaarde in vergelijking (5.29).

De conventies zijn zo gekozen dat de Feynmanregels voor de Matsubara Greense functie exact dezelfde zijn als die voor de gewone Greense functie, zolang de volgende Greense functies gebruikt worden voor het vrije elektron en het vrije fonon:

$$\mathcal{G}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{\hbar}}, \quad (5.60)$$

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{(i\omega_n)^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2}. \quad (5.61)$$

Deze zijn dus van vorm zeer gelijkaardig aan de gewone Greense functies, met $i\omega_n \leftrightarrow \omega + i\delta$. In ons geval zullen we enkel de fonon Greense functie nodig hebben. Omdat in de afleiding zowel de Greense functies als functie van reële en imaginaire frequentie nodig zijn, schrijven we de Greense functie in termen van een algemene complexe variabele z , waarbij typisch $z = i\omega_n$ of $z = \omega + i\delta$ is:

$$\mathcal{D}_0(\mathbf{k}, z) = \frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{z^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2}. \quad (5.62)$$

³Zoals altijd bestaan er andere conventies, maar dat zijn enkel constante voorfactoren. Mahan [43] verschildt met een factor 2π .

⁴Hierbij mag de analytische verderzetting pas doorgevoerd worden nadat overal gebruikt is dat $e^{\hbar\beta i\omega_n} = 1$. Dit wordt namelijk ook gedaan in de afleiding van Matsubara: zie [43], hoofdstuk 3.3, p.121.

Tenslotte moet de sommatiemaat in de diagrammatische expansie voor de frequenties $i\omega_n$ vervangen worden door een Matsubara sommatie:

$$\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) d\omega \rightarrow -\frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} f(\omega_n). \quad (5.63)$$

In de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ wordt de Matsubara-sommatie een integraal, en komen de twee definities met elkaar overeen op een triviale factor i na.

5.2.2 Praktische uitdrukking voor de Matsubarafunctie

De Matsubarafunctie kan berekend worden met de Feynmanregels uit hoofdstuk 4. Daar werd de zelfenergie berekend tot op tweede orde in T_0 en T_1 , en werd een Dysonreeks opgesteld voor de fononzelfenergie. Het is belangrijk dat dat hier ook gedaan wordt: hoewel we dit niet zullen aantonen, zullen er discontinuïteiten in de conductiviteit tevoorschijn komen als de Dysonreeks wordt afgebroken. Enkel door de Dysonreeks te hersommen volgt de correcte conclusie dat de 3-fonontermen de polen van de Matsubara Greense functie zal verschuiven.

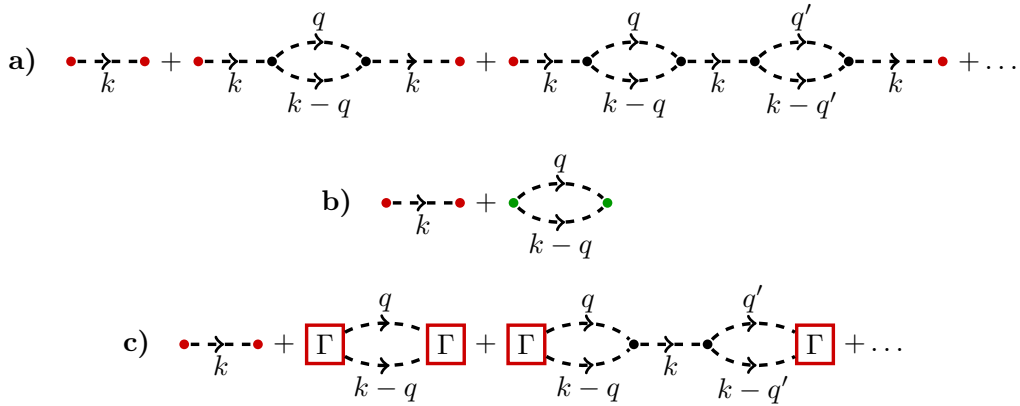
De berekening verloopt vrij analoog aan die van hoofdstuk 4: figuur 5.1 toont alle diagrammen die meegenomen worden in de berekening. Wanneer $T_0 = 0$, dan worden twee diagrammen meegenomen die overeenkomen met de twee termen van $\hat{\mathcal{F}}_{\mathbf{k}}$ (zie figuur 5.1b, of vergelijking (5.15)). Dit is het correcte resultaat tot op tweede orde in T_1 . Wanneer $T_1 = 0$, dan is $\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ gewoon de fonon Greense functie inclusief de 3-fonon termen. Als we letterlijk tot op tweede orde in T_0 werken blijft er enkel een diagram met één “bubbel” over, maar we willen op zijn minst een Dyson-hersommatie van de hogere diagrammen maken (figuur 5.1a). De Matsubarafunctie heeft de juiste limieten $T_0 \rightarrow 0$ en $T_1 \rightarrow 0$ als we een Dysonreeks opstellen zoals in figuur 5.1c). Hierbij is Γ de interactievertex (4.15) die de twee manieren voorstelt om twee fononen aan te maken, via de Kussow-interactie of via de 3-fonon interactie:

$$\Gamma(\mathbf{q} - \mathbf{q}', i\nu_n - i\nu_{n'}; \mathbf{q}', i\nu_{n'}) = V_{\mathbf{q}', \mathbf{q}' - \mathbf{q}}^{(1)} + \frac{1}{\hbar} V_{\mathbf{q}}^{(F)} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)} \mathcal{D}_0(\mathbf{q}, i\nu_n), \quad (5.64)$$

$$= -\frac{V_{\mathbf{q}}^{(F)} V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(0)}}{\hbar\omega_0} \left(\frac{T_1}{\omega_0 T_0} - \mathcal{D}_0(\mathbf{q}, i\nu_n) \right). \quad (5.65)$$

Merk op dat de Feynmanregels exact dezelfde zijn als in hoofdstuk 4, op de imaginaire frequenties $i\omega_n$ na. Om een wiskundige uitdrukking voor $\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ te bekomen, kan dus het resultaat voor de diagrammatische expansie (4.41) overgenomen worden:

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n) = \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \left(\mathcal{D}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) + \frac{\left(\frac{T_1}{T_0} - \omega_0 \mathcal{D}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) \right)^2 \Pi_0(\mathbf{k}, i\omega_n)}{1 - \mathcal{D}_0(\mathbf{k}, i\omega_n) \Pi_0(\mathbf{k}, i\omega_n)} \right). \quad (5.66)$$



Figuur 5.1. Bijdragen aan de Matsubara functie $\mathcal{F}(\mathbf{k}, i\omega_n)$. k stelt een vierimpuls $k = (\mathbf{k}, i\omega_n)$ voor. De rode punten stellen de Fröhlich interactie $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ voor, de groene punten de 1-elektron-2-fonon interactie $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$, en de zwarte punten de 3-fonon interactie $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}$. **a)** De bijdragen wanneer de 1-elektron-2-fonon interactie verwaarloosd wordt; deze vormen een Dyson-reeks. **b)** De bijdragen wanneer de 3-fonon termen verwaarloosd worden. **c)** Alle bijdragen wanneer we geen van beiden verwaarlozen. Γ is een interactievertex die zowel 1-elektron-2-fonon interactie als 3-fonon interactie bevat.

Hierbij stelt $\Pi_0(\mathbf{k}, i\omega_n)$ de laagste orde zelfenergie van de fononpropagator voor:

$$\Pi_0(\mathbf{k}, i\omega_n) = \text{diagram with a loop of two phonons (green and black) and a vertex}, \quad (5.67)$$

$$= \frac{\omega_0^2}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left| \frac{V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}}{\hbar\omega_0} \right|^2 \left(\frac{-1}{\hbar\beta} \sum_m \mathcal{D}_0(\omega_0, i\omega_n - i\omega_m) \mathcal{D}_0(\omega_0, i\omega_m) \right). \quad (5.68)$$

De sommaties die in deze uitdrukking staan kunnen allebei uitgewerkt worden. De sommatie over \mathbf{q} is uitdrukking (4.38):

$$\sum_{\mathbf{q}} \left| \frac{V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(0)}}{\hbar\omega_0} \right|^2 = \frac{4T_0^2}{15\tilde{V}_0}, \quad (5.69)$$

en de som over m is een standaard Matsubara-sommatie, die via complexe contourintegratie kan berekend worden:

$$\frac{-1}{\hbar\beta} \sum_m \mathcal{D}_0(\omega_0, i\omega_n - i\omega_m) \mathcal{D}_0(\omega_0, i\omega_m) = \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) \frac{4\omega_0}{(i\omega_n)^2 - 4\omega_0^2}. \quad (5.70)$$

In hoofdstuk 4 vonden we een gelijkaardig resultaat voor de Greense functies in reële tijd, met een gelijkaardige interpretatie: er zijn nu twee fononen die aan het proces deelnemen, en het blijkt dat dit equivalent is aan de de Greense functie met fononfrequentie $2\omega_0$. Het enige verschil is een temperatuursafhankelijke voorfactor, die 1 wordt in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$.

Dit alles samen geeft dan de volgende uitdrukking voor de fonon zelfenergie:

$$\Pi_0(\mathbf{k}, z) = \omega_0^2 \frac{2T_0^2}{15\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) \frac{4\omega_0}{z^2 - 4\omega_0^2} + O(T_0^4). \quad (5.71)$$

Dit kan ingevuld worden in vergelijking (5.66) voor de Matsubara functie, wat een rationale functie levert:

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, z) = \omega_0 \frac{2(z^2 - 4\omega_0^2) - \frac{4T_0T_1}{15\tilde{V}_0}\omega_0^2 \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) + \frac{8T_1^2}{15\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)(z^2 - \omega_0^2)}{(z^2 - \omega_0^2)(z^2 - 4\omega_0^2) - \frac{16T_0^2}{15\tilde{V}_0}\omega_0^4 \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)}. \quad (5.72)$$

Deze functie kan gesplitst worden in partiëlbreuken:

$$\mathcal{F}(\mathbf{k}, z) = \left|V_{\mathbf{k}}^{(F)}\right|^2 \left[c_1 \frac{2\omega_0 x_1}{z^2 - \omega_0^2 x_1^2} + c_2 \frac{2\omega_0 x_2}{z^2 - \omega_0^2 x_2^2} \right]. \quad (5.73)$$

Hierbij zijn de dimensieloze ‘‘polen’’ x_1 en x_2 gegeven door:

$$x_1 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(5 - 3\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)} \right)}, \quad (5.74)$$

$$x_2 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(5 + 3\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)} \right)}, \quad (5.75)$$

en zijn de dimensieloze ‘‘gewichten’’ c_1 en c_2 gegeven door:

$$c_1 = \frac{1}{2x_1} \left(\begin{aligned} &1 + \frac{4T_1^2}{15\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) \\ &+ \left[1 + \left(\frac{8}{3}T_0T_1 - T_1^2\right) \frac{4}{15\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) \right] \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)}} \end{aligned} \right), \quad (5.76)$$

$$c_2 = \frac{1}{2x_2} \left(\begin{aligned} &1 + \frac{4T_1^2}{15\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) \\ &- \left[1 + \left(\frac{8}{3}T_0T_1 - T_1^2\right) \frac{4}{15\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right) \right] \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{64T_0^2}{135\tilde{V}_0} \coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)}} \end{aligned} \right). \quad (5.77)$$

De uitdrukkingen voor c_1 en c_2 zijn hetzelfde op een teken in het midden na, en buiten het feit dat de voorfactoren x_1 en x_2 bevatten. We zijn x_1 , x_2 , c_1 en c_2 al tegengekomen in hoofdstuk 4, bij de berekening van de Greense functie van het elektron; het enige verschil met uitdrukkingen (5.74)-(5.77) is de temperatuursafhankelijke factoren $\coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)$, die gelijk wordt aan 1 in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$.

Uitdrukking (5.73) is zeer nuttig aangezien deze kunnen geïnterpreteerd worden als de som van twee fonon Greense functies, met frequenties $\omega_0 x_1$ en $\omega_0 x_2$ en ‘‘gewichten’’ c_1 en c_2 . Deze uitdrukking laat ons ook toe om eenvoudig het fononmatrixelement $M(\mathbf{k}, \omega)$ te berekenen, aangezien dit rechtstreeks gerelateerd is aan het imaginair deel van de Matsubara Greense functie:

$$M(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \text{Im} [\mathcal{F}(\mathbf{k}, \omega + i\delta)]. \quad (5.78)$$

Voor vergelijking (5.73) is het imaginair deel van elk van de termen gemakkelijk te berekenen:

$$-\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \text{Im} \left(\frac{2\nu}{(\omega + i\delta)^2 - \nu^2} \right) = \delta(\omega - \nu) - \delta(\omega + \nu). \quad (5.79)$$

Daarmee komt er uiteindelijk:

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \left[\begin{array}{c} c_1 (\delta(\omega - \omega_0 x_1) - \delta(\omega + \omega_0 x_1)) \\ + c_2 (\delta(\omega - \omega_0 x_2) - \delta(\omega + \omega_0 x_2)) \end{array} \right] + O(T_1^4). \quad (5.80)$$

Intuïtief is het fononmatricelement $M(\mathbf{k}, \omega)$ wat men kan verwachten van een spectrale functie: een som van deltafuncties op de polen van de Greense functie. De precieze gewichten c_i en de polen x_i hebben iets moeilijkere uitdrukkingen (5.74)-(5.77), maar de intuïtie blijft wel geldig. Het feit dat het fononmatricelement enkel deltafuncties bevat maakt de convolutie met de structuurfactor ook eenvoudig uit te rekenen.

Het is ook interessant om naar specifieke limietgevallen te bestuderen. Bijvoorbeeld, in de limiet $T_0 = 0$ krijgen de polen van de Greense functie een heel eenvoudige vorm:

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} x_1 = 1, \quad (5.81)$$

$$\lim_{T_0 \rightarrow 0} x_2 = 2. \quad (5.82)$$

Zolang T_0 klein blijft, zal het fononmatricelement $M(\mathbf{k}, \omega)$ dus pieken vertonen bij $\omega \approx \omega_0$ en $\omega \approx 2\omega_0$. Dit zal later leiden tot het intuïtieve resultaat dat de optische absorptie pieken zal hebben rond deze twee frequenties. De piek rond $\omega \approx \omega_0$ zal geassocieerd zijn met de Fröhlich-processen, en de piek rond $\omega \approx 2\omega_0$ met de 1-elektron-2-fonon-processen.

Merk op dat de introductie van 3-fonon anharmonicititeit meestal leidt tot een eindige levensduur van het fonon, wat voor demping en verbreding van de deltapieken in de spectrale functie $M(\mathbf{k}, \omega)$ zorgt [91, 92, 94, 131-133]. Dit gebeurt echter niet in uitdrukking (5.80) omdat onze beschrijving van de 3-fonon anharmonicititeit onvolledig is. In de afleiding van de Hamiltoniaan (3.79) in hoofdstuk 3 hebben we enkel de LO optische fononen overgehouden, en de LA, TO, en TA fononen verwaarloosd. Het zijn voornamelijk interactieprocessen met deze fononen die voor anharmonische demping zorgen. Inderdaad, volgens de gouden regel van Fermi:

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \left| \langle f | \hat{H}_{3\text{-ph}} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i), \quad (5.83)$$

dragen enkel resonante interactieprocessen bij aan de eindige levensduur van het fonon [93]. Dit zijn de processen waarbij de finale toestand $|f\rangle$ dezelfde energie heeft als de initiële toestand $|i\rangle$. Het enige 3-fononproces dat werd gebruikt in de afleiding van (5.80) is $\text{LO} \rightarrow \text{LO} + \text{LO}$, met $E_i = \hbar\omega_0$ en $E_f = 2\hbar\omega_0$: dit proces is dus niet resonant. Andere processen, zoals $\text{LO} \rightarrow \text{LA} + \text{LA}$, leiden wel tot een eindige levensduur [92]. Om deze processen te beschrijven, is de meer algemene Hamiltoniaan uit appendix A.2 nodig.

5.2.3 Vergelijking met gekende resultaten

Het resultaat (5.80) voor het fononmatricelement kan op een aantal verschillende manieren gecontroleerd worden. Ten eerste is de optische conductiviteit van het Fröhlich-polarongas tot op laagste orde gekend in de literatuur [69]. Dit resultaat kan teruggevonden worden door T_0 en T_1 allebei gelijk te stellen aan 0. Dan wordt $c_1 = 1$ en $c_2 = 0$, en wat er overblijft is dan:

$$M(\mathbf{k}, \omega) = \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 (\delta(\omega - \omega_0) - \delta(\omega + \omega_0)). \quad (5.84)$$

Als dit ingevuld wordt in (5.43) en de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ genomen wordt, dan komt er voor $\omega \geq 0$:

$$\text{Im}[\Sigma_0(\omega)] = -\frac{\pi}{3m\hbar\omega} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 S(\mathbf{k}, \omega - \omega_0) \Theta(\omega - \omega_0). \quad (5.85)$$

Via vergelijking (5.8) volgt er dan het reëel deel van de conductiviteit, zonder de bijdrage van de deltapijk:

$$\text{Re}[\sigma(\omega > 0)] = \frac{\pi n e^2}{3m^2 \hbar \omega^3} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 S(\mathbf{k}, \omega - \omega_0) \Theta(\omega - \omega_0). \quad (5.86)$$

Dit is inderdaad het resultaat dat in [69] afgeleid wordt: dit resultaat zit dus in onze theorie vervat.

We kunnen ook de spectroscopische effectieve massa van één polaron bij temperatuur 0 berekenen, met behulp van vergelijking (5.48). Voor één polaron is de structuurfactor gegeven door de volgende eenvoudige uitdrukking (zie bv. [69], of sectie 5.3.2):

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \delta\left(\omega - \frac{\hbar k^2}{2m}\right). \quad (5.87)$$

Samen met het fononmatrixelement (5.80) kan dit ingevuld worden in formule (5.50) om de spectroscopische effectieve massa van het polaron te vinden. Er komt uiteindelijk:

$$\frac{m}{m_{\text{eff}}} = 1 - \frac{\alpha}{6} \left(\frac{c_1}{x_1^{3/2}} + \frac{c_2}{x_2^{3/2}} \right), \quad (5.88)$$

$$\approx 1 - \frac{\alpha}{6} - \frac{1}{90\sqrt{2}} \frac{\alpha}{\tilde{V}_0} \left[T_1^2 + \frac{4(4\sqrt{2}-1)}{3} T_0 T_1 + \frac{4(11\sqrt{2}+1)}{9} T_0^2 \right] + O(T_0^4). \quad (5.89)$$

Dit is ook het resultaat dat in hoofdstuk 4 gevonden werd, wat een goede controle is voor beide methodes.

5.2.4 Verdere uitwerking van de memory function

Met het fononmatrixelement (5.80) kunnen de uitdrukkingen voor de memory function verder uitgewerkt worden. Het imaginair deel kan gevonden worden via vergelijking (5.43):

$$\begin{aligned} & \text{Im}[\Sigma_0(\omega)] \quad (5.90) \\ &= -\frac{\pi}{3m\hbar\omega} \sum_{\mathbf{k}} k^2 \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \left(\begin{array}{l} c_1 \left[\begin{array}{l} (1 + n_B(x_1\omega_0) + n_B(\omega - x_1\omega_0))S(\mathbf{k}, \omega - x_1\omega_0) \\ -(1 + n_B(-x_1\omega_0) + n_B(\omega + x_1\omega_0))S(\mathbf{k}, \omega + x_1\omega_0) \end{array} \right] \\ + c_2 \left[\begin{array}{l} (1 + n_B(x_2\omega_0) + n_B(\omega - x_2\omega_0))S(\mathbf{k}, \omega - x_2\omega_0) \\ -(1 + n_B(-x_2\omega_0) + n_B(\omega + x_2\omega_0))S(\mathbf{k}, \omega + x_2\omega_0) \end{array} \right] \end{array} \right). \end{aligned}$$

Deze uitdrukking is vrij onoverzichtelijk. Daarom voeren we een aantal nieuwe namen in, die alles wat overzichtelijker maken. Merk ten eerste op dat de structuurfactor enkel in de volgende combinatie voorkomt:

$$\sum_{\mathbf{k}} k^2 \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 S(\mathbf{k}, \nu), \quad (5.91)$$

waarbij typisch $\nu = \omega \pm \omega_0$ of $\nu = \omega \pm 2\omega_0$. Deze functie kan iets verder uitgewerkt worden:

$$\sum_{\mathbf{k}} k^2 \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\alpha}{2\pi^2} (\hbar\omega_0)^2 \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_0}} \int S(\mathbf{k}, \omega) d^3\mathbf{k}. \quad (5.92)$$

Deze som is dus evenredig met de integraal van de structuurfactor over alle momenta \mathbf{k} . We noemen deze integraal vanaf hier de geïntegreerde structuurfactor:

$$S_{\text{int}}(\omega) := \frac{\hbar}{8\pi m_b k_F} \int S(\mathbf{k}, \omega) d^3\mathbf{k}. \quad (5.93)$$

Hierbij is k_F de Fermi golfvector van het elektrongas. De geïntegreerde structuurfactor is een functie die enkel afhangt van de eigenschappen van het elektrongas, en heeft niets meer met de fononen te maken. Door de voorfactoren in (5.93) is de geïntegreerde structuurfactor dimensieloos. Uitdrukking (5.91) kan nu geschreven worden als:

$$\sum_{\mathbf{k}} k^2 \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{4\alpha}{\pi} \hbar m \omega_0^2 \sqrt{\frac{\omega_F}{\omega_0}} S_{\text{int}}(\omega). \quad (5.94)$$

Merk ook op dat uitdrukking (5.90) twee keer een gelijkaardige term heeft, waarbij enkel c_1, x_1 en c_2, x_2 verschillen. Dit zijn de stukken die effectief een afhankelijkheid van ω hebben: de rest zijn gewoon voorfactoren. We noemen deze stukken $\Sigma_0^{(1)}$ en $\Sigma_0^{(2)}$:

$$\Sigma_0(\omega) = -\frac{4\alpha}{3} \sqrt{\frac{\omega_F}{\omega_0}} \left(c_1 \Sigma_0^{(1)}(\omega) + c_2 \Sigma_0^{(2)}(\omega) \right), \quad (5.95)$$

waarbij de imaginaire delen gegeven zijn door:

$$\text{Im} \left[\Sigma_0^{(i)}(\omega) \right] := \frac{\omega_0^2}{\omega} (1 + n_B(x_i \omega_0) + n_B(\omega - x_i \omega_0)) S_{\text{int}}(\omega - x_i \omega_0) \quad (5.96)$$

$$- \frac{\omega_0^2}{\omega} (1 + n_B(-x_i \omega_0) + n_B(\omega + x_i \omega_0)) S_{\text{int}}(\omega + x_i \omega_0), \quad (5.97)$$

en de reële delen kunnen gevonden worden via een Kramers-Kronig transformatie van de vorm (5.42) of (5.44):

$$\text{Re} \left[\Sigma_0^{(j)}(\omega) \right] = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\text{Im} \left[\Sigma_0^{(j)}(\nu) \right] - \text{Im} \left[\Sigma_0^{(j)}(\omega) \right]}{\nu^2 - \omega^2} d\nu. \quad (5.98)$$

De functies $\Sigma_0^{(j)}(\omega)$ zijn vooral handig om de verschillende termen wat te groeperen, of voor numerieke doeleinden. Er is niet echt een fysische betekenis aan te geven, buiten dat ze verschillende termen in de memory function voorstellen. Om de conductiviteit te berekenen, is nu enkel nog de geïntegreerde structuurfactor (5.93) nodig.

5.3 Modellen voor de geïntegreerde structuurfactor

Het grootste deel van deze sectie is theorie die in de literatuur kan teruggevonden worden [43], maar deze wordt hier herhaald voor de volledigheid en om dezelfde notatie te kunnen behouden doorheen de thesis.

De enige onbekende in vergelijkingen (5.95)-(5.98) voor de memory function, is de geïntegreerde structuurfactor van het elektrongas $S_{\text{int}}(\omega)$. Aangezien de structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ een eigenschap van het elektrongas is, los van de elektron-fonon koppeling, is deze al uitgebreid bestudeerd in de literatuur. Er bestaat geen algemene analytische uitdrukking voor de structuurfactor, aangezien het elektrongas Fermi statistiek, Coulomb interactie, en correlaties bevat. Er zijn wel een aantal verschillende modellen beschikbaar, die deze effecten in rekening brengen. We bespreken deze modellen in deze sectie, in oplopende volgorde van hoe accuraat ze zijn.

Ten eerste kan de dynamische structuurfactor gelinkt worden aan de dielektrische functie van het elektrongas, via de volgende vergelijking [43]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\hbar \varepsilon_0 \varepsilon_\infty k^2}{n e^2} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)} \right] \right). \quad (5.99)$$

In [43] kunnen verschillende mogellen voor de dielektrische functie $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ teruggevonden worden. Via vergelijking (5.99) kan daarmee de (geïntegreerde) structuurfactor berekend worden.

5.3.1 Dimensieloze eenheden

Onze uitdrukkingen zullen vrij uitgebreid worden, maar worden iets doorzichtiger als in dimensieloze eenheden gewerkt wordt. Het elektrongas heeft één typische schaal voor \mathbf{k} en ω : de Fermi golfvector k_F en de Fermi frequentie $\omega_F = E_F/\hbar = \hbar k_F^2/2m_b$. We zullen daarom verder in deze sectie de volgende dimensieloze variabelen gebruiken:

$$\tilde{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{k_F}, \quad (5.100)$$

$$\tilde{\omega} = \frac{\omega}{\omega_F}. \quad (5.101)$$

Daarmee kan vergelijking (5.93) voor de geïntegreerde structuurfactor nog geschreven worden als:

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) := \frac{\omega_F}{4\pi} \int S(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) d^3\tilde{\mathbf{k}}. \quad (5.102)$$

Daarnaast kan ook een dimensieloze chemische potentiaal en temperatuur gedefiniëerd worden:

$$\tilde{\mu} = \frac{\mu}{E_F}, \quad (5.103)$$

$$\tilde{T} = \frac{k_B T}{E_F}. \quad (5.104)$$

De dimensieloze chemische potentiaal kan dan gevonden worden uit de volgende impliciete vergelijking:

$$\int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\tilde{E}}}{\exp\left(\frac{\tilde{E}-\tilde{\mu}}{\tilde{T}}\right) + 1} d\tilde{E} = \frac{2}{3}. \quad (5.105)$$

In de limiet $\tilde{T} = 0$ is de oplossing van deze vergelijking $\tilde{\mu} = 1$, wat overeenkomt met het welgekende resultaat dat $\mu = E_F$ bij temperatuur 0. Vergelijking (5.99) kan ook in

dimensieloze eenheden geschreven worden:

$$S(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = -\frac{2}{\pi} \frac{\omega_F}{\omega_{\text{pl}}^2} \tilde{k}^2 \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega})} \right]. \quad (5.106)$$

Vanaf hier zullen we alle dimensieloze variabelen met een tilde schrijven.

De structuurfactor zal slechts afhangen van twee dimensieloze parameters: de temperatuur \tilde{T} , gedefiniëerd door (5.104), en de verhouding $\omega_{\text{pl}}/\omega_F$. De plasmafrequentie en de Fermi frequentie zullen afhankelijk zijn van de dichtheid n van het elektronengas. Voor polaronen in polaire materialen kan deze dichtheid experimenteel gekozen worden door dotering. Het is standaard [10, 43] om de elektrondichtheid aan te duiden met behulp van de Wigner-Seitz straal r_s :

$$r_s = \frac{1}{a_B} \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (5.107)$$

waarbij a_B de Bohrstraal van het materiaal is, zonder screening van de ionen⁵:

$$a_B = \frac{4\pi\varepsilon_{\text{vac}}\varepsilon_{\infty}\hbar^2}{m_b e^2}. \quad (5.108)$$

De verhouding $\omega_{\text{pl}}/\omega_F$ kan ook uitgedrukt worden in termen van de Wigner-Seitz eenheidsstraal r_s :

$$\frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega_F} = \frac{4}{3\pi} (12\pi^2)^{1/6} \sqrt{r_s} = 0.9405 \sqrt{r_s}. \quad (5.109)$$

Voor de conductiviteit is de relevante energieschaal ω_0 in plaats van ω_F . Daarom hebben we ook nog de volgende verhouding nodig:

$$\frac{\omega_F}{\omega_0} = \frac{E_{\text{Ry}}}{\hbar\omega_0} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s^2}, \quad (5.110)$$

waarbij E_{Ry} de Rydberg energie van het materiaal is. $E_{\text{Ry}}/\hbar\omega_0$ is onafhankelijk van de elektrondichtheid en is dus een dimensieloze materiaalparameter:

$$\frac{E_{\text{Ry}}}{\hbar\omega_0} = \frac{a_p^2}{a_B^2} = \left(\frac{\alpha}{1 - \frac{\varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0}} \right)^2. \quad (5.111)$$

Tenslotte zullen we eindige temperaturen in de resultaten uitdrukken in termen van de volgende temperatuurschaal, die gelijkaardig is aan de Einstein-temperatuur omdat alle fononen in ons model dezelfde frequentie hebben:

$$T_E = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}. \quad (5.112)$$

Tabel 5.1 toont de materiaalparameters $E_{\text{Ry}}/\hbar\omega_0$, T_E en a_B voor de lichtste III-V halfgeleiders. Voor de berekening van de conductiviteit zullen we waardes kiezen die dicht bij de waardes van tabel 5.1 aansluiten.

⁵We verwaarlozen hier de screening van de ionen omdat we verwachtingswaarden nemen t.o.v. de Hamiltoniaan \hat{H}_{el} (5.22), die geen elektron-fonon koppeling bevat. Screening in de structuurfactor komt pas in orde α^2 tevoorschijn in de conductiviteit.

	$E_{Ry}/\hbar\omega_0$	T_E (K)	a_B (Å)
BN	8.28	293.4	2.44
BP	3.44	187.0	4.86
AlN	10.42	202.6	2.44
AIP	6.62	111.9	4.31

Tabel 5.1. *Extra materiaalparameters van de lichtste III-V halfgeleiders, in de zinkblendestructuur (ruimtegroep $F\bar{4}3m$). Deze parameters werden berekend op basis van de materiaalparameters uit tabel 3.1.*

5.3.2 Eén-polaron model

Het één polaron model voor de structuurfactor is het eenvoudigste model van allemaal. In dit model wordt verondersteld dat de elektrondichtheid zeer laag is, zodat alle polaronen in het materiaal geen invloed van elkaar ondervinden: zowel de Fermi statistiek als de interactie tussen de elektronen worden dus verwaarloosd. Dit model is enkel fysisch te verantwoorden wanneer $T = 0$: zonder ensemble van polaronen kan geen temperatuur gedefiniëerd worden.

De structuurfactor kan berekend worden door rechtstreeks gebruik te maken van vergelijking (5.27). Met de elektronhamiltoniaan:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_b}, \quad (5.113)$$

en de elektrongrondtoestand $|\Psi_0\rangle$, dan komt er (voor $\omega > 0$):

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle \Psi_0 \left| e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}} e^{-i\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_b}t} e^{-i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}} \right| \Psi_0 \right\rangle e^{i\omega t} dt, \quad (5.114)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\frac{\hbar k^2}{2m_b}t} e^{i\omega t} dt, \quad (5.115)$$

$$= \delta\left(\omega - \frac{\hbar k^2}{2m_b}\right). \quad (5.116)$$

Intuïtief is dit resultaat logisch: $S(\mathbf{k}, \omega)$ is een spectrale functie van de quasideeltjes in het elektrongas, maar als er geen interacties of correlaties zijn moet het elektron wel een energie $E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}$ hebben. De spectrale functie wordt dan een deltafunctie.

In dimensieloze eenheden kunnen komt er:

$$S(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = \frac{1}{\omega_F} \delta(\tilde{\omega} - \tilde{k}^2), \quad (5.117)$$

en de geïntegreerde structuurfactor wordt:

$$S_{int}(\tilde{\omega}) = \int_0^{+\infty} \delta(\tilde{\omega} - \tilde{k}^2) \tilde{k}^2 d\tilde{k} = \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{\omega}}. \quad (5.118)$$

Dit resultaat is enkel geldig als $\tilde{\omega} > 0$. Om het resultaat voor $\tilde{\omega} < 0$ te krijgen, kan de symmetrie-eigenschap van S_{int} gebruikt worden:

$$S_{int}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2} \text{sign}(\tilde{\omega}) \sqrt{|\tilde{\omega}|}. \quad (5.119)$$

Een interessante opmerking is dat dit ook het limietgedrag van de algemene structuurfactor zal zijn. Voor alle modellen die volgen, zal gelden dat:

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{\omega}}. \quad (5.120)$$

Dit moet gelden aangezien $\omega \rightarrow +\infty$ betekent dat er zeer veel energie aan het systeem toegevoegd wordt. De eigenschappen van een quasideeltje zullen zich dan terug reduceren tot die van één vrij deeltje. Praktisch is dit nuttig om Kramers-Kronig relaties numeriek toe te passen, aangezien hiermee de integraal tot $+\infty$ kan afgebroken worden bij een eindige waarde, en het integrandum in het resterende stuk kan benaderd worden door het één-polaron resultaat.

5.3.3 Hartree-Fock model

5.3.3.1 Lindhard polarisatiebubbel

Het Hartree-Fock model is een model dat de Fermi statistiek van de elektronen exact in rekening brengt, maar de interactie verwaarloost. Dit model komt tot stand wanneer de laagste orde benadering voor de dielektrische functie genomen wordt:

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{HF}}(\mathbf{k}, \omega)} = 1 + P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega), \quad (5.121)$$

waarbij $P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)$ de Lindhard polarisatiebubbel is [43]:

$$P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty k^2 V} \sum_{\mathbf{q}} \frac{n_F(E_{\mathbf{q}}) - n_F(E_{\mathbf{q}+\mathbf{k}})}{E_{\mathbf{q}} - E_{\mathbf{q}+\mathbf{k}} + \hbar(\omega + i\epsilon)} \quad (5.122)$$

$$E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.123)$$

De structuurfactor wordt uitgedrukt in termen van het reëel en imaginair deel van deze polarisatiebubbel. Daarom geven we deze een nieuwe naam:

$$A(\mathbf{k}, \omega) := \text{Re} \left[P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \right], \quad (5.124)$$

$$B(\mathbf{k}, \omega) := \text{Im} \left[P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) \right]. \quad (5.125)$$

Het is nu mogelijk (zie bijvoorbeeld [134]) om expliciete uitdrukkingen voor deze functies op te schrijven. Het imaginair deel $B(\mathbf{k}, \omega)$ heeft een analytische uitdrukking, en het reëel deel $A(\mathbf{k}, \omega)$ is eraan gerelateerd via een Kramers-Kronig transformatie. Voor de volgende uitdrukkingen wordt aangenomen dat $\omega > 0$. Met de plasmafrequentie van het elektrongas:

$$\omega_{\text{pl}} = \sqrt{\frac{ne^2}{m_b \varepsilon_{\text{vac}} \varepsilon_\infty}}, \quad (5.126)$$

de dimensieloze Fermi-Dirac verdeling:

$$n_F(\tilde{E}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\tilde{E} - \tilde{\mu}}{T}\right) + 1}, \quad (5.127)$$

en de dimensieloze variabelen uit sectie 5.3.1, zijn het reëel en imaginair deel van de polarisatiebubbel gegeven door:

$$A(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = \frac{3 \omega_{\text{pl}}^2}{8 \omega_F^2} \frac{1}{\tilde{k}^2} \int_0^{+\infty} n'_F(\tilde{E}) \left[\begin{array}{l} \sqrt{\tilde{E}} + \frac{1}{2\tilde{k}} \left(\tilde{E} - \left(\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} + \sqrt{\tilde{E}}}{\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} - \sqrt{\tilde{E}}} \right| \\ - \frac{1}{2\tilde{k}} \left(\tilde{E} - \left(\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} + \sqrt{\tilde{E}}}{\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} - \sqrt{\tilde{E}}} \right| \end{array} \right] d\tilde{E}, \quad (5.128)$$

$$B(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = -\frac{3\pi \omega_{\text{pl}}^2}{16 \omega_F^2} \frac{1}{\tilde{k}^3} \left[\tilde{\omega} + T \ln \left(\frac{n_F \left(\left(\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right)}{n_F \left(\left(\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right)} \right) \right]. \quad (5.129)$$

Bij temperatuur 0 zijn de vorige uitdrukkingen moeilijk bruikbaar. De limiet $\tilde{T} \rightarrow 0$ kan echter analytisch genomen worden, en dan komt er:

$$A(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = -\frac{3 \omega_{\text{pl}}^2}{8 \omega_F^2} \frac{1}{\tilde{k}^2} \left[\begin{array}{l} 1 + \frac{1}{2\tilde{k}} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} + 1}{\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} - 1} \right| \\ - \frac{1}{2\tilde{k}} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right) \ln \left| \frac{\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} + 1}{\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} - 1} \right| \end{array} \right], \quad (5.130)$$

$$B(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = \begin{cases} -\frac{3\pi \omega_{\text{pl}}^2}{16 \omega_F^2} \frac{1}{\tilde{k}^3} \left(1 - \left(\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right) & \text{als } |\tilde{k}^2 - \tilde{k}| < \tilde{\omega} < \tilde{k}^2 + 2\tilde{k}, \\ -\frac{3\pi \omega_{\text{pl}}^2}{16 \omega_F^2} \frac{\tilde{\omega}}{\tilde{k}^3} & \text{als } \tilde{\omega} < 2\tilde{k} - \tilde{k}^2 \text{ en } \tilde{k} < 2, \\ 0 & \text{in alle andere gevallen.} \end{cases} \quad (5.131)$$

Deze uitdrukkingen zijn ook degene die kunnen teruggevonden worden in [43]. De functies $A(\mathbf{k}, \omega)$ en $B(\mathbf{k}, \omega)$ komen voor in in alle volgende modellen.

5.3.3.2 Hartree-Fock model

Nu de uitdrukkingen voor de Lindhard polarisatiebubbel gekend zijn, kan de structuurfactor van het Hartree-Fock model uitgerekend worden. De dielektrische functie (5.121) wordt:

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{HF}}(\mathbf{k}, \omega)} = 1 + A(\mathbf{k}, \omega) + iB(\mathbf{k}, \omega). \quad (5.132)$$

Dan volgt de structuurfactor uit vergelijkingen (5.106) en (5.129):

$$S(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = -\frac{2 \omega_F}{\pi \omega_{\text{pl}}^2} \tilde{k}^2 B(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}), \quad (5.133)$$

$$= -\frac{3}{8\omega_F} \frac{\tilde{T}}{\tilde{k}} \ln \left(\frac{1 + \exp \left(\frac{1}{\tilde{T}} \left[\tilde{\mu} - \left(\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right] \right)}{1 + \exp \left(\frac{1}{\tilde{T}} \left[\tilde{\mu} - \left(\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right] \right)} \right). \quad (5.134)$$

Om de geïntegreerde structuurfactor te vinden, moet dit geïntegreerd worden over $\tilde{\mathbf{k}}$:

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = \frac{3}{8} \tilde{T} \int_0^{+\infty} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{1}{\tilde{T}} \left[\tilde{\mu} - \left(\frac{\tilde{\omega} - \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right] \right) \right) k \, dk, \quad (5.135)$$

$$- \frac{3}{8} \tilde{T} \int_0^{+\infty} \ln \left(1 + \exp \left(\frac{1}{\tilde{T}} \left[\tilde{\mu} - \left(\frac{\tilde{\omega} + \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2 \right] \right) \right) k \, dk. \quad (5.136)$$

Deze integraal heeft geen analytische uitdrukking, maar kan wel verder uitgewerkt worden door partiële integratie. De afgeleide van het logaritme in het integrandum is namelijk de Fermi-Dirac verdeling. Via substituties van de vorm $\tilde{E} := \left(\frac{\tilde{\omega} \pm \tilde{k}^2}{2\tilde{k}} \right)^2$ volgt de volgende uitdrukking voor de geïntegreerde structuurfactor in het Hartree-Fock model:

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = \frac{3}{4} \int_0^{+\infty} \frac{\sqrt{\tilde{E}(\tilde{E} + \tilde{\omega})} \Theta(\tilde{E} + \tilde{\omega}) - \sqrt{\tilde{E}(\tilde{E} - \tilde{\omega})} \Theta(\tilde{E} - \tilde{\omega})}{\exp\left(\frac{\tilde{E} - \tilde{\mu}}{\tilde{T}}\right) + 1} d\tilde{E}. \quad (5.137)$$

De vergelijking staat in de vorm van een Sommerfeld-integraal, en kan dus numeriek eenvoudig uitgewerkt worden. Ook kan hiermee gemakkelijk de limiet voor $\tilde{T} = 0$ teruggevonden worden:

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}, \tilde{T} = 0) = \frac{3}{16} \Theta(1 + \tilde{\omega}) \left(\sqrt{1 + \tilde{\omega}}(2 + \tilde{\omega}) - \tilde{\omega}^2 \ln \left(1 + \sqrt{1 + \tilde{\omega}} \right) + \frac{\tilde{\omega}^2}{2} \ln |\tilde{\omega}| \right), \quad (5.138)$$

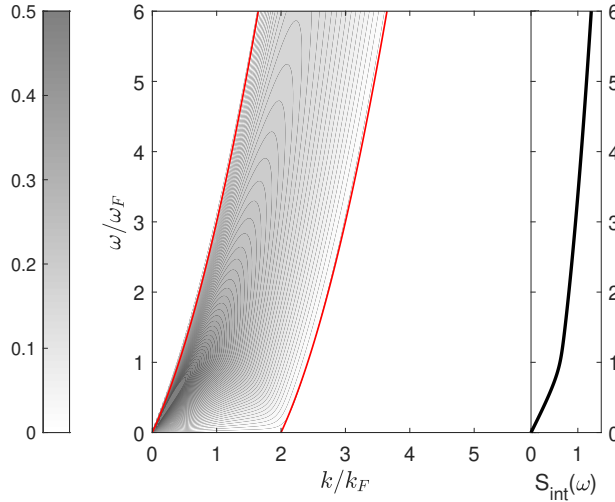
$$- \frac{3}{16} \Theta(1 - \tilde{\omega}) \left(\sqrt{1 - \tilde{\omega}}(2 - \tilde{\omega}) - \tilde{\omega}^2 \ln \left(1 + \sqrt{1 - \tilde{\omega}} \right) + \frac{\tilde{\omega}^2}{2} \ln |\tilde{\omega}| \right). \quad (5.139)$$

Merk tenslotte nog op dat de hoge frequentie limiet inderdaad op de één-polaron limiet uitkomt, zowel bij temperatuur 0 als voor eindige temperaturen:

$$\lim_{\tilde{\omega} \rightarrow +\infty} S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{\omega}}, \quad (5.140)$$

zoals verwacht. Figuur 5.2 toont de structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ en de geïntegreerde structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$ in het Hartree-Fock model. De structuurfactor is groot in het gebied waar k en ω klein zijn, zodat de structuurfactor relatief snel groeit bij kleine ω en trager groeit vanaf $\omega \approx \omega_F$.

De Hartree-Fock structuurfactor is goed geschikt voor systemen met een lage elektrodichtheid, aangezien in die systemen de interactie tussen de verschillende elektronen verwaarloosbaar wordt. Daarnaast is de Hartree-Fock structuurfactor nuttig als aan numeriek *toy model*: de structuurfactor is bij temperatuur 0 zeer snel uit te rekenen aangezien er een analytische uitdrukking voor bestaat, maar is ook goed gedefiniëerd bij eindige temperaturen. Daarnaast gedraagt hij zich als $S_{\text{int}}(\omega) \sim \omega$ rond 0, wat voor realistische systemen altijd moet gelden [43]. Deze voorwaarde is ook nodig om ervoor te zorgen dat de benaderende memory function (5.96) niet divergeert bij eindige temperatuur.



Figuur 5.2. De structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ van het elektrongas in het Hartree-Fock model bij een lage temperatuur $\tilde{T} = 0.1$. Buiten de rode lijnen is $S(\mathbf{k}, \omega) = 0$ bij temperatuur 0, en zelfs bij een lage eindige temperatuur is de structuurfactor in goede benadering 0 in deze regio. De rechterkant van de figuur toont de geïntegreerde structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$, die verkregen wordt door een integraal over $k^2 dk$.

5.3.4 Lindhard (RPA) model

Het Lindhard-model voor de diëlektrische functie is zeer gelijkaardig aan het Hartree-Fock model. Het enige verschil is dat de Dyson-reeks gesommeerd wordt om te komen tot:

$$\varepsilon_{\text{RPA}}(\mathbf{k}, \omega) = 1 - P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) = 1 - A(\mathbf{k}, \omega) - iB(\mathbf{k}, \omega). \quad (5.141)$$

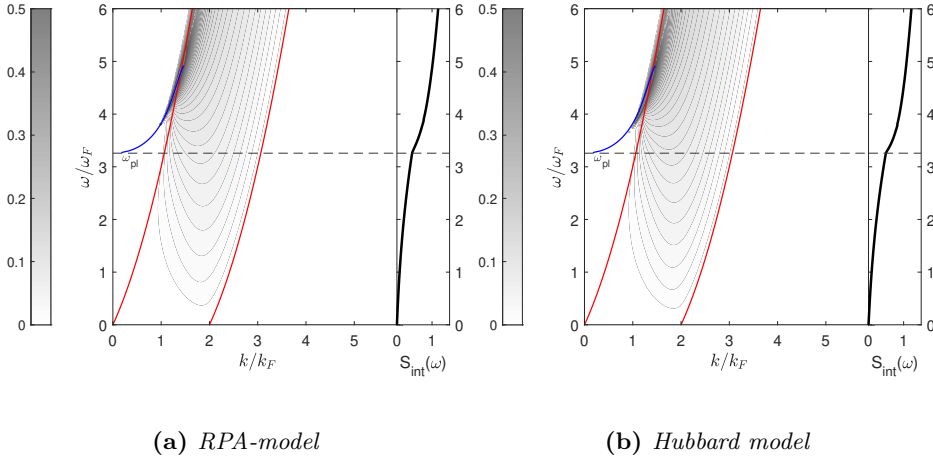
Er komt dan voor de structuurfactor (5.99):

$$S(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = -\frac{2 \omega_F}{\pi \omega_{\text{pl}}^2} \tilde{k}^2 \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2}, \quad (5.142)$$

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = -\frac{2 \omega_F^2}{\pi \omega_{\text{pl}}^2} \int_0^{+\infty} \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k}. \quad (5.143)$$

Merk op dat het Hartree-Fock model volgt uit het Lindhard model door de limiet $\omega_{\text{pl}}/\omega_F \rightarrow 0$ te nemen, aangezien in dat geval $A \approx B \approx 0$. Fysisch is deze limiet voldaan voor een zeer hoge elektronendichtheid, aangezien $\omega_{\text{pl}}/\omega_F \sim n^{-1/6} \sim \sqrt{r_s}$. De Lindhard dielektrische functie houdt zowel rekening met de Fermi statistiek als met de Coulomb-interactie tot op laagste orde, en is daarom het meest populaire model voor de dielektrische functie voor het elektrongas.

Op het eerste zicht lijkt het erop dat vergelijking (5.143) gewoon numeriek kan uitgerekend worden, zowel voor temperatuur 0 als voor eindige temperaturen. Er is echter een subtiliteit waar rekening mee moet gehouden worden. Uit vergelijking (5.131) volgt dat er bij temperatuur 0 een eindige regio is waar $B(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) \neq 0$, zoals op figuur 5.3a. Buiten deze regio is de structuurfactor echter niet identisch nul, maar moet de limiet $B \rightarrow 0^-$



Figuur 5.3. De structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$ van het elektrongas in het RPA model (links) en het Hubbard model (rechts), met Wigner-Seitz straal $r_s = 12$ en bij een lage temperatuur $\bar{T} = 0.1$. Buiten de rode lijnen is $S(\mathbf{k}, \omega) = 0$ bij temperatuur 0. De blauwe lijn is de ongedempte plasmontak, gedefiniëerd door $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0$: deze geeft een zeer scherpe bijdrage aan de structuurfactor buiten de rode lijnen. De rechterkant van de figuur toont de geïntegreerde structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$, die verkregen wordt door een integraal over $k^2 dk$. Merk op dat de geïntegreerde structuurfactor een knik krijgt rond ω_{pl} (stippellijn) vanwege de bijdrage van de plasmontak.

genomen worden⁶. Dit levert een deltafunctie op:

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = -\frac{2}{\pi} \frac{\omega_F^2}{\omega_{\text{pl}}^2} \int_{\sqrt{1+\tilde{\omega}}-1}^{\sqrt{1+\tilde{\omega}}+1} \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k} \quad (5.144)$$

$$+ 2 \frac{\omega_F^2}{\omega_{\text{pl}}^2} \int_0^{\sqrt{1+\tilde{\omega}}-1} \delta(1 - A(\tilde{k}, \tilde{\omega})) \tilde{k}^4 d\tilde{k}. \quad (5.145)$$

De tweede term is de bijdrage van de ongedempte plasmontak [69]. Het elektrongas kan plasmonen dragen wanneer $\varepsilon(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}_{\text{pl}}(\tilde{k})) = 0$, en dit komt inderdaad overeen met de voorwaardes:

$$A(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}_{\text{pl}}(\tilde{k})) = 1, \quad (5.146)$$

$$B(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}_{\text{pl}}(\tilde{k})) = 0. \quad (5.147)$$

Om de integraal over de deltafunctie te berekenen, hebben we de dispersie $\omega_{\text{pl}}(\tilde{k})$ van de plasmonen nodig. Deze kan gevonden worden door vergelijking (5.146) numeriek op te lossen. Op figuur 5.3 is te zien hoe de ongedempte plasmontak een bijdrage aan de integraal geeft tussen twee frequenties. De ondergrens is $\tilde{\omega}_1 = \omega_{\text{pl}}/\omega_F$, en de bovengrens is $\tilde{\omega}_2$, de oplossing van de volgende vergelijking:

$$A(\sqrt{1+\tilde{\omega}_2}-1, \tilde{\omega}_2) = 1. \quad (5.148)$$

⁶We nemen de limiet naar 0^- omdat $B(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega})$ altijd kleiner is dan 0.

In ons geval is het handig om $\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega})$ te berekenen, en niet $\omega_{\text{pl}}(k)$ zoals standaard wordt gedaan. $\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega})$ is de oplossing van de volgende vergelijking:

$$A(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega}), \tilde{\omega}) = 1. \quad (5.149)$$

Zodra we deze oplossing hebben, kan er geschreven worden dat

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = -\frac{2}{\pi} \frac{\omega_F^2}{\omega_{\text{pl}}^2} \int_0^{+\infty} \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k} + 2 \frac{\omega_F^2 \tilde{k}_{\text{pl}}^4}{\omega_{\text{pl}}^2} \frac{\Theta(\tilde{\omega}_1 < \tilde{\omega} < \tilde{\omega}_2)}{\left| \frac{\partial A}{\partial \tilde{k}}(\tilde{k}_{\text{pl}}, \tilde{\omega}) \right|}. \quad (5.150)$$

De structuurfactor is een som van twee termen. De eerste term is een bijdrage van het continuüm, en is continu. De tweede term is ten gevolge van de plasmontak. De plasmontak heeft enkel een bijdrage in een vrij klein venster van frequenties, $\tilde{\omega}_1 < \tilde{\omega} < \tilde{\omega}_2$. Dit zal zichtbaar zijn in de memory function en de conductiviteit als een extra piek.

Het resultaat (5.150) is enkel geldig bij temperatuur 0. Voor eindige temperaturen zijn $A(\tilde{k}, \tilde{\omega})$ en $B(\tilde{k}, \tilde{\omega})$ continu afleidbare functies, en dus zou de integraal (5.143) in principe numeriek uit te rekenen moeten zijn. In de praktijk treden er echter nog steeds problemen op met de plasmonpiek, die in bepaalde regimes te scherp is om numeriek correct in rekening te brengen. Om dit probleem op te lossen, maken we numeriek een opsplitsing in verschillende gevallen, op basis van of er al dan niet een plasmonpiek is ($\tilde{\omega}_1 < \tilde{\omega} < \tilde{\omega}_2$) en hoe breed deze is. Hiervoor moeten eerst $\tilde{\omega}_1$ en $\tilde{\omega}_2$ berekend worden, en moet de breedte Δk van de plasmonpiek afgeschat worden.

$\tilde{\omega}_1$ is bij eindige temperaturen nog steeds gegeven door:

$$\tilde{\omega}_1 := \frac{\omega_{\text{pl}}}{\omega_F}, \quad (5.151)$$

en $\tilde{\omega}_2$ is de oplossing van de volgende twee gekoppelde vergelijkingen:

$$A(\tilde{k}_{\text{pl}}, \tilde{\omega}_2) = 1, \quad (5.152)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \tilde{k}}(\tilde{k}_{\text{pl}}, \tilde{\omega}_2) = 0. \quad (5.153)$$

In de praktijk is $\tilde{\omega}_2$ echter gemakkelijker te berekenen door voor elke waarde van $\tilde{\omega}$ te berekenen of de functie $f(\tilde{k}) = A(\tilde{k}, \tilde{\omega}) - 1$ nulpunten heeft of niet, en $\tilde{\omega}_2$ te definiëren als de eerste waarde waarvoor deze vergelijking geen oplossingen heeft. Tenslotte kan de breedte van de plasmonpiek voor een gegeven $\tilde{\omega}$ afgeschat worden via:

$$\Delta k \approx \frac{B(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega}), \tilde{\omega})}{\left| \frac{\partial A}{\partial \tilde{k}}(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega}), \tilde{\omega}) \right|}. \quad (5.154)$$

Op basis van deze drie grootheden kiezen we tussen drie verschillende methodes om de integraal te berekenen:

1. Als er geen plasmonpiek is, of de plasmonpiek is breed genoeg, dan wordt de geïntegreerde structuurfactor berekend met vergelijking (5.143), waarbij de integraal gediscretiseerd wordt op een uniform grid. We kiezen deze methode als $\tilde{\omega} \notin [\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2]$, of als $\Delta k \geq 0.05k_{\text{pl}}$.

2. Als er een plasmonpiek is, en deze piek is te smal om een uniform grid te kunnen gebruiken, dan wordt de geïntegreerde structuurfactor ook berekend met vergelijking (5.143), maar waarbij het integratiedomein opgesplitst wordt in 3 delen: het gebied van de plasmonpiek, en de delen ervoor en erna. In het gebied van de plasmonpiek kan dan een fijner grid gebruikt worden dan de andere twee gebieden, waar een grof grid voldoende is. We kiezen deze methode als $\tilde{\omega} \in [\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2]$ en $0.0001k_{\text{pl}} \leq \Delta k < 0.05k_{\text{pl}}$.
3. Wanneer de plasmonpiek te smal wordt kan het voorvallen dat ook de vorige methode niet meer werkt. In dat geval wordt de plasmonpiek opnieuw benaderd als een deltapiek. De uitdrukking voor de geïntegreerde structuurfactor wordt in dit geval terug gelijk aan (5.150), maar dan met $A(\mathbf{k}, \omega)$ en $B(\mathbf{k}, \omega)$ berekend bij eindige temperatuur. We kiezen deze methode als $\tilde{\omega} \in [\tilde{\omega}_1, \tilde{\omega}_2]$ en $\Delta k < 0.0001k_{\text{pl}}$.

Op deze manier kan numeriek de geïntegreerde structuurfactor in het Lindhard model berekend worden, zoals te zien op figuur 5.3a. De figuur werd gemaakt met een Wigner-Seitz straal gelijk aan $r_s = 12$. Met een typische waarde voor de Bohrstraal $a_B = 3\text{\AA}$ (zie tabel 5.1) komt dit overeen met een elektronendichtheid van $n = 5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, wat een typische doteringsdichtheid is voor gedopeerde halfgeleiders [69].

5.3.5 Hubbard model

Het Hubbard model voor de structuurfactor komt tot stand wanneer een vertexcorrectie voor de dielektrische functie in rekening gebracht wordt [43]. De dielektrische functie in het Hubbard model kan geschreven worden als:

$$\varepsilon_H(\mathbf{k}, \omega) = 1 - \frac{P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)}{1 + G(k)P^{(1)}(\mathbf{k}, \omega)}. \quad (5.155)$$

Hierbij is $G(k)$ de Hubbard factor. Er zijn verschillende vormen van de Hubbard factor die interessant zijn, maar voor de resultaten van deze thesis zullen we altijd gebruik maken van de volgende vorm [43]:

$$G(\tilde{k}) = \frac{1}{2} \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{k}^2 + 1 + \frac{3}{4} \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega_F^2}}. \quad (5.156)$$

Merk op dat de keuze $G(k) = 0$ overeenkomt met het Lindhard model. De (geïntegreerde) structuurfactor in het Hubbard model is gelijk aan:

$$S(\tilde{\mathbf{k}}, \tilde{\omega}) = -\frac{2}{\pi} \frac{\omega_F}{\omega_{\text{pl}}^2} \tilde{k}^2 \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - (1 - G(\tilde{k}))A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [(1 - G(\tilde{k}))B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2}, \quad (5.157)$$

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = -\frac{2}{\pi} \frac{\omega_F^2}{\omega_{\text{pl}}^2} \int_0^{+\infty} \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - (1 - G(\tilde{k}))A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [(1 - G(\tilde{k}))B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k}. \quad (5.158)$$

De uitdrukking is heel gelijkaardig aan de uitdrukking van Lindhard, en de berekening van de geïntegreerde structuurfactor dus ook. Eerst kan de dispersie van de plasmotak $\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega})$ berekend worden uit de volgende vergelijking:

$$\left(1 - G\left(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega})\right)\right) A\left(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega}), \tilde{\omega}\right) = 1. \quad (5.159)$$

De breedte van de plasmonpiek kan afgeschat worden met de volgende vergelijking:

$$\Delta k \approx \frac{[1 - G(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega}))]B(\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega}), \tilde{\omega})}{\left| \frac{\partial}{\partial k} \left([1 - G(\tilde{k})]A(\tilde{k}, \tilde{\omega}) \right) \Big|_{\tilde{k}=\tilde{k}_{\text{pl}}(\tilde{\omega})} \right|}. \quad (5.160)$$

Als de plasmonpiek benaderd wordt door een deltafunctie (omdat $\tilde{T} = 0$ of omdat Δk zeer klein is), wordt de geïntegreerde structuurfactor gegeven door:

$$S_{\text{int}}(\tilde{\omega}) = -\frac{2}{\pi} \frac{\omega_F^2}{\omega_{\text{pl}}^2} \int_{\sqrt{1+\tilde{\omega}}-1}^{\sqrt{1+\tilde{\omega}}+1} \frac{B(\tilde{k}, \tilde{\omega})}{[1 - (1 - G(\tilde{k}))A(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2 + [(1 - G(\tilde{k}))B(\tilde{k}, \tilde{\omega})]^2} \tilde{k}^4 d\tilde{k} \quad (5.161)$$

$$+ \frac{2}{3} \frac{\omega_F^2 \tilde{k}_{\text{pl}}^5}{\omega_{\text{pl}}^2} \frac{\Theta(\tilde{\omega}_1 < \tilde{\omega} < \tilde{\omega}_2)}{\left| -G'(\tilde{k}_{\text{pl}})A(\tilde{k}_{\text{pl}}, \tilde{\omega}) + G(\tilde{k}_{\text{pl}}) \frac{\partial A}{\partial k}(\tilde{k}_{\text{pl}}, \tilde{\omega}) \right|}. \quad (5.162)$$

Ongeacht het feit dat deze uitdrukkingen iets uitgebreider zijn dan die van het Lindhard model, is de numerieke implementatie van het Hubbard model nagenoeg hetzelfde. In de praktijk hoeft enkel het Hubbard model geïmplementeerd te worden, en kan het RPA model gevonden worden door de keuze $G(\tilde{k}) = 0$. Figuur 5.3b) toont de structuurfactor van het Hubbard model naast die van het RPA model, met (5.156) voor de Hubbard factor $G(\tilde{k})$. Er is slechts een klein kwantitatief verschil met het RPA model, omdat de geïntegreerde structuurfactor vooral groot is wanneer \tilde{k} relatief klein is: in dit regime is $G(\tilde{k}) \approx 0$.

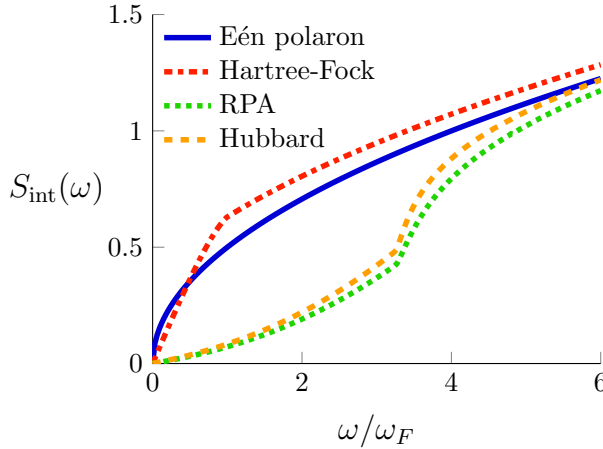
Er bestaan nog meer geavanceerde modellen voor de diëlektrische functie, maar volgens [43] worden die vaak geschreven in de Hubbard-vorm, waar $G = G(\tilde{k}, \tilde{\omega})$. Het dynamical exchange decoupling model voor de structuurfactor van het elektrongas [135–137], dat zeer nauwkeurig overeenkomt met experimentele metingen, wordt bijvoorbeeld in deze vorm geschreven. Met zo'n functie hebben kan de bovenstaande implementatie nog altijd gebruikt worden: de afhankelijkheid van $\tilde{\omega}$ wordt rechtstreeks overgedragen naar $S_{\text{int}}(\tilde{\omega})$. In deze thesis zullen we ons echter beperken tot het Hubbard model, aangezien het blijkt dat het Hubbard model al kwalitatief tot dezelfde resultaten leidt als het RPA model.

5.3.6 Vergelijking van de verschillende modellen

Om de verschillende modellen met elkaar te vergelijken, tonen we de geïntegreerde structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$ op figuur 5.4. Voor elk van de curves valt iets bijzonders te zeggen.

Voor het één-polaron model is het gedrag rond $\omega \approx 0$ vreemd: de andere modellen hebben allemaal een eindige afgeleide in 0, maar die van het één-polaron model divergeert. Dit geeft in de memory function een divergentie rond de frequenties $\omega = x_i \omega_0$ bij eindige temperaturen (zie bijvoorbeeld vergelijking (5.96)); het één-polaron model kan dus enkel gebruikt worden bij temperatuur 0.

Het Hartree-Fock model heeft een knik bij $\omega = \omega_F$. Dit heeft ook een fysische verklaring [69]. De structuurfactor stelt de reactie voor van een systeem wanneer we er een impuls $\hbar \mathbf{k}$ en een energie $\hbar \omega$ aan toevoegen. Wanneer een energie $\hbar \omega < E_F$ toegevoegd wordt,



Figuur 5.4. De geïntegreerde structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$ voor de verschillende modellen, bij temperatuur 0 en met $r_s = 12$. Aangezien $S_{\text{int}}(-\omega) = -S_{\text{int}}(\omega)$ wordt enkel het gebied $\omega > 0$ getoond.

kunnen alle elektronen met een energie E zodat $E + \hbar\omega < E_F$ niet deelnemen aan het interactieproces, omdat de eindtoestand in de Fermibol ligt en dus bezet is door een ander elektron. Wanneer $\omega < \omega_F$ wordt de geïntegreerde structuurfactor groter omdat de respons van elk elektron groter is én omdat er meer elektronen deelnemen aan het proces; wanneer $\omega > \omega_F$ wordt de structuurfactor enkel groter omdat de respons van elk elektron groter is, wat aanleiding geeft tot de kink in de grafiek. Merk ook op dat voor $\omega \rightarrow +\infty$ het Hartree-Fock model convergeert naar het één-polaron model.

Het RPA model heeft geen knik bij $\omega = \omega_F$, maar wel bij $\omega = \omega_{\text{pl}} \approx 3.25\omega_F$. Dit komt omdat vanaf daar de bijdrage van de ongedempte plasmontak begint mee te spelen. Het ziet ernaar uit dat de interacties tussen de elektronen de structuurfactor over het algemeen verkleint. Ook hier komt de limiet $\omega \rightarrow +\infty$ goed overeen met het Hartree-Fock model, en dus ook met het één-polaron model.

Het Hubbard model geeft een resultaat dat iets groter is dan het RPA model, maar over het algemeen is het resultaat kwalitatief hetzelfde. Dit komt omdat $G(\vec{k}) \approx 0$ in het regime waar de structuurfactor groot is. Dit is een goede aanwijzing dat het RPA model en Hubbard model voldoende nauwkeurig zijn om de conductiviteit van een polarongas te berekenen: er bestaan meer geavanceerde modellen voor de structuurfactor [43, 136, 137], maar deze zullen kwalitatief hetzelfde resultaat geven.

5.4 Resultaten

5.4.1 Overzicht van de methode

Met een model voor de structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$ hebben we alle informatie die nodig is om de conductiviteit te berekenen. Vooraleer we de resultaten tonen, is het nuttig om de verschillende stappen in de berekening van de conductiviteit samen te vatten:

1. Kies een model voor de structuurfactor, en berekenen hiermee de geïntegreerde structuurfactor $S_{\text{int}}(\omega)$.
2. Bereken met deze structuurfactor het imaginaire deel van de benaderende memory function $\Sigma_0(\omega)$ via vergelijkingen (5.95)-(5.96).
3. Bereken het reële deel van de benaderende memory function met de Kramers-Kronig relaties (5.44).
4. Bereken de volledige memory function $\Sigma(\omega)$ via de ‘‘Dyson’’-vergelijking (5.9). Daaruit volgt de conductiviteit via vergelijking (5.8).

In onze modellen werden drie benaderingen gemaakt: zwakke koppeling $\alpha \ll 1$, zwakke 3-fonon anharmonicitet $T_0 \ll 1$, en zwakke Coulomb-interactie van het elektrongas (Hubbard model voor de structuurfactor).

5.4.2 Conductiviteit van één polaron

Het één-polaronmodel is het eenvoudigste model dat we kunnen gebruiken voor het elektrongas. Praktisch zou dit kunnen optreden wanneer de dichtheid van ladingsdragers zeer laag is, $E_F \ll \hbar\omega_0$. Omdat de geïntegreerde structuurfactor (5.119) eenvoudig is, kan de benaderende memory function (5.95) en de conductiviteit van het polaron (5.8) exact uitgerekend worden bij temperatuur 0. Het resultaat is:

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}} \delta(\omega) + \frac{ine^2}{m_b\omega} \left(1 - \frac{\alpha}{6} \left[\frac{c_1}{x_1^{3/2}} \mathcal{F} \left(\frac{\omega}{x_1\omega_0} \right) + \frac{c_2}{x_2^{3/2}} \mathcal{F} \left(\frac{\omega}{x_2\omega_0} \right) \right] \right), \quad (5.163)$$

waarbij de functie $\mathcal{F}(z)$ een analytische functie is:

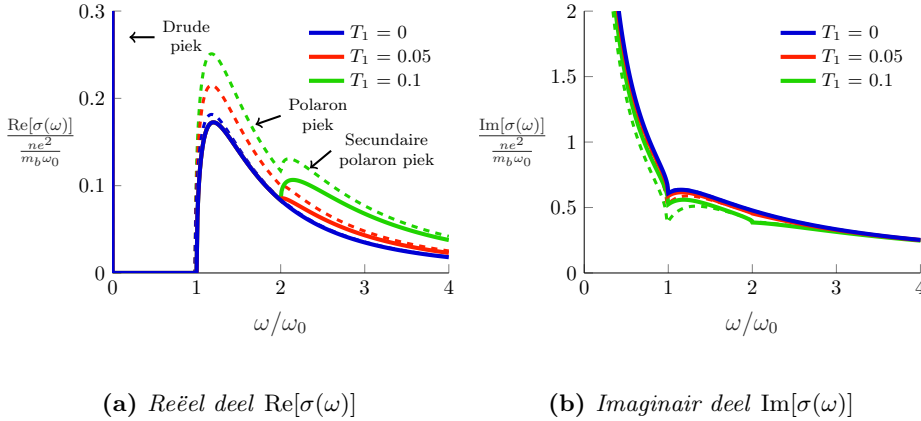
$$\mathcal{F}(z) = \frac{4}{z^2} (2 - \sqrt{z+1} + i\sqrt{z-1}). \quad (5.164)$$

Figuur 5.5 toont het reële en imaginair deel van de conductiviteit voor één anharmonisch polaron. Het reële deel is identisch 0 tot en met $\omega \approx \omega_0$: vanaf dan is de frequentie van het invallende licht groot genoeg om fononen aan te maken, en zal er absorptie beginnen optreden. Dit volgt rechtstreeks uit uitdrukking (5.163) door het reële deel te nemen:

$$\begin{aligned} \text{Re}[\sigma(\omega)] &= \frac{\pi}{2} \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}} \delta(\omega) \\ &+ \frac{ne^2}{m_b} \frac{2\alpha}{3} \frac{\omega_0^{3/2}}{\omega^3} (c_1 \sqrt{\omega - x_1\omega_0} \Theta(\omega - x_1\omega_0) + c_2 \sqrt{\omega - x_2\omega_0} \Theta(\omega - x_1\omega_0)). \end{aligned} \quad (5.165)$$

$$(5.166)$$

Er zijn dus twee absorptiepieken, één rond $\omega = x_1\omega_0 \approx \omega_0$ en één rond $\omega = x_2\omega_0 \approx 2\omega_0$. De staart van de absorptiepieken gaat als $\omega^{-5/2}$ naar 0. Het reële deel bevat ook een deltafunctie $\delta(\omega)$, die in de figuren aangeduid wordt met een verticale lijn. Voor een harmonisch polaron is $T_1 = 0$, en krijgen we slechts één absorptiepiek rond ω_0 [8]. De tweede absorptiepiek kan dus gebruikt worden als experimentele vingerafdruk voor 1-elektron-2-fononinteractie. Verder zou het mogelijk moeten zijn de grootte van de parameter T_1



Figuur 5.5. Reëel deel (links) en imaginair deel (rechts) van de conductiviteit van een anharmonisch polaron, als functie van de 1-elektron-2-fonon interactiesterkte T_1 . De absorptiepieken werden met pijlen aangeduid (zie hoofddekt). De volle lijnen stellen het resultaat zonder 3-fonontermen voor ($T_0 = 0$), en de stippellijnen zijn de resultaten met 3-fononinteractie ($T_0 = 0.01$). De resterende parameters zijn $\alpha = 1$, $\tilde{V}_0 = 0.001$, en $T = 0$ K. Merk op dat het reëel deel voor $\omega < 2\omega_0$ onafhankelijk is van T_1 als de 3-fonon termen verwaarloosd worden.

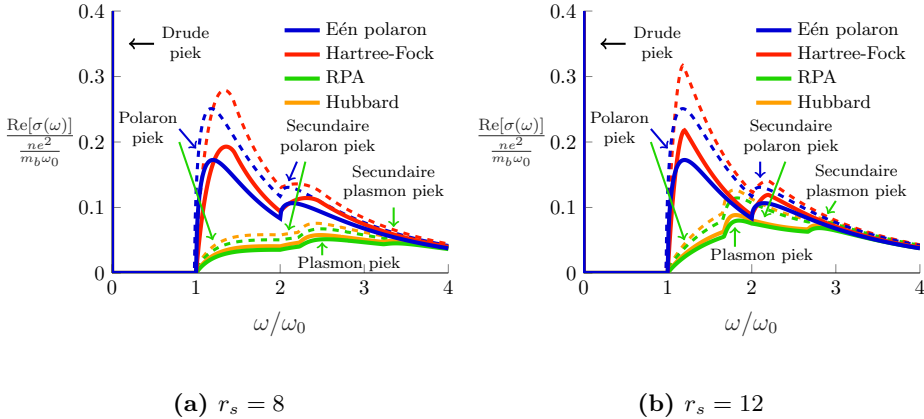
te kunnen afschatten op basis van zo'n spectrum, aangezien de hoogte van de tweede absorptiepiek evenredig is met T_1^2 .

Het imaginair deel volgt ongeveer een Drude model:

$$\sigma_I(\omega) \approx \frac{ine^2}{m_d\omega} \quad (5.167)$$

Vooraf in het intermediaire regime $\omega \sim \omega_0$ wijkt de conductiviteit af van dit Drude model, omdat hier de absorptie abrupt begint. De massa m_d in het Drude model is niet overal hetzelfde: voor $\omega \ll \omega_0$ is de effectieve polaronmassa m_{eff} uit vergelijking (5.48) nodig, terwijl voor $\omega \gg \omega_0$ de bandmassa m_b nodig is. Inderdaad, voor lage frequenties kunnen de ionen de beweging van de elektronen nog volgen, en zijn de ladingsdragers polaronen. Maar voor hoge frequenties staan de ionen bijna stil, en zijn het enkel de elektronen die bijdragen aan de conductiviteit. Dit is een patroon dat overal in de resultaten voor het imaginair deel blijft terugkomen: de enige interessante features zijn de scherpe dalen rond ω_0 en $2\omega_0$. Daarnaast kan het imaginair deel ook altijd berekend worden uit het reëel deel via de Kramers-Kronig relaties. Daarom zullen we voor de verdere resultaten enkel het reëel deel van de conductiviteit tonen.

De stippellijnen op figuur 5.5 tonen de resultaten wanneer de 3-fonon termen ook in rekening worden gebracht. Er is geen nieuwe absorptiepiek: in de plaats daarvan wordt de eerste absorptiepiek versterkt, zelfs voor relatief kleine waarden voor T_0 . De tweede absorptiepiek lijkt te verzwakken. Omdat de polen van de fonon Greense functie wat verschuiven, verschuiven de absorptiepieken ook: de grote piek naar lagere frequenties, en de kleine piek naar hogere frequenties. Dit effect is echter zeer klein en is amper te zien op de figuur: voor de parameters gebruikt in de figuur is $x_1 = 0.98$ en $x_2 = 2.01$.



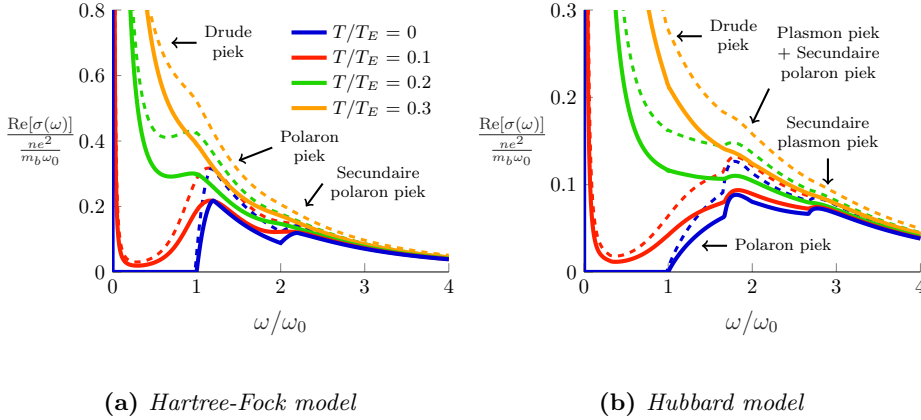
Figuur 5.6. Conductiviteit van een anharmonisch polarongas, met verschillende modellen voor de structuurfactor $S(\mathbf{k}, \omega)$; de Wigner-Seitz straal is $r_s = 8$ (links) en $r_s = 12$ (rechts). De absorptiepieken werden met pijlen aangeduid (zie hoofdstekst). De volle lijnen stellen het resultaat zonder 3-fonontermen voor ($T_0 = 0$), en de stippellijnen zijn de resultaten met 3-fononinteractie ($T_0 = 0.01$). De resterende parameters zijn $\alpha = 1$, $T_1 = 0.1$, $\tilde{V}_0 = 0.001$, $E_{Ry}/\hbar\omega_0 = 8$, en $T = 0$ K.

5.4.3 Conductiviteit van een polarongas

Om het effect van de Coulomb interactie en de Fermi statistiek van het elektrongas in rekening te brengen, kunnen betere modellen voor de structuurfactor gebruikt worden. De conductiviteit van een gas van Fröhlich-polaronen bij zwakke koppeling werd getoond in figuur 5.6. In de figuur worden twee modelparameters gevarieerd: het model van de structuurfactor, en de Wigner-Seitz straal r_s .

Het model voor de structuurfactor heeft een grote impact op de vorm van het absorptiespectrum. Als de Fermi statistiek geïntroduceerd wordt (Hartree-Fock), dan verschuiven de absorptiepieken naar hogere frequenties, en worden ze iets smaller en hoger. Er is nog steeds een duidelijk onderscheid te zien tussen de absorptiepiek ten gevolge van de harmonische interactie, en die ten gevolge van de 1-elektron-2-fonon interactie.

Het RPA model neemt Coulomb-interactie tot op laagste orde mee. In dit model is het absorptiespectrum terug veel zwakker. Hoe groter r_s , hoe sterker de absorptie. Het Hubbard model neemt de interacties tot op iets hogere orde mee, maar dit geeft kwalitatief hetzelfde absorptiespectrum, zoals verwacht. Er verschijnen nog twee extra absorptiepieken ten gevolge van de ongedempte plasmontak in de structuurfactor: deze pieken verschijnen rond $\omega_0 + \omega_{p1}$ en $2\omega_0 + \omega_{p1}$. De reden waarom we twee plasmonpieken zien, is omdat de structuurfactor ook twee keer voorkomt in uitdrukking (5.95) voor de memory function. In principe kunnen er tot vier verschillende pieken in het absorptiespectrum voorkomen, maar deze zijn niet altijd van elkaar te onderscheiden. In figuur 5.6 zijn slechts drie pieken te zien: de pieken rond $2\omega_0$ en $\omega_0 + \omega_{p1}$ zijn niet onderscheidbaar.



Figuur 5.7. Effect van de temperatuur op de conductiviteit van een anharmonisch polarongas, met de Hartree-Fock structuurfactor (links) en de Hubbard structuurfactor (rechts). De verschillende pieken werden met pijlen aangeduid (zie hoofdtekst). De volle lijnen stellen het resultaat zonder 3-fonontermen voor ($T_0 = 0$), en de stippellijnen zijn de resultaten met 3-fononinteractie ($T_0 = 0.01$). De resterende parameters zijn $\alpha = 1$, $T_1 = 0.1$, $\tilde{V}_0 = 0.001$, $E_{Ry}/\hbar\omega_0 = 8$, en $r_s = 12$.

5.4.4 Effect van de temperatuur

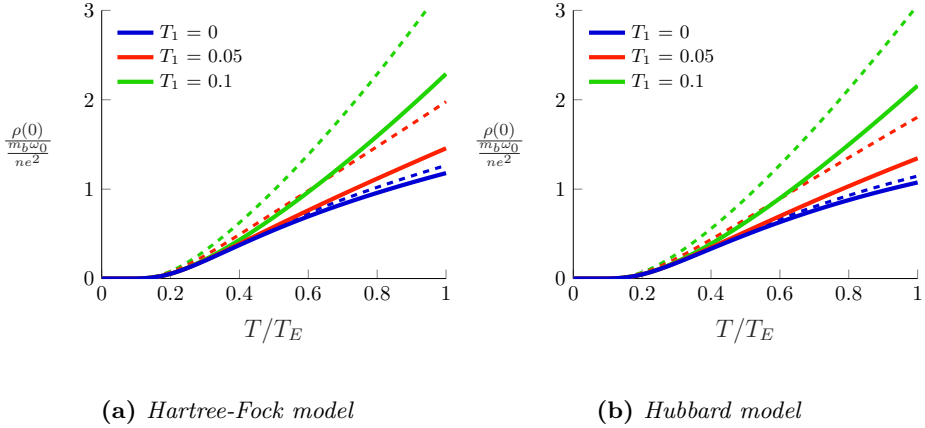
Figuur 5.7 toont het effect van een temperatuursverhoging op de absorptiespectra in het Hartree-Fock model en het Hubbard model. Het effect van eindige temperaturen is gelijkaardig aan een eindige levensduur τ in het Drude model, aangezien de elektronen nu kunnen botsen met de fononen die al aanwezig zijn in het materiaal. De absorptie is niet langer identisch 0 is voor $\omega < \omega_0$: de deltapiek bij ω_0 krijgt een eindige breedte en hoogte. Deze piek kan geïnterpreteerd worden als een Drude conductiviteit, met een eindige levensduur gegeven door (5.49).

Verder worden de spectra uitgewassen: de pieken worden minder goed zichtbaar naarmate de temperatuur verhoogt. Uit tabel 5.1 volgt dat T_E ongeveer van de orde 100 K – 300 K is, maar op figuur 5.7 is te zien dat bij $T = 0.3T_E$ alle absorptiepieken ten gevolge van polaronvorming al worden overschaduwd door de centrale Drude piek. De absorptiepieken kunnen dus pas gemeten worden bij koude temperaturen, 10 K – 30 K.

De Drude piek rond $\omega = 0$ in figuur 5.7 heeft een eindige hoogte, maar dat is op de figuur niet te zien omdat deze piek veel hoger is dan de polaron absorptiepieken. De hoogte van de centrale piek is $\sigma(0)$, ofwel de DC conductiviteit: de inverse van de hoogte kunnen we dan interpreteren als de resistiviteit $\rho(0)$ van het materiaal. Deze resistiviteit werd getoond op figuur 5.8.

Bij temperatuur 0 is de resistiviteit 0, wat betekent dat de Drude-piek een deltapiek is. Bij hogere temperaturen is de resistiviteit thermisch geactiveerd. Inderdaad, uit vergelijkingen (5.47)-(5.48) volgt dat de DC conductiviteit gegeven is door:

$$\sigma(0) = \frac{ne^2\tau}{m_{\text{eff}}} = \frac{ne^2}{m_{\text{eff}}} \frac{-1}{\text{Im}[\Sigma_0(0)]} \quad (5.168)$$



Figuur 5.8. Resistiviteit van een anharmonisch polarongas, met de Hartree-Fock structuurfactor (links) en de Hubbard structuurfactor (rechts). De resistiviteit kan geïnterpreteerd worden als de inverse hoogte van de centrale Drude piek in figuur 5.7. De volle lijnen stellen het resultaat zonder 3-fonontermen voor ($T_0 = 0$), en de stippellijnen zijn de resultaten met 3-fononinteractie ($T_0 = 0.01$). De resterende parameters zijn $\alpha = 1$, $\tilde{V}_0 = 0.001$, $E_{Ry}/\hbar\omega_0 = 8$, en $r_s = 12$. Merk op dat deze grafieken met een factor $3T/2T_E$ verschillen met de echte resistiviteit (zie hoofdstekst).

De resistiviteit kan gevonden worden uit $\rho(0) = 1/\sigma(0)$. Met uitdrukking (5.95) voor de benaderende memory function, en het één-polaronmodel voor de structuurfactor, vinden we de volgende uitdrukking voor de resistiviteit:

$$\rho(0) = \frac{m_{\text{eff}}\omega_0}{ne^2} \frac{\alpha}{3} \frac{T_E}{T} \left(\frac{c_1\sqrt{x_1}}{\sinh^2\left(\frac{x_1 T_E}{2T}\right)} + \frac{c_2\sqrt{x_2}}{\sinh^2\left(\frac{x_2 T_E}{2T}\right)} \right), \quad (5.169)$$

Bij lage temperatuur wordt dit:

$$\rho(0) \approx \frac{m_{\text{eff}}\omega_0}{ne^2} \frac{4\alpha}{3} \frac{T_E}{T} \left(c_1\sqrt{x_1}e^{-\frac{x_1 T_E}{T}} + c_2\sqrt{x_2}e^{-\frac{x_2 T_E}{T}} \right). \quad (5.170)$$

Zolang $T \ll T_E$ zal de resistiviteit zeer laag zijn, aangezien er exponentieel weinig fononen in het materiaal aanwezig zijn om mee te botsen. Merk op dat aangezien $x_2 \approx 2x_1$, de anharmonische bijdrage aan (5.170) veel kleiner is dan de harmonische bijdrage bij lage temperaturen: dit kunnen we ook zien op figuur 5.8. Het effect van de anharmoniteit is vooral te zien bij hogere temperaturen.

Het resultaat (5.170) komt overeen met de DC resistiviteit van het harmonische polaron als $T_0 = T_1 = 0$ gesteld wordt [8, 43, 73]:

$$\rho(0) \approx \frac{m_{\text{eff}}\omega_0}{ne^2} \frac{4\alpha}{3} \frac{T_E}{T} e^{-\frac{T_E}{T}}. \quad (5.171)$$

Dit resultaat werd berekend uit de Kubo formule (5.5), waarin eerst de limiet $\alpha \rightarrow 0$ en dan de limiet $\omega \rightarrow 0$ genomen wordt. Wanneer de DC resistiviteit echter wordt berekend met behulp van de Boltzmann vergelijking, dan komt er een ander resultaat [138]:

$$\rho(0) \approx \frac{m_{\text{eff}}\omega_0}{ne^2} 2\alpha e^{-\frac{T_E}{T}}, \quad (5.172)$$

waarvan is bevestigd dat dit het juiste resultaat is [8, 71]. Het verschil tussen de twee resultaten is een factor $\frac{3T}{2T_E}$. Dit verschil kan begrepen worden als een verkeerde omwisseling van limieten. Voor (5.171) werd $\lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \sigma(\omega)$ berekend, terwijl (5.172) werd berekend met $\lim_{\alpha \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma(\omega)$: enkel de tweede volgorde is juist [70].

De resultaten van figuur 5.8 verschillen dus met een bepaalde factor van de echte juiste resistiviteit van het polarongas. Het is echter niet gegarandeerd dat deze factor opnieuw $\frac{3T}{2T_E}$ is wanneer we anharmonicititeit introduceren: enkel een berekening van de conductiviteit op basis van de Boltzmann vergelijking zal dit kunnen uitwijzen. Om zelfconsistent te blijven, werd in figuur 5.8 het resultaat uit het Kubo formalisme getoond, net als in figuren 5.5-5.7. Onze kwalitatieve conclusies blijven echter nog steeds geldig: de conductiviteit zal bij lage temperaturen gedomineerd worden door de harmonische term, en pas bij $T \sim T_E$ zullen de anharmonische processen een significante bijdrage leveren aan de resistiviteit.

5.5 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd de methode uit [69] voor de berekening van de optische conductiviteit van een gas van Fröhlich polaronen uitgebreid voor de berekening van de conductiviteit van het anharmonisch polarongas. De resultaten herleiden zich tot de resultaten in [69] wanneer $T_0 = T_1 = 0$. In tegenstelling tot [69] worden de resultaten in het Matsubara formalisme afgeleid, zodat de conductiviteit ook bij eindige temperaturen kan worden berekend, en zodat de link met de diagrammatische expansie uit hoofdstuk 4 duidelijker is. Het resultaat vereist de dynamische structuurfactor van het elektrongas, waarvoor verschillende modellen in de literatuur te vinden zijn [43]. Uit de resultaten volgt dat er tot vier pieken in de optische absorptiespectra kunnen optreden: de polaronpiek en de plasmonpiek die gekend zijn in de literatuur [69], en ten gevolge van de anharmonicititeit hebben beide pieken ook een secundaire piek, die evenredig is met de sterkte van de anharmonicititeit en dus kan gebruikt worden als experimentele vingerafdruk voor anharmonicititeit. Deze vier pieken kunnen met elkaar overlappen, wat de interpretatie van de optische absorptiespectra enigszins kan bemoeilijken.

Sterke koppeling: Padintegraalmethode

De resultaten van dit hoofdstuk werden gepubliceerd in:

M. Houtput and J. Tempere, “Beyond the Fröhlich Hamiltonian: Path-integral treatment of large polarons in anharmonic solids”, *Phys. Rev. B* **103**, 184306 (2021)

De padintegraalmethode is één van de meest krachtige analytische methodes om de grondtoestandsenergie van een Fröhlich polaron te berekenen, aangezien deze niet beperkt is tot zwakke koppeling $\alpha \ll 1$ zoals de methodes in hoofdstukken 4 en 5. De Fröhlich Hamiltoniaan (2.1) bevat zowel elektronoperatoren als fononoperatoren, maar is hoogstens kwadratisch in de fononoperatoren. Het padintegraalformalisme laat ons toe om de fononen exact te elimineren, waarna een actiefunctionaal overblijft die enkel de elektronen bevat. Deze actiefunctionaal kan benaderd worden door een exact oplosbaar modelsysteem, waarna de energie kan berekend worden via een variationeel principe. Deze methode werd eerst op het polaronprobleem toegepast door Feynman [63, 73], en het blijkt dat de energie van deze methode zeer dicht bij het exacte resultaat ligt [57, 65].

6.1 Algemene inleiding

6.1.1 Padintegralen in reële tijd

In het algemeen is de padintegraalmethode een manier om een systeem te kwantiseren op basis van de Lagrangiaan, in plaats van de Hamiltoniaan. Omdat deze methode iets minder standaard is dan de Hamiltoniaanse kwantummechanica, lichten we kort het algemene idee van de padintegraalmethode toe. Dit algemene idee, net als een meer algemene beschrijving, kan teruggevonden in de literatuur [139]: deze sectie dient als inleiding tot, en als verduidelijking van, de padintegraalmethode.

Het padintegraalformalisme is gebaseerd op de *propagator* van een kwantumsysteem. Veronderstel een kwantumsysteem dat bestaat uit één deeltje, beschreven door een toestandsket $|\Psi(t)\rangle$, dat beschreven wordt door een tijdsafhankelijke Hamiltoniaan \hat{H} . Dan voldoet de toestandsket aan de Schrödingervergelijking:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H} |\Psi(t)\rangle. \quad (6.1)$$

Stel nu dat de toestand gekend is op een tijdstip t_a . Om de toestand op een tijdstip t_b te berekenen, kan de vergelijking formeel geïntegreerd worden:

$$|\Psi(t_b)\rangle = \hat{U}(t_b, t_a) |\Psi(t_a)\rangle, \quad (6.2)$$

$$\text{met } \hat{U}(t_b, t_a) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b - t_a)\right). \quad (6.3)$$

Hierbij wordt $\hat{U}(t_b, t_a)$ de tijdsevolutie-operator genoemd: hij evolueert het systeem van tijdstip t_a naar tijdstip t_b . Als we geïnteresseerd zijn in de golffunctie $\Psi(\mathbf{r}, t)$ van het deeltje, dan kunnen deze vergelijkingen geschreven in de positiebasis $|\mathbf{r}\rangle$:

$$\Psi(\mathbf{r}_b, t_b) = \int_V K(\mathbf{r}_b, t_b; \mathbf{r}_a, t_a) \Psi(\mathbf{r}_a, t_a) d^3\mathbf{r}_a, \quad (6.4)$$

$$\text{met } K(\mathbf{r}_b, t_b; \mathbf{r}_a, t_a) = \left\langle \mathbf{r}_b \left| \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b - t_a)\right) \right| \mathbf{r}_a \right\rangle. \quad (6.5)$$

$K(\mathbf{r}_b, t_b; \mathbf{r}_a, t_a)$ wordt de propagator van het systeem genoemd. Als deze gekend is, is het systeem in principe opgelost: gegeven een begintoestand $\Psi(\mathbf{r}, t)$, dan kan de golffunctie op eender welk later tijdstip berekend worden met vergelijking (6.4).

De definitie van de propagator werd gegeven in het Hamiltoniaanse formalisme. Het is echter ook mogelijk om de propagator te berekenen via de volgende uitdrukking:

$$K(\mathbf{r}_b, t_b; \mathbf{r}_a, t_a) = \int_{(\mathbf{r}_a, t_a)}^{(\mathbf{r}_b, t_b)} e^{\frac{i}{\hbar} S[\mathbf{r}(t)]} \mathcal{D}\mathbf{r}(t), \quad (6.6)$$

waarbij $S[\mathbf{r}(t)]$ de klassieke actiefunctionaal van het deeltje voorstelt:

$$S[\mathbf{r}(t)] = \int_{t_a}^{t_b} L(\mathbf{r}(t), \dot{\mathbf{r}}(t), t) dt, \quad (6.7)$$

en $\int \mathcal{D}\mathbf{r}(t)$ een padintegraal over het deeltje is: dit is essentieel een som over alle paden die beginnen in (\mathbf{r}_a, t_a) en eindigen in (\mathbf{r}_b, t_b) . Vergelijking (6.6) is een alternatieve manier om het systeem te kwantiseren. In de klassieke limiet $\hbar \rightarrow 0$ zullen alle paden met elkaar destructief interfereren, behalve de paden met $\delta S = 0$: het klassieke principe van minste actie zit dus in (6.6) vervat.

Er zijn een aantal verschillende manieren om padintegralen in de praktijk uit te rekenen. Eén manier is de *time-slicing* methode, waarin het tijdsinterval $[t_a, t_b]$ opgedeeld wordt in een groot aantal discrete tijdstippen t_i , en dan afzonderlijk geïntegreerd wordt over elk van de grootheden $\mathbf{r}(t_i)$. Een andere manier, die wij vaak zullen gebruiken in deze thesis, is het pad $\mathbf{r}(t)$ schrijven als een Fourier-reeks, en dan integreren over de Fourier-coëfficiënten. Tenslotte zijn er ook nog een groot aantal gekende formules voor kwadratische padintegralen [139]: voor kwadratische Lagrangianen is de padintegraal namelijk altijd exact te berekenen.

De uitleg die hier werd gepresenteerd was voor één deeltje, maar is gemakkelijk uit te breiden naar meerdere deeltjes. In dat geval moet geïntegreerd worden over de coördinaten van alle deeltjes, en de propagator zal een functie zijn van de begin- en eindpunten van alle deeltjes. Voor identische deeltjes moet er ook gesommeerd worden over alle mogelijke permutaties van de eindpunten van de deeltjes. Voor het polaronprobleem is de propagator afhankelijk van de elektroncoördinaten en van de fononcoördinaten, die allemaal onderscheidbaar zijn.

6.1.2 Padintegralen in imaginaire tijd

De propagator is een analytische functie van het tijdsverschil $t_b - t_a$, wat betekent dat de propagator ook in imaginaire tijd $\tau = it$ kan berekend worden: dit staat gekend als een Wick rotatie. Met deze methode kan de kwantumstatistische dichtheidsmatrix van het systeem berekend worden bij eindige temperatuur:

$$K(\mathbf{r}_b, -i\hbar\beta; \mathbf{r}_a, 0) = \left\langle \mathbf{r}_b \left| \exp\left(-\beta\hat{H}\right) \right| \mathbf{r}_a \right\rangle = \rho(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_a). \quad (6.8)$$

Hierbij is $\beta := 1/k_B T$ de inverse temperatuur. De dichtheidsmatrix kan berekend worden door de propagator in reële tijd uit te rekenen, en dan een analytische verderzetting te gebruiken. Vaak is het echter de gewoonte om rechtstreeks de propagator te imaginaire tijd te berekenen, door vergelijking (6.6) in imaginaire tijd te schrijven:

$$\rho(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_a) = \int_{(\mathbf{r}_a, 0)}^{(\mathbf{r}_b, \hbar\beta)} e^{-\frac{1}{\hbar} S_E[\mathbf{r}(\tau)]} \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau), \quad (6.9)$$

waarbij $S_E[\mathbf{r}(\tau)] := -iS[\mathbf{r}(-i\tau)]$ de Euclidische actiefunctie genoemd wordt. Uit de dichtheidsmatrix kunnen verschillende interessante eigenschappen van het systeem berekend worden, maar de belangrijkste is de toestandssom Z :

$$Z = \text{Tr}[\hat{\rho}] = \int \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \int d^3\mathbf{r}_a \int_{(\mathbf{r}_a, 0)}^{(\mathbf{r}_a, \hbar\beta)} e^{-\frac{1}{\hbar} S_E[\mathbf{r}(\tau)]} \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau). \quad (6.10)$$

Via de toestandssom kunnen we dan de vrije energie F en de grondtoestandsenergie E_0 van het deeltje berekenen.

Merk op dat de integralen over de imaginaire tijd over het interval $[0, \hbar\beta]$ gaan. Dit betekent dat alle functies van τ kunnen gedefiniëerd worden vanuit hun Fourier-Matsubara reeks. Deze functies omvatten de paden $q_{\mathbf{k}}(\tau)$ en $\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)$, maar ook bijvoorbeeld Greeneese functies. Voor eender welke functie $f(\tau)$ gedefiniëerd op het interval $[0, \hbar\beta]$, is de Fourier-Matsubara transformatie als volgt gedefiniëerd:

$$f(\tau) := \sum_{n \in \mathbb{Z}} f(\omega_n) e^{i\omega_n \tau}, \quad (6.11)$$

$$f(\omega_n) = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} f(\tau) e^{-i\omega_n \tau} d\tau. \quad (6.12)$$

waarbij de frequenties ω_n gelijk zijn aan de bosonische of fermionische Matsubara frequenties:

$$\omega_n^{(B)} = \frac{2\pi n}{\hbar\beta}, \quad (6.13)$$

$$\omega_n^{(F)} = \frac{\pi(2n+1)}{\hbar\beta}. \quad (6.14)$$

Welke van de twee frequenties gebruikt moeten worden hangt af van de aard van de functie. In deze thesis zullen enkel de bosonische frequenties nodig zijn, die in deze thesis als $\omega_n = \frac{2\pi n}{\hbar\beta}$ zullen geschreven worden. Verder zal ook regelmatig de notatie $f(\omega_n) := f_n$ gebruikt worden.

Een gevolg van het feit dat alle functies kunnen geschreven worden als in (6.11), is dat al onze functies periodisch kunnen verondersteld worden. Inderdaad, er moet gelden dat:

$$f(\tau + \hbar\beta) = f(\tau). \quad (6.15)$$

Wanneer in deze thesis functies van τ berekend worden, zullen we echter niet altijd de periodiciteit expliciet opschrijven. In de plaats daarvan schrijven we de uitdrukking van de functie op het interval $[0, \hbar\beta]$ op, en wordt impliciet aangenomen dat de functie periodisch verdergezet wordt. Bijvoorbeeld, de fonon Greense functie, die typisch geschreven wordt als volgt op het interval $[-\hbar\beta, \hbar\beta]$:

$$G_\omega(\tau) = \frac{\cosh\left(\omega\left(\frac{\hbar\beta}{2} - |\tau|\right)\right)}{\sinh\left(\omega\frac{\hbar\beta}{2}\right)}, \quad (6.16)$$

wordt in deze thesis geschreven zonder de absolute waarde:

$$G_\omega(\tau) = \frac{\cosh\left(\omega\left(\frac{\hbar\beta}{2} - \tau\right)\right)}{\sinh\left(\omega\frac{\hbar\beta}{2}\right)}. \quad (6.17)$$

We veronderstellen immers dat de functie periodisch voortgezet wordt: voor $\tau < 0$ gebruiken we $G_\omega(\tau + \hbar\beta)$ in (6.17), wat dan tot hetzelfde resultaat leidt als (6.16).

Met de aanname dat alle functies periodisch zijn, is het niet moeilijk om aan te tonen dat de volgende eigenschap geldt voor willekeurige τ' :

$$\int_0^{\hbar\beta} f(\tau - \tau') d\tau = \int_0^{\hbar\beta} f(\tau) d\tau. \quad (6.18)$$

Deze eigenschap blijkt zeer nuttig om het rekenwerk voor τ -integralen te vereenvoudigen.

6.2 De anharmonische polaronlagrangiaan

Het doel van dit hoofdstuk is het berekenen van de energie van één anharmonisch polaron met het padintegraalformalisme. Voor één polaron kunnen in de Hamiltoniaan alle termen waarbij 2 of meer elektronen interageren genegeerd worden. Ook zullen we voor de rest van dit hoofdstuk de 3-fonontermen verwaarlozen: hierdoor is de padintegraal kwadratisch in de fononen en blijft deze analytisch oplosbaar. In dit hoofdstuk wordt dus de volgende Hamiltoniaan bestudeerd (zie (3.77)-(3.80)):

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_{\text{el}}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} \quad (6.19)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \left(\hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{k}} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}} \right) \hat{\rho}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (6.20)$$

In principe kunnen de 3-fonontermen meegenomen worden als een zwakke storing, maar omdat uit hoofdstuk 4 kan verwacht worden dat dit de resultaten kwalitatief niet veel zal veranderen, worden de 3-fonontermen voor de eenvoud verwaarloosd.

De volgende stap is de berekening van de Lagrangiaan van het systeem beschreven door bovenstaande Hamiltoniaan. Daarvoor worden de fonocoördinaat-operator $\hat{q}_{\mathbf{k}}$ en de fononimpulsoperator $\hat{p}_{\mathbf{k}}$ geïntroduceerd op de standaard manier:

$$\hat{q}_{\mathbf{k}} := \sqrt{\frac{\hbar}{2\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}} + \hat{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \right) = \hat{q}_{-\mathbf{k}}^\dagger \quad \hat{b}_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left(\hat{q}_{\mathbf{k}} + \frac{i}{\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}} \hat{p}_{-\mathbf{k}} \right), \quad (6.21)$$

$$\hat{p}_{\mathbf{k}} := i\sqrt{\frac{\mathcal{M}\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}} \left(\hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger - \hat{b}_{-\mathbf{k}} \right) = \hat{p}_{-\mathbf{k}}^\dagger \quad \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger = \sqrt{\frac{\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{2\hbar}} \left(\hat{q}_{-\mathbf{k}} - \frac{i}{\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}} \hat{p}_{\mathbf{k}} \right). \quad (6.22)$$

\mathcal{M} is hierbij een fictieve massa van de fononen. Later zal blijken dat deze volledig uit onze resultaten wegvalt. Deze operatoren voldoen ook aan de verwachte commutatierelaties:

$$[\hat{q}_{\mathbf{k}}, \hat{p}_{\mathbf{k}'}] = i\hbar\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}. \quad (6.23)$$

De coördinaten $q_{\mathbf{k}}$ en $p_{\mathbf{k}}$, alsook de elektroncoördinaten \mathbf{p}_{el} en \mathbf{r}_{el} , worden nu terug als klassieke variabelen beschouwd. Daarmee wordt de Hamiltoniaan gegeven door:

$$H = \frac{\mathbf{p}_{el}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{p_{\mathbf{k}}p_{\mathbf{k}}^*}{2\mathcal{M}} + \frac{1}{2}\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{k}}^* \right) + \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} q_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} \quad (6.24)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{2\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} q_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{k}'}^* \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}. \quad (6.25)$$

De dichtheidsoperator is gegeven door de volgende uitdrukking, aangezien er slechts één elektron in het systeem is:

$$\rho_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{el}}. \quad (6.26)$$

Met een canonische transformatie kan nu de Lagrangiaan berekend worden:

$$\dot{q}_{\mathbf{k}} = \frac{\partial H}{\partial p_{\mathbf{k}}} = \frac{p_{-\mathbf{k}}}{\mathcal{M}}, \quad (6.27)$$

$$\Rightarrow L = \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}}\dot{q}_{\mathbf{k}} + \mathbf{r}_{el} \cdot \mathbf{p}_{el} - H, \quad (6.28)$$

$$= \frac{1}{2}m_b\dot{\mathbf{r}}_{el}(t) + \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2}\mathcal{M} (|\dot{q}_{\mathbf{k}}|^2 - \omega_{\mathbf{k}}^2|q_{\mathbf{k}}|^2) - \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} q_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{k}} \quad (6.29)$$

$$- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \frac{2\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{q}}}}{\hbar} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} q_{\mathbf{k}}q_{\mathbf{q}}^* \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}. \quad (6.30)$$

Door de Lagrangiaan te integreren over de tijd en over te gaan naar imaginaire tijd, komt er de Euclidische actiefunctonaal:

$$S_E[q_{\mathbf{k}}(\tau), \mathbf{r}_{el}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \left(\begin{array}{l} \frac{m_b}{2} \dot{\mathbf{r}}_{el}(\tau)^2 + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathcal{M}}{2} (|\dot{q}_{\mathbf{k}}(\tau)|^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2|q_{\mathbf{k}}(\tau)|^2) \\ + \text{Re} \left[\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} \rho_{\mathbf{k}}(\tau) q_{\mathbf{k}}(\tau) \right] \\ + \text{Re} \left[\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \frac{2\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{q}}}}{\hbar} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\tau) q_{\mathbf{k}}(\tau) q_{\mathbf{q}}^*(\tau) \right] \end{array} \right) d\tau. \quad (6.31)$$

Het basisidee van de methode is nu dat de toestandssom van het systeem kan geschreven worden als een dubbele padintegraal over zowel de elektroncoördinaten als de fononcoördinaten.

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) \int \mathcal{D}q_{\mathbf{k}}(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\hbar}S_E[q_{\mathbf{k}}(\tau), \mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]\right). \quad (6.32)$$

Met de padintegratie $\int \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau)$ zonder boven- of ondergrens wordt hier een cyclische padintegraal bedoeld, met $\mathbf{r}_a = \mathbf{r}_b$, waarbij over dit gezamenlijk begin- en eindpunt geïntegreerd wordt zoals in (6.10).

De eerste stap in de berekening is de integraal over de fononcoördinaten. Deze kunnenvolledig analytisch uitgevoerd worden, wat de padintegraalmethode zeer krachtig maakt. In [140] wordt deze padintegraal berekend in de context van het Bose polaron in ultrakoude gassen, voor een specifieke keuze van $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}$. Dit doen ze door de 1-elektron-2-fonon term in (6.31) te expanderen, en dan elk van de termen via functionaalafgeleides te berekenen. In deze thesis wordt de padintegraal berekend door te integreren over de Fourier-Matsubara coëfficiënten van het pad. Later zullen we aantonen dat hiermee het resultaat in [140] kan gereproduceerd worden.

6.3 Integraal over de fononen

De padintegraal van de Euclidische actie over de fononen kan geschreven worden als een effectieve actie voor het elektron:

$$\exp\left(-\frac{1}{\hbar}S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]\right) = \frac{1}{Z_{\text{ph}}} \int \mathcal{D}q_{\mathbf{k}}(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\hbar}S_E[q_{\mathbf{k}}(\tau), \mathbf{r}(\tau)]\right). \quad (6.33)$$

waarbij Z_{ph} de toestandssom van de fononen is. De Euclidische actiefunctonaal is kwadratisch in de fononcoördinaten $q_{\mathbf{k}}$ en zou dus in principe analytisch te integreren moeten zijn. Dit kan expliciet gemaakt worden door de $q_{\mathbf{k}}$ te expanderen in een Fourier-Matsubara reeks volgens (6.11)-(6.12), en dan te integreren over al de expansiecoëfficiënten:

$$q_{\mathbf{k}}(\tau) = \sum_n q_{\mathbf{k},n} e^{i\omega_n \tau}, \quad (6.34)$$

$$\rho_{\mathbf{k}}(\tau) = \sum_n \rho_{\mathbf{k},n} e^{i\omega_n \tau}. \quad (6.35)$$

Hierbij moet rekening gehouden worden met de voorwaarde dat per definitie, $q_{\mathbf{k}}^* = q_{-\mathbf{k}}$ en $\rho_{\mathbf{k}}^* = \rho_{-\mathbf{k}}$. Dit betekent dat de coëfficiënten voldoen aan:

$$q_{\mathbf{k},n}^* = q_{-\mathbf{k},-n}, \quad (6.36)$$

$$\rho_{\mathbf{k},n}^* = \rho_{-\mathbf{k},-n}. \quad (6.37)$$

Door (6.34)-(6.35) in te vullen in de Euclidische actie (6.31) en de tijdsintegralen uit te werken komt er een nieuwe uitdrukking voor de effectieve actie:

$$\exp\left(-\frac{1}{\hbar}S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]\right) \sim \int_{\mathcal{C}} dq_{\mathbf{k},n} \exp\left(-\text{Re} \left[\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',n,n'} q_{\mathbf{k},n} A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} q_{\mathbf{k}',n'}^* + \sum_{\mathbf{k},n} B_{\mathbf{k},n} q_{\mathbf{k},n} \right]\right). \quad (6.38)$$

waarbij:

$$A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} = \beta \left(\frac{\mathcal{M}}{2} (\omega_n^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{n,n'} + \frac{2\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} f_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',n-n'} \right), \quad (6.39)$$

$$B_{\mathbf{k},n} = \beta \sqrt{\frac{\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} f_{\mathbf{k},n}. \quad (6.40)$$

Dit is een Gaussische integraal in meerdere dimensies, maar dan met een complexe integratievariabele. We zijn nog niet overgegaan op de continuïmlimiet, dus \mathbf{k} en n zijn beiden discrete variabelen: $q_{\mathbf{k},n}$ kan dus gezien worden als een vector \mathbf{Q} , die voldoet aan de voorwaarde (6.36). In appendix B wordt aangetoond dat de integraal over deze vector van variabelen gegeven is door een uitdrukking zeer gelijkaardig aan het reële geval:

$$\int_{\mathbb{C}^N} \exp(-\text{Re}[\mathbf{Q}^\dagger \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{Q} + \mathbf{B}^\dagger \cdot \mathbf{Q}]) d\mathbf{Q} = \sqrt{\frac{\pi^N}{\det(\mathbf{A})}} \exp\left(\frac{1}{4} \mathbf{B}^\dagger \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{B}\right), \quad (6.41)$$

Natuurlijk is het niet zo eenvoudig om de determinant en de inverse van de matrix $A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'}$ te berekenen, aangezien dit in principe een oneindig-dimensionale matrix is. In appendix B worden beiden uitgerekend, en wordt aangetoond dat:

$$\begin{aligned} S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] &= \int_0^{\hbar\beta} \frac{1}{2} m_b [\dot{\mathbf{r}}_{\text{el}}(\tau)]^2 d\tau \\ &\quad - \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rho_{\mathbf{k}'}(\tau') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} d\tau d\tau' \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^1 \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau; \lambda) \rho_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}(\tau) V_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(1)} d\tau d\lambda. \end{aligned} \quad (6.42)$$

Hierbij is $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda)$ een functie die aan de volgende integraalvergelijking voldoet:

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda) + \frac{\lambda}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\sigma) \mathcal{G}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; \lambda) d\sigma = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau'), \quad (6.43)$$

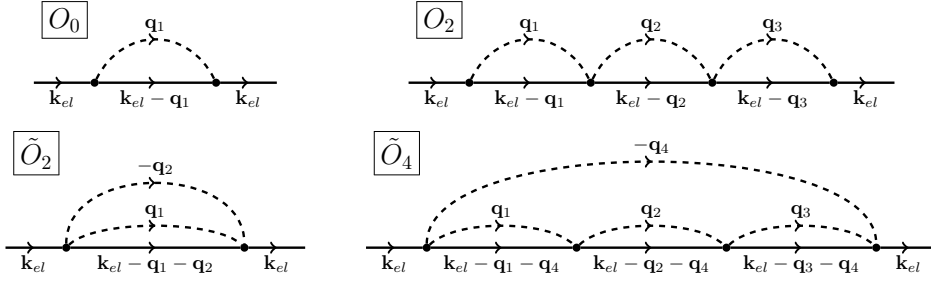
en is $G_{\omega}(\tau)$ de fonon Greense functie:

$$G_{\omega}(\tau) := \frac{2\omega}{\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{i\omega\tau}}{\omega_n^2 + \omega^2} = \frac{\cosh\left[\omega\left(\frac{\hbar\beta}{2} - \tau\right)\right]}{\sinh\left(\omega\frac{\hbar\beta}{2}\right)}. \quad (6.44)$$

Uitdrukking (6.42) voor de effectieve actiefunctionaal is nogal moeilijk te gebruiken, aangezien de functie $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda)$ impliciet nog de elektroncoördinaat $\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)$ bevat. De integraalvergelijking (6.42) kan dus niet zomaar numeriek opgelost worden. De parameter λ in (6.43) staat voor de sterkte van de anharmoniceit. Wanneer de anharmoniceit zwak is ($T_1 \ll 1$), kan vergelijking (6.43) dus iteratief opgelost worden om de oplossing te verkrijgen in de vorm van een reeksontwikkeling in λ . Wanneer dit terug ingevuld wordt in (6.42), volgt een uitdrukking voor de effectieve actie in reeksvorm:

$$S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{1}{2} m_b [\dot{\mathbf{r}}_{\text{el}}(\tau)]^2 d\tau - \hbar \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n O_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] - \hbar \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \tilde{O}_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)],$$

(6.45)



Figuur 6.1. Diagrammatische voorstelling van een aantal termen in de effectieve actie. Merk op dat deze diagrammen niet mogen geïnterpreteerd worden als Feynmandiagrammen. Ze dienen enkel als hulpmiddel om uitdrukkingen (6.46)-(6.47) beter te begrijpen, via de regels uitgelegd in de hoofdstekst.

waarbij de interactietermen O_n en \tilde{O}_n zijn gegeven door de volgende uitdrukkingen:

$$O_n[\mathbf{r}_{el}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^{n+2}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n+1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{n+2} V_{\mathbf{q}_1}^{(F)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}}^{(1)} V_{\mathbf{q}_{n+1}}^{(F)*} \times \quad (6.46)$$

$$\times \rho_{-\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+1}) \rho_{\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+2}) G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_{n+1}}}(\tau_{n+1} - \tau_{n+2}),$$

$$\tilde{O}_n[\mathbf{r}_{el}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_n V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} V_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_1}^{(1)} \times \quad (6.47)$$

$$\times \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_{n-1} - \mathbf{q}_n}(\tau_n) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_n - \tau_1) G_{\omega_{\mathbf{q}_2}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_n}}(\tau_{n-1} - \tau_n).$$

O_n en \tilde{O}_n stellen beiden processen voor waarbij de anharmonische interactiesterkte $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)}$, n keer voorkomt. De O_n -termen bevatten ook nog de Fröhlich interactiesterkte twee keer: de \tilde{O}_n termen niet. Merk ook op dat de “fononmassa” \mathcal{M} niet meer in de resultaten voorkomt.

In appendix B wordt aangetoond dat O_n en \tilde{O}_n altijd reëel zijn. Als voor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ en $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)}$ de specifieke uitdrukkingen (3.118) en (3.120) gebruikt worden, kan aangetoond worden dat de oneven termen voldoen aan:

$$O_{2n+1}[-\mathbf{r}_{el}(\tau)] = -O_{2n+1}[\mathbf{r}_{el}(\tau)], \quad (6.48)$$

$$\tilde{O}_{2n+1}[-\mathbf{r}_{el}(\tau)] = -\tilde{O}_{2n+1}[\mathbf{r}_{el}(\tau)], \quad (6.49)$$

en dat deze om deze reden geen bijdrage kunnen leveren aan de energie van het polaron¹. Tenslotte kan nog aangetoond worden dat de even termen O_{2n} en \tilde{O}_{2n} altijd positief zijn. Voor de bewijzen van deze eigenschappen verwijzen we naar appendix B.

Om een beter idee te geven hoe deze termen in de effectieve actie eruit zien, kunnen deze voorgesteld worden met behulp van diagrammen, waarbij de verschillende interacties van het elektron met de fononen uitgebeeld worden. Een aantal van deze diagrammen worden getoond in figuur 6.1. De diagrammen worden als volgt geconstrueerd. Elke Greense functie $G_{\omega_{\mathbf{q}}}(\tau - \tau')$ komt overeen met één fonon met golfvector \mathbf{q} . De tijdstippen τ_1, τ_2, \dots

¹Wanneer de Jensen-Feynman ongelijkheid gebruikt wordt, moeten de verwachtingswaardes $\langle O_n \rangle_0$ ten opzichte van een modelactie S_0 uitgerekend worden. Door de eigenschap (6.48)-(6.49) zijn de verwachtingswaardes $\langle O_{2n+1} \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_{2n+1} \rangle_0$ altijd nul. Voor de rest van dit hoofdstuk kunnen we daarom de oneven termen weglaten in al onze berekeningen.

komen overeen met interacties van één of meerdere fononen met het elektron. Bij deze interactie hoort een dichtheidsoperator $\rho_{\mathbf{k}}(\tau_i)$, die ervoor zorgt dat het elektron een impuls \mathbf{k} erbij krijgt in de interactie. Tenslotte wordt geïntegreerd over alle tijdstippen τ_i en alle vrije impulsen \mathbf{q}_i .

Merk op dat de diagrammen niet mogen geïnterpreteerd worden als Feynman-diagrammen: de elektronlijnen mogen namelijk niet opgevat worden als de Greense functie van een elektron. Toch is de link sterker dan men zou verwachten: in de limiet van zwakke koppeling ($\alpha \rightarrow 0$) stellen deze diagrammen wel degelijk termen uit Rayleigh-Schrödinger perturbatierekening voor, op een eventuele constante voorfactor na.

De fysische interpretatie van de termen wordt via deze voorstelling iets duidelijker. De O_n -termen stellen een proces voor waarbij het elektron eerst één fonon uitzendt. Dit fonon verstrooit dan n keer met het elektron via de anharmonische interactie, alvorens terug geabsorbeerd te worden door het elektron. Het proces is “lineair”: de interacties volgen op elkaar, en de laatste interactie heeft niets te maken met de eerste. Bij de \tilde{O}_n -termen zendt het elektron twee fononen tegelijk uit (via de anharmonische interactiesterke). Eén van de twee fononen verstrooit dan $n - 2$ keer met het elektron, en ten slotte worden beiden fononen samen geabsorbeerd. Het proces is “cyclisch”: de laatste interactie is terug gelinkt met de eerste. Er is ook geen strikte volgorde van de processen.

Het helpt om de eerste termen van de expansies expliciet op te schrijven. Dit zijn O_0 en \tilde{O}_2 , aangezien \tilde{O}_1 geen bijdrage levert aan de energie voor onze keuze van $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ en $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}$. Later zullen dit ook de enige termen zijn die we zullen meenemen in onze berekening: al de rest van de termen zullen we verwaarlozen, aangezien deze te moeilijk blijken te zijn om analytisch uit te rekenen. De uitdrukkingen voor O_0 en \tilde{O}_2 zijn:

$$O_0 = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{\mathbf{k}}^*(\sigma) G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma, \quad (6.50)$$

$$\tilde{O}_2 = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q},\mathbf{q}-\mathbf{k}}^{(1)} \right|^2 \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{\mathbf{k}}^*(\sigma) G_{\omega_{-\mathbf{q}}}(\tau - \sigma) G_{\omega_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma. \quad (6.51)$$

Beide termen zijn redelijk gelijkaardig: het voornaamste verschil is dat er twee Greense functie voorkomen in \tilde{O}_2 omdat er 2 fononen aan de interactie deelnemen. De gelijkenis wordt nog treffender wanneer we deze uitdrukkingen verder uitwerken met² $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0$ uitdrukkingen (3.118)-(3.120) voor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ en $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$:

$$O_0 = \frac{1}{2} \alpha \omega_0^2 a_p \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \frac{G(\tau - \sigma)}{|\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\sigma)|} d\tau d\sigma, \quad (6.52)$$

$$\tilde{O}_2 = \frac{2}{15} \frac{\alpha T_1^2}{V_0} \omega_0^2 a_p \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \frac{G(\tau - \sigma)^2}{|\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\sigma)|} d\tau d\sigma. \quad (6.53)$$

Het elektron krijgt dus een geretardeerde interactie met zichzelf. Wanneer $T_1 = 0$ zijn alle O_n en \tilde{O}_n gelijk aan nul, behalve O_0 : in dat geval reduceert de effectieve actie (6.45) zich tot het gekende geval van de Fröhlich effectieve actie [49, 63].

²Merk op dat ω_0 hier slaat op de LO fononfrequentie zoals in de rest van de thesis, en niet op de nulde Matsubara frequentie ω_n met $n = 0$. Deze laatste is gelijk aan nul en zullen we nooit afzonderlijk tegengomen in deze thesis.

In [140] worden de termen O_n uit de effectieve actie berekend voor Bose polaronen in ultrakoude gassen. Hier nemen de interactiesterktes de volgende vorm aan:

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)} = \frac{\sqrt{N_0} g_{ib}}{V} \mathcal{V}_{\mathbf{k}}, \quad (6.54)$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)} = \frac{1}{4} \frac{g_{ib}}{V} \mathcal{V}_{\mathbf{k}} \mathcal{V}_{\mathbf{k}'}, \quad (6.55)$$

waarbij $\mathcal{V}_{\mathbf{k}}$ een gekende reële functie is, evenredig met (2.12). Als we deze interactiesterktes invullen in uitdrukking (6.46) voor O_n , komen we na een rechtstreekse berekening uit op:

$$O_n = \frac{n_0 g_{ib}}{\hbar} \left(\frac{g_{ib}}{2V\hbar} \right)^{n+1} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n+1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots d\tau_{n+2} \prod_{j=1}^{n+1} \mathcal{V}_{\mathbf{q}_j}^2 \rho_{\mathbf{q}_j}^*(\tau_j) \rho_{\mathbf{q}_j}(\tau_{j+1}) G_{\omega_{\mathbf{q}_j}}(\tau_{j+1} - \tau_j), \quad (6.56)$$

$$\tilde{O}_n = \frac{1}{2} \left(\frac{g_{ib}}{2V\hbar} \right)^n \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots d\tau_{n+1} \delta(\tau_1 - \tau_{n+1}) \prod_{j=1}^n \mathcal{V}_{\mathbf{q}_j}^2 \rho_{\mathbf{q}_j}^*(\tau_j) \rho_{\mathbf{q}_j}(\tau_{j+1}) G_{\omega_{\mathbf{q}_j}}(\tau_{j+1} - \tau_j). \quad (6.57)$$

De resultaten voor de O_n zijn inderdaad dezelfde als die van vergelijkingen (32-33) in [140], op de factor g_{ib}^n na die in [140] expliciet wordt afgezonderd. De termen \tilde{O}_n worden in [140] verwaarloosd. (6.47) heeft een extra factor $\frac{1}{2}$ vergeleken met de uitdrukkingen voor \tilde{O}_1 en \tilde{O}_2 in [140]. Waar deze factor vandaan komt is onduidelijk en heeft waarschijnlijk te maken met de vierkantswortel in (6.41). Deze factor $\frac{1}{2}$ is echter wel nodig om later in de limiet $\alpha \rightarrow 0$ het resultaat van storingsrekening (4.60) uit te komen.

In de berekening van de effectieve actie (6.45)-(6.47) uit de Lagrangiaan (6.29)-(6.30) werd geen enkele aanname gemaakt: de padintegraal over de fononen is exact aangezien de actiefunctonaal kwadratisch was in de fononcoördinaten. De benaderingen komen pas boven bij de padintegraal over de elektroncoördinaat.

6.4 Padintegraal over de elektroncoördinaat

6.4.1 De Jensen-Feynman ongelijkheid

Ons doel is om de toestandssom van het elektron-fonon systeem uit te rekenen, die gegeven is door formule (6.32). De padintegraal over de fononen werd exact uitgerekend, en het resultaat is te schrijven in termen van een effectieve actie. De toestandssom is dan gegeven door een padintegraal over de elektroncoördinaat:

$$Z = \int \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} S_{\text{eff}}[\mathbf{r}(\tau)]\right), \quad (6.58)$$

waarbij de effectieve actie gegeven is door vergelijkingen (6.45)-(6.47). Deze padintegraal is echter veel te moeilijk om analytisch uit te rekenen, zelfs voor het Fröhlich polaron waarbij alleen O_0 overblijft[63]. Daarom wordt meestal een variationeel principe voor de vrije energie F gebruiken, gebaseerd op de Jensen-Feynman ongelijkheid.

Het basisidee is dat de actie S_{eff} benaderd wordt door een modelactie, die we S_0 zullen noemen. Deze modelactie wordt eenvoudig genoeg gekozen om mee te kunnen verderrekenen: een typische keuze is een modelactie die kwadratisch is in de relevante coördinaten [49, 63, 141]. Met behulp van deze modelactie kan dan de vrije energie $F = -\frac{1}{\beta} \ln(Z)$ van de originele actie afgeschat worden. De volgende ongelijkheid, gekend als de Jensen-Feynman ongelijkheid, geldt namelijk altijd [63, 139]:

$$F \leq F_0 + \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_{\text{eff}} - S_0 \rangle_0, \quad (6.59)$$

waarbij F_0 de vrije energie van de modelactie voorstelt:

$$e^{-\beta F_0} = \int \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{r}(\tau)]\right), \quad (6.60)$$

en de verwachtingswaarde wordt berekend ten opzichte van de modelactie:

$$\langle S_{\text{eff}} - S_0 \rangle_0 = \frac{\int \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau) (S_{\text{eff}} - S_0) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{r}(\tau)]\right)}{\int \mathcal{D}\mathbf{r}(\tau) \exp\left(-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{r}(\tau)]\right)}. \quad (6.61)$$

Typisch wordt de modelactie gekozen met een aantal variationele parameters. Dan kan het rechterlid van (6.59) uitgerekend worden en geminimaliseerd worden naar deze parameters, om een vrije energie te krijgen die zo dicht mogelijk bij de echter vrije energie ligt.

Vergelijking (6.45) kan ingevuld worden in de Jensen-Feynman ongelijkheid:

$$F \leq F_0 - \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \langle O_n \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \langle \tilde{O}_n \rangle_0. \quad (6.62)$$

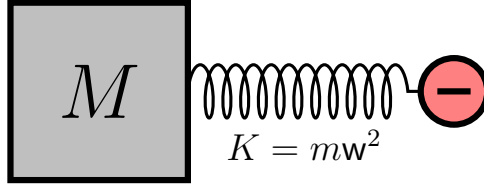
De eerste twee termen zullen enkel afhangen van de modelactie en zijn daarmee eenvoudig te berekenen. Daarmee is het probleem dus gereduceerd tot het berekenen van de verwachtingswaarden $\langle O_n \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_n \rangle_0$. Tenslotte is het nog interessant om op te merken dat in de limiet $T \rightarrow 0$ de vrije energie gelijk wordt aan de gezochte grondtoestandsenergie E_0 van het polaron.

6.4.2 De modelactie

6.4.2.1 Keuze van de modelactie

Alle kwadratische modelacties kunnen exact opgelost worden [139]: hiermee bedoelen we niet alleen dat kwadratische padintegralen kunnen uitgerekend worden, maar ook dat een heel groot scala aan verwachtingswaarden ten opzichte van kwadratische modelacties kan uitgerekend worden. Daarom kiezen we als modelactie een actie die kwadratisch is in de elektroncoördinaten. Verder zullen we onze modelactie zo algemeen mogelijk houden. Een groot deel van de theorie in deze sectie is dan ook al gekend in de literatuur [142], maar we herhalen hier de afleidingen omdat de theorie van dit hoofdstuk later zal worden uitgebreid naar het geval van twee elektronen, in hoofdstuk 7.

Om de modelactie te vinden, zullen we nog steeds een aantal aannames maken die overeenkomen met wat men fysisch kan verwachten van het polaron. Ten eerste moet de



Figuur 6.2. *Het polaronmodel van Feynman. Alle fononen worden vervangen door een massa M , die gekoppeld is aan het elektron met een veer. De fononmassa en de sterkte van de veer zijn variationele parameters.*

modelactie isotroop zijn, omdat de Hamiltoniaan isotroop is³. Een eerste voorstel voor de modelactie is dus [141]:

$$S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{m_b}{2} [\dot{\mathbf{r}}(\tau)]^2 d\tau + \frac{m}{2} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} x(\tau - \sigma) \mathbf{r}(\tau) \cdot \mathbf{r}(\sigma) d\tau d\sigma + \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{r}(\tau) d\tau, \quad (6.63)$$

waarbij de functie $x(\tau)$ een symmetrische en periodische functie is. De functie $\mathbf{F}(\tau)$ stelt een externe kracht voor die inwerkt op het elektron. Zo'n term komt in de Hamiltoniaan niet voor: enkel de fononen interageren met het elektron, en die hebben we al uitgeïntegreerd. Daarom kan gesteld worden dat $\mathbf{F}(\tau) = 0$. Een andere voorwaarde is dat de modelactie translatie-invariant is, aangezien de originele Hamiltoniaan dat ook is. Dit komt neer op de voorwaarde:

$$S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) + \mathbf{a}] = S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)], \quad (6.64)$$

voor elke constante vector \mathbf{a} . Deze voorwaarde sluit een externe kwadratische potentiaal uit. De meest algemene kwadratische modelactie die aan deze twee extra voorwaardes voldoet, is:

$$S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{m_b}{2} [\dot{\mathbf{r}}(\tau)]^2 d\tau + \frac{m}{4} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} f(\tau - \sigma) [\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\sigma)]^2 d\tau d\sigma, \quad (6.65)$$

waarbij $f(\tau)$ een symmetrische en periodische functie is. Er moet dus gelden dat:

$$f(\tau + \hbar\beta) = f(\tau), \quad (6.66)$$

$$f(\hbar\beta - \tau) = f(\tau). \quad (6.67)$$

Verder kan deze functie willekeurig gekozen worden. $f(\tau)$ speelt de rol van variationele parameter: we zullen (6.59) minimaliseren naar $f(\tau)$ om de vrije energie van het polaron te berekenen.

In de originele behandeling van het polaronprobleem met padintegralen [63] wordt een iets eenvoudigere modelactie voorgesteld: de Feynman modelactie $S_{0,F}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]$. In dit model worden alle fononen vervangen door één massa M , die harmonisch gekoppeld is aan het elektron via een veer met veerconstante $K = m_b\omega^2$. De variationele parameters van dit model zijn de fononmassa M en de frequentie ω . Vaak wordt er echter een andere

³De anharmonische termen zijn niet isotroop. Maar alles wat kwadratisch is moet wel degelijk isotroop zijn, omdat er maar één tensor met twee indices in onze resultaten kan voorkomen, en dat is δ_{ij} . Met de spoorloze tensor $|\varepsilon_{ijk}|$ kunnen we geen tensor met 1 of 2 indices maken.

variationale parameter \mathbf{v} ingevoerd, die de massaparameter M vervangt:

$$\mathbf{v} := \mathbf{w} \sqrt{1 + \frac{M}{m_b}} \quad (6.68)$$

De twee variationale parameters zijn dan \mathbf{v} en \mathbf{w} , waarbij moet gelden dat $\mathbf{v} > \mathbf{w}$. Het is mogelijk om de fononmassa uit te integreren, wat leidt tot de volgende modelactie [63]:

$$S_{0,F}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{m_b}{2} [\dot{\mathbf{r}}(\tau)]^2 d\tau + \frac{m_b(\mathbf{v}^2 - \mathbf{w}^2)\mathbf{w}^3}{8} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} G_{\mathbf{w}}(\tau - \sigma) [\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\sigma)]^2 d\tau d\sigma. \quad (6.69)$$

Deze modelactie is dus een specifiek geval van de meer algemene modelactie (6.65), met:

$$f_F(\tau) = \frac{\mathbf{w}(\mathbf{v}^2 - \mathbf{w}^2)}{2} \frac{\cosh\left(\mathbf{w}\left(\frac{\hbar\beta}{2} - \tau\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\mathbf{w}\hbar\beta}{2}\right)} \quad (6.70)$$

Als de Jensen-Feynman ongelijkheid (6.59) geminimaliseerd wordt voor een algemene functie $f(\tau)$, zal de energie dus gegarandeerd lager zijn dan de energie uit het Feynman model [63]. Het helpt echter wel om het Feynman model in het achterhoofd te houden voor fysieke intuïtie. We zullen in deze sectie dan ook vaak onze tussentijdse resultaten voor de algemene modelactie (6.65) vergelijken met die van het Feynman model.

6.4.2.2 De profielfunctie

De modelactie is uniek bepaald door de keuze van de functie $f(\tau)$. Het blijkt echter handig om een nieuwe functie te definiëren, die de modelactie ook uniek definiëert: de profielfunctie $A(\omega)$. Alle resultaten, zoals de vrije energie, verwachtingswaarden, en de effectieve massa, kunnen dan uitgedrukt worden in termen van de profielfunctie.

De profielfunctie is gedefiniëerd in het Fourier-domein. Zoals eerder in de thesis worden de volgende conventies gebruikt:

$$f(\tau) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} f_n e^{i\omega_n \tau}, \quad \mathbf{r}(\tau) := \sum_{n \in \mathbb{Z}} \mathbf{r}_n e^{i\omega_n \tau}, \quad (6.71)$$

$$f_n = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} f(\tau) e^{i\omega_n \tau} d\tau \quad \mathbf{r}_n = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{r}(\tau) e^{-i\omega_n \tau} d\tau. \quad (6.72)$$

Deze reeksen kunnen nu ingevuld worden in (6.65) om een uitdrukking voor de modelactie in termen van de Fourier-Matsubara coëfficiënten te vinden. Door de integralen uit te rekenen vinden we dat de modelactie kan geschreven worden als:

$$S_0[\mathbf{r}(\tau)] = \frac{m_b}{2} \hbar\beta \sum_{n \in \mathbb{Z}} \omega_n^2 A(\omega_n) |\mathbf{r}_n|^2, \quad (6.73)$$

waarbij $A(\omega_n)$ een specifieke combinatie van de coëfficiënten f_n is:

$$A(\omega_n) = 1 + \hbar\beta \frac{f_0 - f_n}{\omega_n^2}. \quad (6.74)$$

Door de Fourier-coëfficiënten (6.72) in te vullen, en gebruik te maken van de symmetrie-eigenschap $f(\tau) = f(\hbar\beta - \tau)$, komt er de volgende uitdrukking voor de profielfunctie in termen van $f(\tau)$:

$$A(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau. \quad (6.75)$$

Deze vorm van de profielfunctie zal het vaakst terugkomen in deze thesis. Alle informatie van het modelsysteem, zit vervat in deze profielfunctie: uitdrukking (6.73) voor de modelactie is namelijk eenduidig bepaald door $A(\omega)$. Merk op dat $A(\omega)$ gedefiniëerd is als een continue functie vanuit (6.75), ondanks het feit dat enkel de discrete waarden $A(\omega_n)$ nodig zijn. Dit doen we om later de limiet $T \rightarrow 0$ eenvoudiger te kunnen nemen: in dat geval wordt $\omega_n \rightarrow \omega$ namelijk een continue variabele.

Voor de Feynman-modelactie wordt de profielfunctie [142]:

$$A_F(\omega) = \frac{\omega^2 + \mathbf{v}^2}{\omega^2 + \mathbf{w}^2}. \quad (6.76)$$

De profielfunctie is symmetrisch, heeft geen nulpunten of divergenties, bereikt een maximum in $\omega = 0$, en gaat naar 1 als $\omega \rightarrow \pm\infty$. Het is niet moeilijk om aan te tonen dat deze eigenschappen ook voor de algemene profielfunctie gelden.

6.4.2.3 Verwachtingswaarden ten opzichte van de meest algemene kwadratische modelactie

Om de Jensen-Feynman ongelijkheid te kunnen gebruiken, moeten we verwachtingswaarden ten opzichte van de modelactie S_0 kunnen berekenen. Dit gaat over de verwachtingswaarden $\langle O_n \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_n \rangle_0$, maar ook bijvoorbeeld over de verwachtingswaarde $\langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0$. Het blijkt dat al deze verwachtingswaarden kunnen berekend worden uit de volgende algemene verwachtingswaarde, die ongeveer de interpretatie van een “genererende functie” voor verwachtingswaarden heeft:

$$\left\langle \exp\left(i \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) d\tau\right) \right\rangle_0 = \exp\left(\frac{\hbar}{4m_b} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \mathfrak{D}(\tau - \sigma) \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F}(\sigma) d\tau d\sigma\right). \quad (6.77)$$

Hierbij is $\mathbf{F}(\tau)$ een willekeurige functie, en is de “pseudotijd” $\mathfrak{D}(\tau)$ gegeven door de volgende uitdrukking, in termen van de profielfunctie:

$$\mathfrak{D}(\tau) = \frac{8}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A(\omega_n)}. \quad (6.78)$$

Het bewijs van dit resultaat is vrij uitgebreid en kan teruggevonden worden in appendix C. Veel van de specifiekere verwachtingswaarden die nodig zijn om de Jensen-Feynman variationale bovengrens te berekenen, kunnen uitgedrukt worden in termen van deze functie $\mathfrak{D}(\tau)$. Eén bijzonder geval van (6.77) is de *memory function*:

$$\mathcal{F}_{\mathbf{k}}(\tau - \sigma) := \langle \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{k}}(\sigma) \rangle_0 = \left\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) - \mathbf{r}_{\text{el}}(\sigma)]} \right\rangle_0 = e^{-\frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau - \sigma)}. \quad (6.79)$$

Binnen het Feynmanmodel kan de functie $\mathfrak{D}(\tau)$ expliciet berekend worden, met uitdrukking (6.76) voor de profiel functie:

$$\mathfrak{D}(\tau) = \frac{w^2}{v^2} \left(\tau - \frac{\tau^2}{\hbar\beta} \right) + \frac{1}{v} \left(1 - \frac{w^2}{v^2} \right) \frac{\cosh\left(v \frac{\hbar\beta}{2}\right) - \cosh\left(v \left(\frac{\hbar\beta}{2} - \tau\right)\right)}{\sinh\left(v \frac{\hbar\beta}{2}\right)}. \quad (6.80)$$

en dit is gelijk aan het resultaat in de literatuur [49, 63].

6.4.2.4 De vrije energie F_0 en de verwachtingswaarde $\langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0$

Om de Jensen-Feynman ongelijkheid (6.62) op te stellen, zijn er nog twee grootheden nodig: de vrije energie F_0 van het modelsysteem, en de verwachtingswaarde van het modelsysteem in het modelsysteem $\langle S_0 \rangle_0$. In uitdrukking (6.62) komt alleen de combinatie $\langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0$ voor: de grootheden $\langle S_0 \rangle_0$ en $\langle S_{\text{free}} \rangle_0$ hoeven dus niet afzonderlijk berekend te worden. Dit is een rechtstreeks gevolg van het feit dat S_{free} exact meegenomen wordt in de modelactie S_0 .

De vrije energie volgt automatisch uit de berekening van de verwachtingswaarden uit de vorige sectie. In appendix C werd aangetoond dat de toestandssom van het modelsysteem gelijk is aan:

$$Z_0 = V \left(\frac{m_b A(0)}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\prod_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{A(\omega_n)} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (6.81)$$

De vrije energie volgt hier onmiddellijk uit:

$$F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln(Z_0) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m_b A(0)}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \ln[A(\omega_n)]. \quad (6.82)$$

De eerste term is de vrije energie van een vrij deeltje, met een massa $m_b A(0)$. Dit suggereert sterk dat $m_b A(0)$ de effectieve massa van het polaron voorstelt (al is dit natuurlijk geen bewijs; we zullen dit verder in meer detail bespreken). De tweede term is de interessante term, en stelt de interactie-energie van het polaron voor. Ondanks het feit dat de opsplitsing een duidelijke fysische interpretatie heeft, is het voor verdere berekeningen handiger om de vrije energie te schrijven als:

$$F_0 = F_{\text{free}} + \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \ln[A(\omega_n)]. \quad (6.83)$$

Merk tenslotte nog op dat de reeks in deze uitdrukking altijd convergeert, aangezien $\ln(A(\omega))$ als $1/\omega^2$ naar 0 gaat.

Vervolgens berekenen we de verwachtingswaarde van de modelactie (6.65). Hiervoor is de

volgende verwachtingswaarde nodig:

$$\langle [\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\sigma)]^2 \rangle_0 = -\nabla_{\mathbf{k}}^2 \left\langle e^{-i\mathbf{k} \cdot [\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) - \mathbf{r}_{\text{el}}(\sigma)]} \right\rangle_0 \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}, \quad (6.84)$$

$$= -\nabla_{\mathbf{k}}^2 F_{\mathbf{k}}(\tau - \sigma) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}, \quad (6.85)$$

$$= -\frac{1}{k^2} \frac{\partial}{\partial k} \left(k^2 \frac{\partial}{\partial k} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau - \sigma)} \right) \Big|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}, \quad (6.86)$$

$$= 6 \frac{\hbar}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau - \sigma). \quad (6.87)$$

Hiermee, en met uitdrukking (6.78) voor $\mathfrak{D}(\tau)$, en met de eigenschap (6.18) voor periodische functies, kan de verwachtingswaarde van de modelactie rechtstreeks berekend worden:

$$\langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0 = \frac{m_b}{4} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} f(\tau - \sigma) \langle [\mathbf{r}(\tau) - \mathbf{r}(\sigma)]^2 \rangle_0 d\tau d\sigma, \quad (6.88)$$

$$= \frac{3}{4} \hbar^2 \beta \int_0^{\hbar\beta} f(\tau) \mathfrak{D}(\tau) d\tau \quad (6.89)$$

$$= 6\hbar \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{\omega_n^2 A(\omega_n)} \int_0^{\hbar\beta} \sin^2 \left(\frac{\omega_n \tau}{2} \right) f(\tau) d\tau, \quad (6.90)$$

$$= 3\hbar \sum_{n=1}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{A(\omega_n)} \right). \quad (6.91)$$

Om tot de laatste vergelijking te komen, werd de definitie (6.75) voor de profiel functie gebruikt. Deze reeks convergeert aangezien $\lim_{n \rightarrow +\infty} A(\omega_n) = 1 + O\left(\frac{1}{\omega_n^2}\right)$.

Met de vrije energie en de verwachtingswaarde van de modelactie kan de Jensen-Feynman variationale energie (6.62) geschreven worden als [142]:

$$F - F_{\text{free}} \leq \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\ln[A(\omega_n)] + \frac{1}{A(\omega_n)} - 1 \right) - \frac{1}{\beta} \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \langle O_n \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \langle \tilde{O}_n \rangle_0. \quad (6.92)$$

Voor de rest van de thesis wordt verondersteld dat $F_{\text{free}} = 0$: we zijn geïnteresseerd in de energie die het polaron kan winnen door interactie met de fononen, niet in de energie van het vrije elektron. De eerste term is een bijdrage die enkel afkomstig is van het modelsysteem, en kan daarom uitgedrukt worden in termen van de profiel functie $A(\omega)$. De andere termen zijn verwachtingswaarden, en kunnen daarom uitgedrukt worden in termen van enkel $\mathfrak{D}(\tau)$.

De berekening tot nu toe was bij eindige temperaturen. Het is echter interessant om op te merken wat er gebeurt bij temperatuur 0. De Matsubara-sommatie zal dan een integraal worden, volgens $\frac{1}{\hbar\beta} \sum_n \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int d\omega$, en de vrije energie zal convergeren naar de grondtoestandsenergie. Dus:

$$E_0 \leq \frac{3\hbar}{2\pi} \int_0^{+\infty} \left(\ln[A(\omega)] + \frac{1}{A(\omega)} - 1 \right) d\omega - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{1}{\beta} \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \langle O_n \rangle_0 - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \langle \tilde{O}_n \rangle_0. \quad (6.93)$$

Binnen het Feynman model kan de eerste term van (6.93) expliciet uitgerekend worden, met behulp van de profielfunctie (6.76). In dat geval komt er:

$$\frac{3\hbar}{2\pi} \int_0^{+\infty} \left(\ln(A(\omega)) + \frac{1}{A(\omega)} - 1 \right) d\omega = \hbar \frac{3}{4} \frac{(v-w)^2}{v} \quad (6.94)$$

wat ook kan teruggevonden worden in de literatuur [63].

6.4.2.5 Minimalisatie van de variationele energie

Om de vrije energie van het polaron en de corresponderende profielfunctie van het model-systeem te vinden, moet de Jensen-Feynman ongelijkheid (6.92) geminimaliseerd worden. In het Feynman model gebeurt dit volledig numeriek [63], aangezien de uitdrukkingen te moeilijk waren om analytisch te minimaliseren. Maar in het meer algemene model kunnen we nog één stap verder gaan.

De actiefunctionaal in het Fourierdomein is gegeven door (6.73). Door gebruik te maken van de symmetrie van de profielfunctie kan dit nog geschreven worden als:

$$S_0[\mathbf{r}(\tau)] = m_b \hbar \beta \sum_{n=1}^{+\infty} \omega_n^2 A(\omega_n) |\mathbf{r}_n|^2. \quad (6.95)$$

Het is dus duidelijk dat de actiefunctionaal S_0 volledig gedefinieerd is door de waarden $A(\omega_n)$ met $n \geq 1$. Om de Jensen-Feynman ongelijkheid te minimaliseren, moet aan de volgende voorwaarde voldaan zijn:

$$\forall n \geq 1 : \frac{\partial F}{\partial A(\omega_n)} = 0. \quad (6.96)$$

Enkel de eerste term van (6.92) is gekend; de andere termen zijn nog onbekend. Maar deze termen kunnen enkel afhankelijk zijn van de functie $\mathfrak{D}(\tau)$, aangezien deze allemaal kunnen geschreven worden als een verwachtingswaarde. Daarenboven is de functie $\mathfrak{D}(\tau)$ symmetrisch, dus kan de functionaal gekozen worden in termen van integralen met grenzen $[0, \hbar\beta/2]$ in plaats van $[0, \hbar\beta]$. De Jensen-Feynman ongelijkheid kan in een iets algemenere vorm geschreven worden:

$$F - F_{\text{free}} \leq \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\ln(A(\omega_n)) + \frac{1}{A(\omega_n)} - 1 \right) + F_{\text{int}}[\mathfrak{D}(\tau)], \quad (6.97)$$

waarbij in ons geval:

$$F_{\text{int}}[\mathfrak{D}(\tau)] := \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_{\text{eff}} - S_{\text{free}} \rangle_0 = -\frac{1}{\beta} \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \langle O_n \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \langle \tilde{O}_n \rangle_0. \quad (6.98)$$

Met de kettingregel voor functionalen kan nu de afgeleide naar $A(\omega_n)$ berekenen berekend worden:

$$\frac{\partial F}{\partial A(\omega_n)} = \frac{3}{\beta} \left(\frac{1}{A(\omega_n)} - \frac{1}{A(\omega_n)^2} \right) + \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}(\tau)} \frac{\partial \mathfrak{D}(\tau)}{\partial A(\omega_n)} d\tau. \quad (6.99)$$

De partiële afgeleide van \mathfrak{D} is eenvoudig te berekenen met uitdrukking (6.78):

$$\frac{\partial \mathfrak{D}(\tau)}{\partial A(\omega_n)} = -\frac{8}{\hbar\beta} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2} \frac{1}{A(\omega_n)^2}. \quad (6.100)$$

Vullen we dit in in de voorwaarde $\frac{\partial F}{\partial A(\omega_n)} = 0$, dan komt er na wat vereenvoudiging de volgende voorwaarde voor de profielfunctie:

$$A(\omega_n) = 1 + \frac{8}{3\hbar} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2} \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}(\tau)} d\tau. \quad (6.101)$$

De functionaalafgeleide kan in het meest algemene geval niet verder uitgewerkt worden. Het is echter wel mogelijk om er een betekenis aan te geven. Door (6.101) en (6.75) met elkaar te vergelijken, wordt duidelijk dat de functionaalafgeleide kan geïdentificeerd worden met de koppelingsfunctie $f(\tau)$. Daarom schrijven we als verkorte notatie:

$$f(\tau) = \frac{2}{3\hbar} \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}(\tau)}. \quad (6.102)$$

Dit kan gezien worden als de voorwaarde die volgt uit minimalisatie. Het is vaak mogelijk om een expliciete uitdrukking voor $f(\tau)$ neer te schrijven in termen van $\mathfrak{D}(\tau)$. Zodra we deze uitdrukking voor $f(\tau)$ hebben, kunnen de variationele vergelijkingen (6.75) en (6.78) opgelost worden. Deze twee vergelijkingen vormen een gekoppeld stelsel van integraalvergelijkingen:

$$A(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau, \quad (6.103)$$

$$\mathfrak{D}(\tau) = \frac{8}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A(\omega_n)}. \quad (6.104)$$

Deze vergelijkingen kunnen opgelost worden door iteratie. We starten met een begingok $A^{(0)}(\omega)$ voor de profielfunctie. Met deze begingok wordt $\mathfrak{D}(\tau)$ berekend via vergelijking (6.104), dewelke dan gebruikt kan worden om een betere gok voor de profielfunctie te vinden via vergelijking (6.103) en (6.102). Deze procedure wordt herhaald tot de vergelijkingen geconvergeerd zijn. Zodra de functies $A(\omega)$ en $\mathfrak{D}(\tau)$ met deze methode gevonden worden, kunnen deze ingevuld worden in (6.92) om de vrije energie van het polaron te berekenen.

Om de methode iets meer toe te lichten, bespreken we een concreet voorbeeld: het harmonisch polaron ($T_1 = 0$). In dat geval is F_{int} gegeven door:

$$F_{\text{int}}[\mathfrak{D}(\tau)] = -\frac{1}{\beta} \langle O_0 \rangle_0 \quad (6.105)$$

In de volgende sectie berekenen we $\langle O_0 \rangle_0$ in meer detail, en vinden we dat⁴:

$$F_{\text{int}}[\mathfrak{D}(\tau)] = -\hbar\omega_0^{\frac{3}{2}} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{G_{\omega_0}(\tau)}{\sqrt{\mathfrak{D}(\tau)}} d\tau \quad (6.106)$$

⁴ ω_0 slaat ook hier op de LO fononfrequentie.

De functionaalafgeleide van deze uitdrukking naar $\mathfrak{D}(\tau)$ kan exact berekend worden. Met (6.102) komt er dan de volgende uitdrukking voor $f(\tau)$ [142]:

$$f(\tau) = \frac{\alpha\omega_0^{3/2} G_{\omega_0}(\tau)}{3\sqrt{\pi} \mathfrak{D}(\tau)^{3/2}} \quad (6.107)$$

Het stelsel van integraalvergelijkingen wordt dan:

$$A(\omega) = 1 + \frac{4\alpha}{3\sqrt{\pi}\omega_0\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) \frac{1}{\mathfrak{D}(\tau)^{3/2}} \frac{\cosh\left(\omega_0\left(\frac{\hbar\beta}{2} - \tau\right)\right)}{\sinh\left(\omega_0\frac{\hbar\beta}{2}\right)} d\tau \quad (6.108)$$

$$\mathfrak{D}(\tau) = \frac{8}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A(\omega_n)} \quad (6.109)$$

Deze vergelijkingen zijn duidelijk enkel afhankelijk van $A(\omega)$ en $\mathfrak{D}(\tau)$, en kunnen dus door iteratie opgelost worden. Wanneer de anharmonische termen niet verwaarloosd worden zal deze algemene methode nog steeds geldig zijn, maar zal de uitdrukking voor $f(\tau)$ iets ingewikkelder zijn.

6.4.2.6 Andere fysische grootheden in het modelsysteem

De modelactie S_0 die de variationele energie minimaliseert kan gebruikt worden als een goede benadering voor de echte actie S_{eff} . Het is mogelijk om een aantal fysische grootheden in het modelsysteem te berekenen: men kan verwachten dat deze in goede benadering overeenkomen met de fysische grootheden van het echte polaron. Merk echter wel op dat deze fysische grootheden meestal minder accuraat zijn dan de energie van het polaron, zoals bij de meeste variationele methodes het geval is. Al deze fysische grootheden kunnen uitgedrukt worden in termen van de profiel functie.

Ten eerste is er de effectieve massa. Uit de vrije energie kan men al vermoeden dat:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} = A(0). \quad (6.110)$$

Deze formule is in de literatuur te vinden [142, 143] en geven we hier zonder bewijs. We zullen wel de formule aannemelijk maken, door te vergelijken met het Feynman model. Ten eerste volgt uit vergelijking (6.76) dat:

$$m_{\text{eff}} = m_b \frac{v^2}{w^2} = m_b + M. \quad (6.111)$$

wat overeenkomt met de totale massa van het modelsysteem in figuur (6.2). Deze formule is gekend in de literatuur [144] maar wordt gezien als een benadering. Anderzijds kan uit de algemene vergelijking (6.75) voor de profiel functie onmiddellijk gehaald worden dat:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} = 1 + \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \tau^2 f(\tau) d\tau, \quad (6.112)$$

waarbij $f(\tau)$ de functie is die we na minimalisatie van de variationele grondtoestandsenergie zijn gekomen. Hierin kunnen uitdrukkingen (6.80) en (6.107) voor een harmonisch

polaron in het Feynman model ingevuld worden. Na de limiet $T \rightarrow 0$ komt er dan voor de effectieve massa:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} = 1 + \frac{2\alpha(v\omega_0)^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{\tau^2 e^{-\omega_0\tau}}{\left[\mathbf{w}^2\tau + (v^2 - \mathbf{w}^2) \frac{1-e^{-v\tau}}{v} \right]^{\frac{3}{2}}} d\tau \quad (6.113)$$

Dit is ook de uitdrukking die Feynman geeft voor de effectieve massa [63]. Binnen het Feynman-model heeft men het probleem dat er twee verschillende uitdrukkingen (6.111)-(6.112) voor de effectieve massa bestaan, maar dit probleem is automatisch opgelost als we met de meest algemene kwadratische modelactie werken: $A(0)$ is goed gedefiniëerd binnen het modelsysteem, en geeft het correcte resultaat van Feynman terug [63].

Vervolgens is er de dichtheidsmatrix van het polaron. De veel-deeltjes dichtheidsmatrix voor een algemene kwadratische modelactie is al uitgerekend in de literatuur [141]. Voor een modelactie van de vorm (6.63), met de functie $x(\tau)$, is de propagator gegeven door:

$$\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) = \left(\frac{m_b}{2\pi\hbar\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\hbar^2\beta^2x_0\Delta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{1 + \frac{\hbar\beta x_n}{\omega_n^2}} \right)^3 \exp \left(-\frac{m_b\mathcal{A}}{2\hbar} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 - \frac{m_b}{8\hbar\Delta} (\mathbf{r} + \mathbf{r}_0)^2 \right). \quad (6.114)$$

met x_n de Fourier-Matsubara coëfficiënten van $x(\tau)$, en \mathcal{A} en Δ twee hulpgrootheden:

$$\mathcal{A} := \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{\hbar\beta x_n}{\omega_n^2 + \hbar\beta x_n}, \quad (6.115)$$

$$\Delta := \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\omega_n^2 + \hbar\beta x_n}. \quad (6.116)$$

Deze vorm van de propagator is afgeleid voor $x_0 \neq 0$, wat betekent dat er een externe kwadratische potentiaalput aanwezig is. In de modelactie (6.63) voor het Feynman polaron geldt echter altijd $x_0 = 0$ vanwege de translatie-invariantie. Inderdaad, men kan aantonen dat de functies $x(\tau)$ en $f(\tau)$ in de modelacties (6.63)-(6.65) gerelateerd zijn via:

$$x_n := f_0 - f_n. \quad (6.117)$$

Volgens [141] vindt men dan de propagator door de limiet $x_0 \rightarrow 0$ te nemen. De hulpgrootheid \mathcal{A} zal hierdoor niet veranderen, maar Δ zal divergeren:

$$\Delta = \frac{1}{\hbar\beta} \left(\frac{1}{\hbar\beta x_0} + \sum_{n \neq 0}^{+\infty} \frac{1}{\omega_n^2 + \hbar\beta x_n} \right). \quad (6.118)$$

In de limiet $x_0 \rightarrow 0$ zal $\Delta \rightarrow +\infty$, en zal de tweede term in de exponent dus wegvallen (wat ons een translatie-invariante propagator oplevert). Verder geldt er ook dat $\hbar^2\beta^2x_0\Delta \rightarrow 1$. Dit geeft dan uiteindelijk voor de dichtheidsmatrix:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \left(\frac{m_b}{2\pi\hbar\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{A(\omega_n)} \right)^3 \exp \left(-\frac{m_b\mathcal{A}}{2\hbar} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \right). \quad (6.119)$$

De voorfactor is heel gelijkaardig aan de toestandssom Z_0 van het modelsysteem (6.81), dus een equivalente vorm voor de dichtheidsmatrix is:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = \frac{Z_0}{V} \exp \left(-\frac{m_b\mathcal{A}}{2\hbar} (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \right). \quad (6.120)$$

De parameter \mathcal{A} heeft de eenheden van een frequentie, en het is duidelijk dat deze een maat is voor de sterkte van de self-trapping. \mathcal{A} kan uitgedrukt worden in termen van de profielfunctie:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \left(1 - \frac{1}{A(\omega_n)} \right). \quad (6.121)$$

Binnen het Feynmanmodel is \mathcal{A} gegeven door:

$$\mathcal{A} = \frac{v^2 - w^2}{2v} \coth \left(\frac{\hbar\beta v}{2} \right). \quad (6.122)$$

De propagator (6.120) is duidelijk translatie-invariant, zoals verwacht voor het polaron probleem. De propagator is Gaussisch, net zoals bij de harmonische oscillator. We kunnen ons dus inbeelden dat het polaron zijn eigen parabolische potentiaalput maakt, waarin gebonden toestanden kunnen gevormd worden. Er is echter wel een belangrijk verschil. Voor een harmonische oscillator met frequentie ω is de propagator gegeven door:

$$\rho_{HO}(\mathbf{r}|\mathbf{r}_0) = \left(\frac{m_b\omega}{2\pi\hbar \sinh(\hbar\beta\omega)} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m_b\omega}{4\hbar} \begin{bmatrix} \coth \left(\frac{\hbar\beta\omega}{2} \right) (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)^2 \\ + \tanh \left(\frac{\hbar\beta\omega}{2} \right) (\mathbf{r} + \mathbf{r}_0)^2 \end{bmatrix} \right). \quad (6.123)$$

Het verschil zit hem in het feit dat de harmonische oscillator een potentiaalput heeft die gecentreerd is op $\mathbf{r} = \mathbf{0}$, terwijl het polaron een potentiaalput heeft die gecentreerd is op $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$. De potentiaalput beweegt dus mee met het polaron, in zekere zin. Dit maakt dat de propagator van het polaron translatie-invariant is, terwijl ρ_{HO} dat niet is.

Als in vergelijking (6.123) de term met $(\mathbf{r} + \mathbf{r}_0)^2$ weggelaten wordt, kan deze vergelijking vergeleken worden met (6.120) om de sterkte van de potentiaalput van het polaron te vinden. Deze noteren we als Ω , en is gegeven door de oplossing van de volgende vergelijking:

$$\mathcal{A} = \frac{\Omega}{2} \coth \left(\frac{\hbar\beta\Omega}{2} \right). \quad (6.124)$$

Bij temperatuur 0 is de oplossing $\Omega = 2\mathcal{A}$:

$$\Omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{A(\omega)} \right) d\omega. \quad (6.125)$$

We zullen Ω gebruiken als een maat voor de self-trapping van het polaron: hoe groter Ω , hoe sterker het polaron gebonden is.

Uit de propagator kan ook de straal r_p van het polaron gedefiniëerd worden. Hier zijn verschillende mogelijkheden voor. De straal kan bijvoorbeeld gedefiniëerd worden naar analogie met de straal van een harmonische oscillator:

$$r_p := \sqrt{3 \frac{\hbar}{2m_b\Omega} \coth \left(\frac{\hbar\beta\Omega}{2} \right)}. \quad (6.126)$$

Er zijn een aantal andere definities mogelijk voor de polaronstraal [49, 145], die allemaal kwalitatief dezelfde resultaten geven. Dit komt omdat de polaronstraal r_p niet echt eenduidig gedefiniëerd is voor een Gaussische functie. De enige grootte die echt uitmaakt voor berekeningen is de dichtheidsmatrix (6.120). Voor de rest van de thesis kiezen we (6.126) als definitie voor de polaronstraal.

6.4.3 Toepassing op het anharmonisch polaron

Tot hiertoe is alles nog vrij algemeen gebleven. De termen die we hebben uitgerekend komen ook voor in de behandeling van het harmonische polaron en zijn dus al wel langer gekend [63, 142]. De echte moeilijkheidsgraad (en daarmee ook de vernieuwing) zit hem in het uitrekenen van de verwachtingswaarden $\langle O_n \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_n \rangle_0$. Deze berekening zal over het algemeen ook afhangen van de interactiesterktes $V_{\mathbf{k}}$ en $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}$: vanaf hier zullen we dus aannemen dat deze functies de vormen (3.118)-(3.120) aannemen.

Alle verwachtingswaarden die nog moeten berekend worden zijn van de volgende vorm:

$$\langle O_n \rangle_0 \sim \langle \rho_{\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \cdots \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+1}) \rho_{\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+2}) \rangle_0 \quad (6.127)$$

$$\sim \left\langle e^{i\mathbf{q}_1 \cdot (\mathbf{r}(\tau_1) - \mathbf{r}(\tau_2)) + i\mathbf{q}_2 \cdot (\mathbf{r}(\tau_2) - \mathbf{r}(\tau_3)) \cdots + i\mathbf{q}_{n+1} \cdot (\mathbf{r}(\tau_{n+1}) - \mathbf{r}(\tau_{n+2}))} \right\rangle_0. \quad (6.128)$$

Voor $\langle \tilde{O}_n \rangle_0$ is de uitdrukking gelijkaardig, maar dan met $\tau_{n+2} = \tau_1$. Deze verwachtingswaarden zijn allemaal van de vorm (6.77), inclusief de voorwaarde dat de integraal van de drijfsterm 0 is. In principe kunnen de verwachtingswaarden voor alle termen in (6.92) dus uitgerekend en opgeschreven worden in termen van een integralen over \mathbf{q}_i en τ_i , die in principe numeriek kunnen uitgewerkt worden. De complexiteit van het probleem groeit echter zeer snel: $\langle O_n \rangle_0$ wordt dan een $(4n+5)$ -dimensionale integraal, en $\langle \tilde{O}_n \rangle_0$ wordt een $(4n)$ -dimensionale integraal. De integranda zijn dan ook nog eens zeer moeilijk aangezien de drijfsterm in de verwachtingswaarde $\sim 2n$ deltafuncties bevat. Tenslotte bevatten de integralen singulariteiten op de plaatsen waar $\mathbf{q}_i = \mathbf{q}_{i+1}$, wat eender welke numerieke berekening bemoeilijkt.

6.4.3.1 Benadering voor zwakke anharmonicititeit

Om het probleem analytisch oplosbaar te houden, zullen we aannemen dat de anharmonicititeit van het systeem zwak is ($T_1 \ll 1$), en tot op tweede orde in T_1 werken. In dat geval wordt de vrije energie gedomineerd door slechts twee termen, die analytisch kunnen uitgerekend worden: $\langle O_0 \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_2 \rangle_0$. De andere termen kunnen verwaarloosd worden: de termen $\langle O_1 \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_1 \rangle_0$ zijn nul omdat deze een oneven aantal anharmonische interacties bevatten, en hoewel de term $\langle O_2 \rangle_0$ ook orde T_1^2 is, is deze een factor \tilde{V}_0 kleiner dan $\langle \tilde{O}_2 \rangle_0$. Aangezien we in de continuuïmlimiet werken, zal de factor \tilde{V}_0 zeer klein zijn: volgens tabel 3.1 is $\tilde{V}_0 \sim 0.001$ in de materialen waarin wij geïnteresseerd zijn. In appendix B wordt in meer detail besproken waar de factor \tilde{V}_0 vandaan komt: de redenering is gelijkaardig aan die uit hoofdstuk 4, waar werd geargumenteed dat elke ‘‘fononlus’’ in de Feynman-diagrammen leidt tot een factor $1/\tilde{V}_0$.

Als enkel de termen $\langle O_0 \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_2 \rangle_0$ overgehouden worden, wordt de Jensen-Feynman ongelijkheid (6.92):

$$F \leq \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\ln[A(\omega_n)] + \frac{1}{A(\omega_n)} - 1 \right) - \frac{1}{\beta} \langle O_0 \rangle_0 - \frac{1}{2\beta} \langle \tilde{O}_2 \rangle_0. \quad (6.129)$$

Merk op dat de variationele ongelijkheid nog altijd geldt, ondanks het feit dat er veel termen werden weggelaten! De ongelijkheid geldt nog steeds omdat $\langle O_n \rangle_0 \geq 0$ en $\langle \tilde{O}_n \rangle_0 \geq 0$ (zie appendix B), zodat elk van de verwaarloosde termen een negatieve bijdrage aan de vrije energie geeft.

6.4.3.2 Berekening van $\langle O_0 \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_2 \rangle_0$

We zullen nu $\langle O_0 \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_2 \rangle_0$ expliciet berekenen. Uit de definities (6.46)-(6.47) komt er:

$$O_0 = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{\mathbf{k}}^*(\sigma) G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma, \quad (6.130)$$

$$\tilde{O}_2 = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}-\mathbf{k}}^{(1)} \right|^2 \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{\mathbf{k}}^*(\sigma) G_{\omega_{-\mathbf{q}}}(\tau - \sigma) G_{\omega_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma. \quad (6.131)$$

De benodigde verwachtingswaarde is die van de vorm van de memory function (6.79). Er komt dus:

$$\langle O_0 \rangle_0 = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}} \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m} \mathfrak{D}(\tau - \sigma)} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma, \quad (6.132)$$

$$\langle \tilde{O}_2 \rangle_0 = \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}-\mathbf{k}}^{(1)} \right|^2 \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m} \mathfrak{D}(\tau - \sigma)} G_{\omega_{-\mathbf{q}}}(\tau - \sigma) G_{\omega_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma. \quad (6.133)$$

Met eigenschap (6.18) voor integralen over periodische functies, en gebruik makende van de symmetrie-eigenschap van $G(\tau)$ en $\mathfrak{D}(\tau)$ kan al één van de twee tijdsintegralen uitgerekend worden:

$$\langle O_0 \rangle_0 = \frac{\beta}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau)} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) d\tau, \quad (6.134)$$

$$\langle \tilde{O}_2 \rangle_0 = \frac{\beta}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}-\mathbf{k}}^{(1)} \right|^2 \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau)} G_{\omega_{-\mathbf{q}}}(\tau) G_{\omega_{\mathbf{q}-\mathbf{k}}}(\tau) d\tau. \quad (6.135)$$

De resterende sommaties over \mathbf{k} en \mathbf{q} kunnen dan uitgerekend worden voor $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0$ en uitdrukkingen (3.118)-(3.120) voor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ en $V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)}$. Samen met de “subtiële” integraal (4.38) is het dan niet moeilijk om aan te tonen dat:

$$\sum_{\mathbf{q}} \left| V_{\mathbf{q}, \mathbf{q}-\mathbf{k}}^{(1)} \right|^2 = \frac{4T_1^2}{15\tilde{V}_0} \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2, \quad (6.136)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} \left| V_{\mathbf{k}}^{(F)} \right|^2 e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau)} = \frac{(\hbar\omega_0)^2 \alpha}{\sqrt{\pi\omega_0 \mathfrak{D}(\tau)}}, \quad (6.137)$$

zodat:

$$\langle O_0 \rangle_0 = \hbar\beta\omega_0^2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{G_{\omega_0}(\tau)}{\sqrt{\omega_0 \mathfrak{D}(\tau)}} d\tau, \quad (6.138)$$

$$\langle \tilde{O}_2 \rangle_0 = \hbar\beta\omega_0^2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{4T_1^2}{15\tilde{V}_0} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{G_{\omega_0}(\tau)^2}{\sqrt{\omega_0 \mathfrak{D}(\tau)}} d\tau. \quad (6.139)$$

De Jensen-Feynman ongelijkheid wordt dan:

$$F \leq \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\ln[A(\omega_n)] + \frac{1}{A(\omega_n)} - 1 \right) - \hbar\omega_0^2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{G_{\omega_0}(\tau) + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} G_{\omega_0}(\tau)^2}{\sqrt{\omega_0 \mathfrak{D}(\tau)}} d\tau. \quad (6.140)$$

6.4.3.3 Numerieke berekening van de grondtoestandsenergie

We zijn voornamelijk geïnteresseerd in de grondtoestandsenergie E_0 van het anharmonische polaron. Deze kan gevonden worden door de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ te nemen. In dat geval wordt de Matsubara sommatie een integraal, en komt er:

$$E_0 \leq \frac{3\hbar}{2\pi} \int_0^{+\infty} \left(\ln(A(\omega)) + \frac{1}{A(\omega)} - 1 \right) d\omega - \hbar\omega_0^2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{e^{-\omega_0\tau} + \frac{2T_1^2}{15V_0} e^{-2\omega_0\tau}}{\sqrt{\omega_0 \mathfrak{D}(\tau)}} d\tau.$$

(6.141)

Deze grondtoestandsenergie moet nu geminimaliseerd worden naar de parameters van de modelactie. Zoals besproken in sectie (6.4.2) hebben we keuze tussen twee modelacties. Met de iets eenvoudigere Feynman-modelactie is het mogelijk om een exacte uitdrukking voor de Jensen-Feynman bovengrens (6.141) te vinden met vergelijkingen (6.80) en (6.94) [102]:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} \leq \frac{3}{4} \frac{(v-w)^2}{v} - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{e^{-x} + \frac{2T_1^2}{15V_0} e^{-2x}}{\sqrt{\frac{w^2}{v^2}x + \left(1 - \frac{w^2}{v^2}\right) \frac{1-e^{-vx}}{v}}} dx, \quad (6.142)$$

waarbij $v = \frac{v}{\omega_0}$ en $w = \frac{w}{\omega_0}$ de nieuwe variationele parameters zijn. Deze uitdrukking komt overeen met het gekende resultaat van Feynman [63] als $T_1 = 0$. Deze uitdrukking kan eenvoudig numeriek geminimaliseerd worden naar de twee variationele parameters v en w .

Om de algemene kwadratische modelactie te gebruiken moet eerst de functie $f(\tau)$ berekend worden door een functionaalafgeleide van (6.140) naar $\mathfrak{D}(\tau)$ te nemen, volgens vergelijking (6.102). Dit levert:

$$f(\tau) = \frac{\alpha\omega_0^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{\mathfrak{D}(\tau)^{3/2}} \left(G_{\omega_0}(\tau) + \frac{2T_1^2}{15V_0} G_{\omega_0}(\tau)^2 \right). \quad (6.143)$$

Hieruit volgen dan de volgende integraalvergelijkingen, waarbij onmiddellijk de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ werd genomen:

$$A(\omega) = 1 + \frac{4\alpha}{3\sqrt{\pi}\omega_0\omega^2} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) \left(e^{-\omega_0\tau} + \frac{2T_1^2}{15V_0} e^{-2\omega_0\tau} \right)}{\mathfrak{D}(\tau)^{3/2}} d\tau, \quad (6.144)$$

$$\mathfrak{D}(\tau) = \frac{4}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A(\omega)} d\omega. \quad (6.145)$$

Deze integraalvergelijkingen kunnen we numeriek oplossen via iteratie, zoals beschreven in sectie 6.4.2.5. Hierbij moeten we in het achterhoofd houden dat de effectieve actie uniek vastgelegd wordt door de profiel functie $A(\omega)$: dit is dus de variationele parameter. Het is dan ook belangrijk dat de grondtoestandsenergie (6.141) berekend wordt nadat $\mathfrak{D}(\tau)$ werd berekend uit $A(\omega)$, en niet andersom. Specifiek volgen we hier het volgende stappenplan:

1. Kies een begingok voor $A(\omega)$.

2. Bereken $\mathfrak{D}(\tau)$ met behulp van de gegeven functie $A(\omega)$, via vergelijkingen (6.145).
3. Bereken de grondtoestandsenergie (6.141), voor vaste functies $A(\omega)$ en $\mathfrak{D}(\tau)$, en sla deze op.
4. Bereken $A(\omega)$ met de gegeven functie $\mathfrak{D}(\tau)$.
5. Herhaal stappen 2-4 totdat de grondtoestandsenergie uit stap 3 geconvergeerd is.

Zodra de oplossingen $A(\omega)$ en $\mathfrak{D}(\tau)$ van deze integraalvergelijkingen gevonden werden, kunnen deze ingevuld worden in (6.141) om de beste bovengrens op de grondtoestandsenergie te vinden. Deze bovengrens zal gegarandeerd dichter bij de echte grondtoestandsenergie liggen dan de bovengrens (6.142), maar zoals we in de volgende sectie zullen zien is het verschil zeer klein.

6.4.3.4 Analytische limieten voor zwakke en sterke koppeling

Om de integraalvergelijkingen (6.144)-(6.145) op te lossen, helpt het om de iteratie te beginnen bij een accurate startgok voor de profielfunctie $A(\omega)$. Hiervoor kunnen we één van de volgende twee limieten voor de profielfunctie kiezen, bij zwakke koppeling $\alpha \ll 1$ of bij sterke koppeling $\alpha \gg 1$:

$$A(\omega) \approx 1 + \frac{4\alpha}{3} \frac{\sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}\right)} - 1}{\omega^2/\omega_0^2} + \frac{8\sqrt{2}\alpha T_1^2}{45\tilde{V}_0} \frac{\sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\omega^2}{4\omega_0^2}}\right)} - 1}{\omega^2/\omega_0^2} + O(\alpha^2), \quad (6.146)$$

$$A(\omega) \approx 1 + \frac{16\alpha^4}{81\pi^2} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^3 \left(\frac{\omega_0^2}{\omega^2 + \omega_0^2} + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \frac{\omega_0^2}{\omega^2 + 4\omega_0^2}\right) + O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right). \quad (6.147)$$

Deze limieten kunnen afgeleid worden door vergelijkingen (6.144) analytisch te itereren in de limiet $\alpha \rightarrow 0$ of $\alpha \rightarrow +\infty$: de berekeningen zijn vrij rechtstreeks. Meer informatie over hoe deze berekening in de praktijk gebeurt kan gevonden worden in sectie 7.3.

Met deze profielfuncties kan de functie $\mathfrak{D}(\tau)$ uitgerekend worden via de integraalvergelijking (6.145). Beiden terug invullen in (6.141) levert de volgende analytische limieten voor de grondtoestandsenergie van het anharmonisch polaron:

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} \lesssim -\alpha - \frac{\sqrt{2}\alpha T_1^2}{15\tilde{V}_0} - 0.012598\alpha^2 - 0.001299 \frac{\alpha^2 T_1^2}{\tilde{V}_0} - 0.000028 \frac{\alpha^2 T_1^4}{\tilde{V}_0^2} - O(\alpha^3, T_1^4), \quad (6.148)$$

$$\frac{E_0}{\hbar\omega_0} \lesssim -\frac{\alpha^2}{3\pi} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^2 - \left(3\ln(2) + \frac{3}{4}\right) \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right) + O\left(\frac{1}{\alpha^2}, T_1^4\right). \quad (6.149)$$

Voor $T_1 = 0$ zijn dit limieten die terug te vinden zijn in de literatuur [63, 142]. Het is ook interessant dat de eerste twee termen van (6.148) overeenkomen met het resultaat van storingsrekening, vergelijking (4.60) uit hoofdstuk (4). Het grote voordeel van de padintegraalmethode is dat deze niet beperkt is tot de benadering $\alpha \ll 1$: dit laat ons toe om ook een analytisch resultaat (6.149) te berekenen. Merk op dat beide uitdrukkingen in principe slechts geldig zijn tot op orde T_1^2 aangezien de hogere orde termen in de effectieve actie (6.45) werden verwaarloosd.

Naast de grondtoestandsenergie kan ook de effectieve massa van het polaron berekend worden. Volgens (6.110) is de effectieve massa gewoon gegeven door $A(0)$:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} \approx 1 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha T_1^2}{90\sqrt{2}\tilde{V}_0} + O(\alpha^2), \quad (6.150)$$

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} \approx 1 + \frac{16\alpha^4}{81\pi^2} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^3 \left(1 + \frac{T_1^2}{60\tilde{V}_0}\right) + O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right). \quad (6.151)$$

Het resultaat in de limiet van zwakke koppeling komt opnieuw exact overeen met ons resultaat uit storingsrekening (4.61), en beide komen overeen met de literatuur als $T_1 = 0$ [63, 142]. Het is opmerkelijk dat in de limiet van sterke koppeling de effectieve massa van het polaron schaalt als α^4 : de effectieve massa wordt vanwege de *self trapping* zeer groot.

Tenslotte kunnen ook de sterkte van de potentiaalput en de straal van het het polaron in beide limieten berekend worden:

$$\frac{\Omega}{\omega_0} \approx \frac{2\alpha}{3} \left(1 + \frac{\sqrt{2}T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right) + O(\alpha^2) \quad \frac{r_0}{a_p} \approx \frac{3}{\sqrt{2\alpha} \left(1 + \frac{\sqrt{2}T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)} + O(\sqrt{\alpha}) \quad (6.152)$$

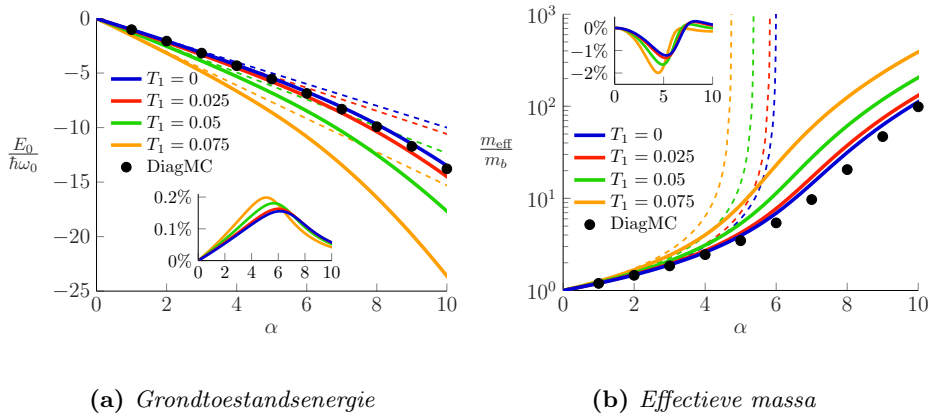
$$\frac{\Omega}{\omega_0} \approx \frac{4\alpha^2}{9\pi} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^2 + O\left(\frac{1}{\alpha^2}\right) \quad \frac{r_0}{a_p} \approx \frac{3\sqrt{3\pi}}{2\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)} + O\left(\frac{1}{\alpha^5}\right) \quad (6.153)$$

Voor kleine α is het polaron dus zeer zwak gebonden (per definitie), en is de polaronstraal zeer groot aangezien de elektrongolffunctie bijna een vlakke golf is. Naarmate α groter wordt wordt de straal zeer klein, wat nog een aanwijzing voor de *self trapping* is.

6.5 Resultaten

De grondtoestandsenergie van het anharmonisch polaron kan berekend worden met de technieken uit de vorige sectie. Het resultaat is op figuur 6.3a te zien. Uit de volle lijnen op de figuur is duidelijk dat de 2-fonon-1-elektron interactie de energie van het polaron sterk kan doen dalen. Dit effect is vooral duidelijk bij sterke koppeling, $\alpha \gg 1$, maar ook bij zwakke koppeling is dit effect waar te nemen: voor $\alpha = 2 \sim 3$, een typische waarde voor polaire kristallen, is er een toename van de bindingsenergie met een factor $\gtrsim 1.5$. Uit sectie 6.4.3.1 weten we dat dit een variationele bovengrens is, wat betekent dat de toename in de bindingsenergie *minstens* zo sterk is als aangegeven in de figuur. Merk op dat we opnieuw artificiëel grotere waarden van T_1 hebben genomen om de resultaten te tonen: voor de lage waarden uit tabel (3.1) zou er geen verschil te zien zijn op de figuur.

Figuur 6.3a toont ook het resultaat van storingsrekening uit hoofdstuk 4, dat geldig is bij zwakke koppeling ($\alpha \lesssim 1$). De resultaten uit de padintegraalmethode omvatten deze limiet duidelijk goed, zoals te verwachten uit de analytische limiet van sectie 6.4.3.4. De zwarte punten in de figuur stelt het resultaat van de Diagrammatische Monte-Carlo methode voor [57]. Deze methode is zeer rekenintensief, maar maakt geen benaderingen en kan dus beschouwd worden als de exacte energie van het polaron. Tot op heden is de methode enkel toegepast op harmonische polaronen met $T_1 = 0$, maar in deze limiet kan wel gezien worden dat de padintegraalmethode zeer dicht bij het exacte resultaat zit.



Figuur 6.3. Grondtoestandsenergie (links) en effectieve massa (rechts) van het anharmonisch polaron tot op tweede orde in de anharmonische interactiesterke T_1 , berekend in de meest algemene kwadratische modelactie. De zwarte punten stellen het resultaat van de Diagrammatische Monte Carlo methode [57] voor, en de gestreepte lijnen stellen het resultaat van storingsrekening voor. De inset toont de relatieve afwijking van het resultaat met het Feynman model. Merk op dat de effectieve massa op een logaritmische schaal werd getekend. Het polaron wordt veel sterker gebonden ten gevolge van de anharmonische interactie, wat gepaard gaat met een sterke toename met de effectieve massa.

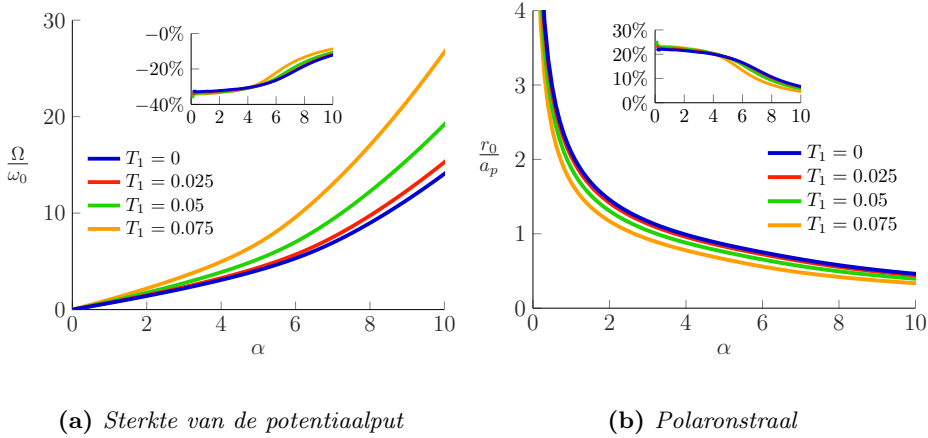
We kunnen dus verwachten dat de resultaten voor $T_1 \neq 0$ ook nog dicht bij het exacte resultaat zitten, zolang verondersteld wordt dat T_1 klein genoeg is om de termen van minstens orde T_1^4 in de Jensen-Feynman ongelijkheid te mogen verwaarlozen.

De grondtoestandsenergie E_0 werd berekend door de meest algemene kwadratische modelactie te nemen, en de energie in dit model te minimaliseren. In principe hadden we ook het Feynman model kunnen gebruiken, om een lichtelijk andere energie $E_0^{(F)}$ uit te komen. We verwachten dat het resultaat van de meest algemene kwadratische modelactie beter is dan dat van het Feynman model. Desalniettemin kunnen de twee methodes vergeleken worden. De inset van figuur 6.3a toont de relatieve afwijking van de twee modellen, die gedefiniëerd werd als:

$$\frac{E_0^{(F)} - E_0}{|E_0|}. \quad (6.154)$$

Aangezien $E_0 \leq E_0^{(F)}$ is deze relatieve afwijking positief. De relatieve afwijking van de twee modellen is maximaal 0.2%, zelfs wanneer de anharmonische interactie toegevoegd wordt. Als men dus enkel geïnteresseerd zijn in de grondtoestandsenergie van het polaron, dan volstaat het Feynman model: dit is iets gemakkelijker te minimaliseren dan de algemene kwadratische modelactie, aangezien er geen integraalvergelijking moet oplost worden.

Met de profielfunctie $A(\omega)$ die de variationele grondtoestandsenergie minimaliseert kan de effectieve massa berekend worden: deze wordt getoond in figuur 6.3b. Het is duidelijk dat de anharmonische interactie de effectieve massa verhoogt. Dit is ergens wel logisch, net als bij het harmonische polaron: hoe hoger de anharmonische interactie, hoe sterker het polaron gebonden wordt, en dus hoe hoger de effectieve massa. Merk wel op dat de y -as de figuur 6.3b logaritmisch is: bij $\alpha = 5$ is de effectieve massa voor $T_1 = 0.075$ vijf



Figuur 6.4. De sterkte van de self-trapping (links) en de straal (rechts) van het polaron. Voor de straal gebruiken we de conventie (6.126). De inset toont de relatieve afwijking met het Feynman model.

keer hoger dan voor $T_1 = 0$.

Ook hier werd het resultaat van de DMC methode op de figuur gezet. Het is wel opvallend dat de overeenkomst met DMC niet zo goed is als bij de energie, zeker in het regime van intermediaire koppeling. Dit geeft aan dat de berekening van de effectieve massa eerder als een kwalitatieve berekening moet worden gezien (behalve misschien voor zwakke koppeling). Daarnaast kan hieruit ook geconcludeerd worden dat de modelactie niet altijd een goede benadering is voor de “echte” actie van het elektron. Dit wordt ook gereflecteerd in het grotere verschil met het Feynman model: de inset toont dat er een relatieve afwijking van $\sim 2\%$ tussen de twee modellen kan zijn. We verwachten hierbij dat het resultaat van de algemene kwadratische modelactie dichter bij het juiste resultaat ligt, aangezien de algemene kwadratische modelactie een kleinere massa voorspelt dan het Feynman model.

Net als de massa kunnen we uit de profielfunctie $A(\omega)$ de sterkte van de potentiaalput Ω en de straal r_p van het polaron berekenen, via vergelijkingen (6.125)-(6.126). Deze werden getoond in figuur 6.4. Over het algemeen gedragen deze resultaten zich zoals men zou verwachten: hoe hoger de elektron-fonon interactie (harmonisch of anharmonisch), hoe hoger de sterkte van de self-trapping en hoe kleiner de straal van het polaron. Merk wel op dat de sterkte van de potentiaalput in het zwakke koppelingsregime lineair is in α , en in het sterke koppelingsregime kwadratisch. Rond $\alpha \sim 6$ wordt het polaron dus sterk ingevangen in zijn eigen potentiaalput, een effect dat welbekend is. Wanneer de anharmonische interactie geïntroduceerd wordt, zal deze overgang bij lagere α voorkomen, zoals intuïtief kan verwacht worden aangezien de totale elektron-fonon interactie dan sterker is.

Wat ook opvallend is, is dat de resultaten sterk verschillen met de resultaten uit het Feynman model: ondanks het feit dat de grondtoestandsenergie nagenoeg hetzelfde is, is er een relatieve afwijking tot 30% in Ω en tot 20% in r_p . Hier is een eenvoudige verklaring

voor: het Feynman model voorspelt bij zwakke koppeling dat

$$\Omega_F \approx \frac{4\alpha}{9} \left[1 + 0.04 \frac{T_1^2}{V_0} \right] + O(\alpha^2) \quad (6.155)$$

wat niet hetzelfde resultaat is als (6.152). Als we dus één van deze grootheden nodig hebben, kunnen we best werken met de algemene kwadratische modelactie in plaats van het Feynman model. Alternatief kunnen we dezelfde truc toepassen als de truc die Feynman toepast voor de effectieve massa [63], en één iteratie van de integraalvergelijkingen uitvoeren.

6.6 Andere variationele methodes

Eén van de voornaamste verschillen van de padintegraalmethode met de Greense functie methode uit hoofdstuk 4 is dat de padintegraalmethode een variationele methode is, die een bovengrens voor de grondtoestandsenergie geeft. Twee andere populaire variationele methodes om de energie van het polaron te berekenen, zijn de Lee-Low-Pines methode [60] en de Landau-Pekar methode [61]. Deze worden voor het Fröhlich polaron respectievelijk gebruikt om een bovengrens te vinden voor zwakke en intermediaire koppeling, en sterke koppeling. De bovengrens die gevonden wordt met de padintegraalmethode is altijd dichter bij de echte grondtoestandsenergie van het polaron [63], maar omdat de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar methodes allebei ook een variationele golffunctie voorstellen, worden deze regelmatig gebruikt om verdere eigenschappen van het polaron(-gas) te onderzoeken: zie bijvoorbeeld [146, 147].

Het blijkt dat de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar methodes allebei een slecht resultaat geven wanneer deze gebruikt worden om de energie van een anharmonisch polaron te berekenen. In appendix D tonen we aan dat dit kan begrepen worden vanuit de effectieve actie (6.45): zowel de Lee-Low-Pines methode als de Landau-Pekar methode beschrijven het effect van de O_n -termen correct, maar de veel grotere \tilde{O}_n -termen kunnen met deze methodes niet teruggevonden worden. Dit falen heeft waarschijnlijk te maken met de aanname van een coherente fonongrondtoestand, die zowel in de Lee-Low-Pines methode als in de Landau-Pekar methode wordt gebruikt:

$$|\Psi_{\text{ph}}\rangle = \exp \left(- \sum_{\mathbf{k}} \left(f_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^* \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \right) \right) |\emptyset\rangle. \quad (6.156)$$

Aangezien in de padintegraalmethode de fononen exact worden behandeld om uitdrukking (6.45) uit te komen, heeft de padintegraalmethode dit probleem niet. Mogelijks wordt dit probleem opgelost als een meer algemene variationele transformatie wordt voorgesteld die kwadratisch is in de fononoperatoren, zoals in [148], zodat kwantumeffecten van de fononen mee in rekening worden gebracht. Aangezien de resultaten van de Lee-Low-Pines methode en de Landau-Pekar methode allebei al vervat zitten in het resultaat (6.141) van dit hoofdstuk, kiezen we er echter voor om deze methodes niet verder te bestuderen.

6.7 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd de padintegraalmethode gebruikt om de energie van het anharmonisch polaron te berekenen voor willekeurige waarden van α , inclusief zwakke 1-elektron-2-fonon koppeling $T_1 \ll 1$. De methode is een uitbreiding van de methodes in [63, 142] voor de berekening van de energie van het harmonisch polaron. De padintegraal over de fononen inclusief 1-elektron-2-fonon koppeling werd al gedeeltelijk uitgewerkt in [140], maar omdat dit resultaat niet toepasbaar was op een interactie van de vorm (3.80) werd een andere methode gebruikt om de padintegraal te berekenen, die de resultaten uit [140] kan reproduceren. De modelactie uit sectie 6.4 is niet nieuw [142], maar werd opnieuw besproken aangezien deze modelactie zal uitgebreid worden in hoofdstuk 7.

De resultaten volgen dezelfde trend als die van hoofdstuk 4. De belangrijkste conclusies zijn dat het effect van de anharmoniciteit op de energie en de effectieve massa sterker is in de limit van sterke koppeling, en dat we een bovengrens op de energie hebben gevonden: de afname van de grondtoestandsenergie is dus minstens zo groot als wat er in dit hoofdstuk gepresenteerd wordt, maar deze afname kan ook groter zijn wanneer T_1 groter is.

Bipolaronen

De resultaten van dit hoofdstuk zullen gepubliceerd worden in:

M. Houtput and J. Tempere, “Stability of a large anharmonic bipolaron”, *In preparation*

In hoofdstuk 6 werd de padintegraalmethode gebruikt om de grondtoestandsenergie van één anharmonisch polaron te berekenen. De effectieve actiefunctonaal (6.45) die daar werd afgeleid, kunnen we echter ook gebruiken om meerdere interagerende polaronen te onderzoeken, zolang van de anharmonische interactietermen enkel de 1-elektron-2-fonon interactie meegenomen wordt.

We hebben eerder al de Lagrangiaan (6.30) en de Euclidische actie (6.31) voor één anharmonisch polaron afgeleid uit de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82), in termen van de dichtheidsoperator $\rho_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\text{el}}}$. Voor N polaronen is de afleiding analoog, alleen moet de dichtheidsoperator vervangen worden door de meer algemene vorm:

$$\rho_{\mathbf{k}}(\tau) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)}. \quad (7.1)$$

Er komt opnieuw een effectieve actie van de vorm:

$$S_E[q_{\mathbf{k}}(\tau), \mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)] = S_{\text{el}} + \int_0^{\hbar\beta} \left(\begin{array}{l} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathcal{M}}{2} (|\dot{q}_{\mathbf{k}}(\tau)|^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2 |q_{\mathbf{k}}(\tau)|^2) \\ + \text{Re} \left[\sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{2\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} \rho_{\mathbf{k}}(\tau) q_{\mathbf{k}}(\tau) \right] \\ + \text{Re} \left[\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \frac{2\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(\tau) q_{\mathbf{k}}(\tau) q_{\mathbf{k}'}^*(\tau) \right] \end{array} \right) d\tau. \quad (7.2)$$

Hierbij is $S_{\text{el}} = S_{\text{el}}[\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)]$ een actiefunctonaal die enkel van de elektronencoördinaten afhangt. Deze actiefunctonaal bevat nu ook de Coulomb-interactie tussen de verschillende polaronen:

$$S_{\text{el}}[\mathbf{r}_j(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \left[\frac{m_b}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_{\text{el},i}(\tau)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(C)} (\rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rho_{-\mathbf{k}}(\tau) - N) \right] d\tau, \quad (7.3)$$

$$= \int_0^{\hbar\beta} \left[\frac{m_b}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_{\text{el},i}(\tau)^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{\text{vac}}\epsilon_{\infty}} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau) - \mathbf{r}_{\text{el},j}(\tau)|} \right] d\tau. \quad (7.4)$$

	U	α	T_1	\tilde{V}_0
BN	4.070	0.973	-0.00134	0.00121
BP	2.625	0.018	-0.00085	0.00123
AlN	4.566	1.492	-0.00069	0.00100
AIP	3.638	0.561	0.00050	0.00092

Tabel 7.1. Waardes van de materiaalparameter U voor de lichtste III-V halfgeleiders, in de zinkblendestructuur (ruimtegroep $F\bar{4}3m$). Deze waardes werden berekend met de materiaalparameters uit tabel 3.1. Voor de overzichtelijkheid nemen we ook α , T_1 , en \tilde{V}_0 uit deze tabel opnieuw over.

Hierbij is $V_{\mathbf{k}}^{(C)}$ gegeven door uitdrukking (3.117). Om de resultaten van het bipolaron te bespreken, zal het handig zijn om $V_{\mathbf{k}}^{(C)}$ te schrijven in termen van een dimensieloze materiaalparameter U , die de sterkte van de Coulomb-interactie aangeeft; de interpretatie van deze parameter is analoog aan de interpretatie van α voor de Fröhlich-interactie. We kiezen de volgende definitie voor U , in navolging van [81]:

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\hbar\omega_0} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{\text{vac}}\epsilon_\infty} \sqrt{\frac{2m_b\omega_0}{\hbar}}, \quad (7.5)$$

$$V_{\mathbf{k}}^{(C)} = \hbar\omega_0 \frac{4\pi\sqrt{2}U}{V} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_b\omega_0}} \frac{1}{|\mathbf{k}|^2}. \quad (7.6)$$

U en α zijn aan elkaar gerelateerd via:

$$U = \frac{\sqrt{2}\alpha}{1 - \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_0}} \quad (7.7)$$

Tabel 7.1 toont de waarde van U voor de lichtste III-V halfgeleiders, de voorbeeldmaterialen die we ook in de rest van de thesis hebben gebruikt. Merk op dat:

$$U > \sqrt{2}\alpha, \quad (7.8)$$

voor alle fysische materialen, aangezien $\epsilon_0 > \epsilon_\infty > 0$: dit is een voorwaarde waar rekening mee moet gehouden worden bij het bespreken van de resultaten.

Om de padintegraal over de fononen te berekenen, kan het resultaat uit hoofdstuk 6 gewoon overgenomen worden, aangezien het fonongedeelte van (7.2) hetzelfde is gebleven. De effectieve actie is dus gegeven door vergelijking (6.45), waar de “vrije” elektronactie vervangen wordt door de actie (7.3) met Coulomb-interactie. Dit geeft:

$$S_{\text{eff}} = S_{\text{free}} + \hbar O_C - \hbar \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n O_n - \hbar \sum_{n=2}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \tilde{O}_n, \quad (7.9)$$

waarbij S_{free} de actiefunctonaal van N vrije elektronen is:

$$S_{\text{free}}[\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{m_b}{2} \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_{\text{el},i}(\tau)^2 d\tau, \quad (7.10)$$

en waarbij O_C , O_n , en \tilde{O}_n gedefiniëerd zijn als:

$$O_C[\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{q}}^{(C)} (\rho_{\mathbf{k}}(\tau)\rho_{-\mathbf{k}}(\tau) - N) d\tau, \quad (7.11)$$

$$O_n[\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^{n+2}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n+1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{n+2} V_{\mathbf{q}_1}^{(F)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}}^{(1)} V_{\mathbf{q}_{n+1}}^{(F)*} \times \quad (7.12)$$

$$\times \rho_{-\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+1}) \rho_{\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+2}) G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_{n+1}}}(\tau_{n+1} - \tau_{n+2}),$$

$$\tilde{O}_n[\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_n V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} V_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_1}^{(1)} \times \quad (7.13)$$

$$\times \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_{n-1} - \mathbf{q}_n}(\tau_n) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_n - \tau_1) G_{\omega_{\mathbf{q}_2}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_n}}(\tau_{n-1} - \tau_n).$$

In dit hoofdstuk wordt deze methode gebruikt om de grondtoestandsenergie van twee polaronen te berekenen: we kiezen dus $N = 2$ voor de rest van het hoofdstuk. Hiermee wordt onderzocht of de twee polaronen een gebonden toestand (bipolaron) kunnen vormen: dit kan namelijk alleen wanneer de energie van de bipolarontoestand lager is dan de energie van twee vrije polaronen. Dit probleem werd al eerder onderzocht voor de Fröhlich Hamiltoniaan [81, 149]: in dit hoofdstuk onderzoeken we dus het effect van de 1-elektron-2-fononinteractie op de gekende resultaten.

Het idee is dat de effectieve actiefunctionaal (7.9) enkel de elektroncoördinaten bevat. We kunnen dus een bovengrens voor de vrije energie vinden met de Jensen-Feynman ongelijkheid, net als in hoofdstuk 6. Voor één polaron werd een zo algemeen mogelijke kwadratische modelactie voor de elektronen gekozen. In de volgende sectie zullen we dit ook doen, al zullen de uitdrukkingen iets uitgebreider zijn omdat het systeem nu twee elektronen bevat.

Merk op dat in appendix B werd aangetoond dat de oneven termen O_{2n+1} en \tilde{O}_{2n+1} nul zijn, en dat de resterende termen allemaal een negatieve bijdrage aan de vrije energie geven. We kiezen ervoor om enkel de laagste orde termen in de reeks over te houden, zodat we werken op hetzelfde niveau van benadering als hoofdstuk 6. Dit berekent dat de resultaten van de twee methodes eenvoudig kunnen vergeleken worden. In deze benadering wordt de variationele ongelijkheid:

$$F \leq F_0 - \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \langle O_C \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \langle O_0 \rangle_0 - \frac{1}{2\beta} \langle \tilde{O}_2 \rangle_0, \quad (7.14)$$

en de grondtoestandsenergie E_0 wordt berekend uit de vrije energie F door de limiet $T \rightarrow 0$ te nemen. De eerste twee termen zullen enkel afhangen van de modelactie en kunnen algemeen berekend worden. Het voornaamste probleem zal liggen in het berekenen van de verwachtingswaarden in de laatste drie termen. Door de hogere orde termen te verwaarlozen wordt de variationele ongelijkheid wel behouden, maar de bekomen bovengrens op de grondtoestandsenergie hoeft niet dicht bij het werkelijke resultaat te liggen wanneer T_1 groot wordt.

Voor de rest van het hoofdstuk wordt verondersteld dat de elektronen onderscheidbaar zijn, bijvoorbeeld omdat de elektronen een tegengestelde spin hebben. Dit komt overeen met een bipolaron in de singlet toestand. De padintegraal voor ononderscheidbare deeltjes is veel moeilijker te berekenen, aangezien we dan een som over alle permutaties van de eindpunten van de deeltjes moeten maken [141, 150, 151]. De aanname van on-

derscheidbare elektronen laat ons toe om het fermionische karakter van de elektronen te verwaarlozen. Deze aanname wordt in [81] ook stilzwijgend gemaakt.

7.1 De modelactie

7.1.1 Keuze voor de modelactie

Om de Jensen-Feynman ongelijkheid (7.14) te kunnen gebruiken is, net zoals in hoofdstuk 6, een modelactie S_0 voor de elektronen nodig. We kiezen opnieuw voor een zo algemeen mogelijke kwadratische modelactie, die aan drie voorwaarden voldoet: er zijn geen externe krachten, de actie is translatie-invariant, en de actie is isotroop. Deze voorwaarden zijn dezelfde als degene die we hebben gebruikt voor één polaron in hoofdstuk 6. Concreet ziet de modelactie er dan als volgt uit:

$$S_0[\mathbf{r}_{\text{el},1}(\tau), \mathbf{r}_{\text{el},2}(\tau)] = S_{\text{free}} + \frac{m_b}{2} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \left(\frac{1}{2} f(\tau - \sigma) \sum_{j=1}^2 [\mathbf{r}_{\text{el},j}(\tau) - \mathbf{r}_{\text{el},j}(\sigma)]^2 + g(\tau - \sigma) [\mathbf{r}_{\text{el},1}(\tau) - \mathbf{r}_{\text{el},2}(\sigma) - \mathbf{a}]^2 \right) d\tau d\sigma, \quad (7.15)$$

met S_{free} gegeven door (7.10). De parameter \mathbf{a} is een vrij te kiezen parameter die de gemiddelde afstand tussen de twee elektronen voorstelt. Door $|\mathbf{a}| \rightarrow +\infty$ te kiezen, kan binnen dit model ook de energie van twee vrije polaronen bekomen worden, zodat men eenvoudig kan nagaan of het bipolaron gebonden is of niet. De functies $f(\tau)$ en $g(\tau)$ zijn ook vrij te kiezen, zolang het periodische symmetrische functies op het interval $[0, \hbar\beta]$ zijn. Deze drie objecten zijn onze variationele parameters: we willen \mathbf{a} , $f(\tau)$ en $g(\tau)$ zo kiezen dat de vrije energie uit de Jensen-Feynman ongelijkheid (7.14) geminimaliseerd wordt.

De modelactie (7.15) is per constructie zeer gelijkaardig aan de modelactie (6.65) voor één polaron. Dit betekent dat ook heel veel van het rekenwerk in deze sectie analoog verloopt aan het rekenwerk uit sectie 6.4: we zullen dus veel van de afleidingen niet expliciet opschrijven.

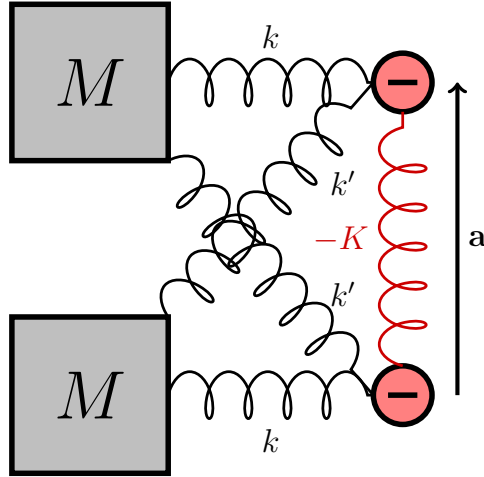
Het helpt om een praktisch voorbeeld van een modelactie in het achterhoofd te houden. Hiervoor komt de modelactie van Verbist et al. [81] goed van pas. In [81] wordt een modelactie voorgesteld waarbij de twee elektronen met elkaar verbonden zijn door een “veer” met veerconstante $-K$, die de Coulomb-afstoting tussen de elektronen modelleert. De elektronen zijn dan met veren verbonden aan twee fononmassas, die uitgeïntegreerd worden. Deze modelactie is een uitbreiding van het model van Feynman voor één polaron en wordt schematisch voorgesteld in figuur 7.1. Na het uitintegreren van de fononmassas komt er de volgende modelactie [81]:

$$S_0[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{m_b}{2} (\dot{\mathbf{r}}_1(\tau)^2 + \dot{\mathbf{r}}_2(\tau)^2) - \frac{K}{2} [\mathbf{r}_1(\tau) - \mathbf{r}_2(\tau) - \mathbf{a}]^2 d\tau \quad (7.16)$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} G_w(\tau - \sigma) \left(\frac{k^2 + k'^2}{4Mw} \sum_{j=1}^2 [\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_j(\sigma)]^2 + \frac{kk'}{Mw} [\mathbf{r}_1(\tau) - \mathbf{r}_2(\sigma) - \mathbf{a}]^2 \right) d\tau d\sigma, \quad (7.17)$$

waarbij de fonon Greense functie $G_w(\tau)$ gegeven is door (6.44), en de frequentie w gedefiniëerd is als:

$$w^2 = \frac{k + k'}{M}. \quad (7.18)$$



Figuur 7.1. Schematische voorstelling van het modelsysteem in [81]. De twee elektronen zijn verbonden met een fictieve fononmassa M , via een veer met veerconstante k . Ze zijn ook met de andere fononmassa verbonden via een veer met een andere veerconstante k' . De Coulomb-afstoting wordt gemodelleerd door een “veer” met veerconstante $-K$ en evenwichtslengte a .

Aangezien de modelactie van Verbist et al. kwadratisch is in de elektroncoördinaten, kan men verwachten dat dit een speciaal geval is van de modelactie (7.15). Door (7.16) te vergelijken met (7.15) zien we dat dit het geval is, met de volgende keuzes voor $f(\tau)$ en $g(\tau)$:

$$f(\tau) = \frac{k^2 + k'^2}{2m_b M w} G_w(\tau), \quad (7.19)$$

$$g(\tau) = \frac{k k'}{m_b M w} G_w(\tau) - \frac{K}{2m_b} \delta(\tau). \quad (7.20)$$

Wanneer de vrije energie geminimaliseerd wordt met de algemene kwadratische modelactie (7.15), zal het resultaat dus sowieso beter zijn dan het model van Verbist et al., al kan het net zoals in hoofdstuk 6 zijn dat het verschil niet zo groot is. De deltafunctie in $g(\tau)$ is numeriek niet goed gedefiniëerd, maar dit probleem wordt automatisch opgelost wanneer we naar de Fourier-Matsubara ruimte overgaan en werken met de profiel functies.

Doorheen [81] worden de resultaten niet meer geschreven in termen van k, k', K , en M , maar in termen van w en de eigenfrequenties v_1, v_2, v_3 van het systeem¹. Deze worden dan ook de nieuwe variationele parameters. De uitdrukkingen voor de eigenfrequenties kunnen teruggevonden worden in [81]. De functies $f(\tau)$ en $g(\tau)$ kunnen nog geschreven worden in termen van deze variationele parameters:

$$f(\tau) = \frac{w^2(v_1^2 - w^2) + (v_2^2 - w^2)(w^2 - v_3^2)}{4w} G_w(\tau) \quad (7.21)$$

$$g(\tau) = \frac{w^2(v_1^2 - w^2) - (v_2^2 - w^2)(w^2 - v_3^2)}{4w} G_w(\tau) - \frac{1}{2}(v_1^2 - v_2^2 - v_3^2)\delta(\tau) \quad (7.22)$$

¹In [81] worden deze eigenfrequenties geschreven als Ω_1, Ω_2 , en Ω_3 .

In deze thesis wordt ervoor gekozen ervoor om de meer algemene kwadratische modelactie (7.15) te gebruiken, in plaats van de modelactie van figuur 7.1. Dit doen we omdat de numerieke oplossing van de resulterende integraalvergelijkingen beter geconditioneerd is dan de numerieke minimalisatie van de grondtoestandsenergie naar de vijf parameters van de modelactie van figuur 7.1. Daarenboven is het voor de modelactie (7.15) iets gemakkelijker om de analytische limieten $\alpha \rightarrow 0$ en $\alpha \rightarrow +\infty$ te onderzoeken.

7.1.2 De profiel functies

Het is voor de analyse van de modelactie S_0 vaak voordeliger om deze in de Fourier-Matsubara ruimte te schrijven. We gebruiken de volgende conventies voor de Fourier-Matsubara reeks:

$$f(\tau) := \sum_{n \in \mathbb{Z}} f_n e^{i\omega_n \tau}, \quad (7.23)$$

$$f_n := \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} f(\tau) e^{-i\omega_n \tau} d\tau. \quad (7.24)$$

Een Fourier-Matsubara reeks (7.23) voor $\mathbf{r}_{\text{el},i}(\tau)$, $f(\tau)$, en $g(\tau)$ invullen in de modelactie (7.15) levert na een rechtstreekse berekening de modelactie in termen van twee profiel functies:

$$S_0 = \frac{m_b}{4} \hbar\beta \sum_n \omega_n^2 A_+(\omega_n) |\mathbf{r}_{\text{el},1,n} + \mathbf{r}_{\text{el},2,n}|^2 + \omega_n^2 A_-(\omega_n) |\mathbf{r}_{\text{el},1,n} - \mathbf{r}_{\text{el},2,n} - \mathbf{a}\delta_{n,0}|^2. \quad (7.25)$$

De profiel functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ zijn hierbij gegeven door de volgende uitdrukkingen:

$$A_+(\omega_n) := 1 + \hbar\beta \frac{f_0 - f_n + g_0 - g_n}{\omega_n^2}, \quad (7.26)$$

$$A_-(\omega_n) := 1 + \hbar\beta \frac{f_0 - f_n + g_0 + g_n}{\omega_n^2}. \quad (7.27)$$

Door de Fourier-Matsubara reeks (7.24) voor f_n en g_n terug in te vullen, en gebruik te maken van onze aanname dat $f(\tau)$ en $g(\tau)$ symmetrische functies zijn, komt er een meer bruikbare definitie voor de twee profiel functies:

$$A_+(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) g(\tau) d\tau, \quad (7.28)$$

$$A_-(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) g(\tau) d\tau. \quad (7.29)$$

De profiel functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ kunnen gebruikt worden als variationele functies, in plaats van $f(\tau)$ en $g(\tau)$, omdat de profiel functies de modelactie uniek bepalen. Al onze resultaten voor de modelactie kunnen geschreven worden in termen van de profiel functies. De functie $A_+(\omega)$ beschrijft het massamiddelpunt van de twee polaronen, terwijl $A_-(\omega)$ de relatieve coördinaat beschrijft.

De profiel functies hebben een aantal eigenschappen. Ten eerste geldt er dat

$$\lim_{\omega \rightarrow +\infty} A_{\pm}(\omega) = 1. \quad (7.30)$$

De limiet $\omega \rightarrow 0$ is verschillend voor de twee functies. $A_+(0)$ is goed gedefinieerd, en kan opgevat worden als de effectieve massa van het bipolaron:

$$A_+(0) = \frac{m_{\text{eff}}}{2m} = 1 + \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} [f(\tau) + g(\tau)]\tau^2 d\tau. \quad (7.31)$$

Maar zolang $g(\tau) \neq 0$ heeft $A_-(\omega)$ een divergentie rond $\omega \approx 0$:

$$A_-(\omega) \approx \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} g(\tau) d\tau. \quad (7.32)$$

Men moet hiervoor opletten, zowel voor numerieke berekeningen als voor de verdere analytische berekeningen. In de praktijk zal $A_+(0)$ altijd wegvallen uit onze uitdrukkingen voor de variationale energie, maar moet $A_-(0)$ overal afgezonderd en apart behandeld worden.

Merk ook nog op dat in het geval van twee ontkoppelde polaronen $g(\tau) = 0$ is, zodat:

$$A_+(\omega) = A_-(\omega) \quad (\text{vrije polaronen}). \quad (7.33)$$

In dat geval zal $A_-(\omega)$ geen divergentie meer hebben voor $\omega \rightarrow 0$. De resultaten van één polaron uit hoofdstuk 6 volgen uit de limiet $A_+(\omega) = A_-(\omega)$. Merk tenslotte nog op dat de modelactie van Verbist et al. [81] volgt uit de volgende twee profiel functies:

$$A_+(\omega) = \frac{\omega^2 + \mathbf{v}_1^2}{\omega^2 + \mathbf{w}^2}, \quad (7.34)$$

$$A_-(\omega) = \frac{(\omega^2 + \mathbf{v}_2^2)(\omega^2 + \mathbf{v}_3^2)}{\omega^2(\omega^2 + \mathbf{w}^2)}. \quad (7.35)$$

Uit deze uitdrukkingen is het ook duidelijk dat $A_+(0)$ goed gedefinieerd is, terwijl $A_-(\omega)$ als $1/\omega^2$ divergeert.

7.1.3 Verwachtingswaarden in het modelsysteem

Net zoals in het probleem voor één polaron is het belangrijk dat we verwachtingswaarden in het modelsysteem kunnen uitrekenen. In dit geval kunnen alle verwachtingswaarden die voor ons belangrijk zijn gevonden worden uit de volgende algemene verwachtingswaarde, die berekend wordt in appendix C:

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left(i \int_0^{\hbar\beta} (\mathbf{F}_1(\tau) \cdot \mathbf{r}_{\text{el},1}(\tau) + \mathbf{F}_2(\tau) \cdot \mathbf{r}_{\text{el},2}(\tau)) d\tau \right) \right\rangle_0 = \exp \left(\frac{i}{2} \mathbf{a} \cdot \int_0^{\hbar\beta} [\mathbf{F}_1(\tau) - \mathbf{F}_2(\tau)] d\tau \right) \times \\ & \times \exp \left(\frac{\hbar}{4m} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \left(\begin{array}{c} \mathfrak{D}_{11}(\tau - \sigma) [\mathbf{F}_1(\tau) \cdot \mathbf{F}_1(\sigma) + \mathbf{F}_2(\tau) \cdot \mathbf{F}_2(\sigma)] \\ + 2\mathfrak{D}_{12}(\tau - \sigma) \mathbf{F}_1(\tau) \cdot \mathbf{F}_2(\sigma) \end{array} \right) d\tau d\sigma \right). \end{aligned} \quad (7.36)$$

Deze vergelijking geldt alleen als de totale gemiddelde kracht op het modelsysteem 0 is:

$$\int_0^{\hbar\beta} [\mathbf{F}_1(\tau) + \mathbf{F}_2(\tau)] d\tau = \mathbf{0}. \quad (7.37)$$

De functies $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ kunnen gevonden worden uit de profiel functies via de volgende uitdrukkingen:

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)}, \quad (7.38)$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\cos^2\left(\frac{\omega_n\tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)} + \frac{1}{\hbar^2\beta^2 g_0}. \quad (7.39)$$

De functies zijn zo gekozen dat $\mathfrak{D}_{11}(0) = 0$. De laatste term in $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ is de helft van de $n = 0$ term in de laatste som. g_0 , de $n = 0$ -coëfficiënt in de Fourier-Matsubara reeks van $g(\tau)$, kan inderdaad gevonden worden als:

$$g_0 = \frac{1}{2\hbar\beta} \lim_{\omega \rightarrow 0} \omega^2 A_-(\omega). \quad (7.40)$$

Dus, gegeven de functies $A_+(\omega_n)$ en $A_-(\omega_n)$ kunnen $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ volledig berekend worden. De parameter g_0 bepaalt in principe mee de verwachtingswaarden en de vrije energie van het modelsysteem, en kan dus ook beschouwd worden als een variationele parameter. In de limiet $T \rightarrow 0$ valt de afhankelijkheid van g_0 echter weg, en kan de grondtoestandsenergie geminimaliseerd worden naar enkel de functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$.

In de praktijk hebben we enkel de volgende vier verwachtingswaardes nodig [81], die eenvoudig te vinden zijn uit de algemene verwachtingswaarde (7.36).

$$\left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_1(\tau)-\mathbf{r}_1(\sigma)]} \right\rangle_0 = e^{-\frac{\hbar k^2}{2m} \mathfrak{D}_{11}(\tau-\sigma)}, \quad \left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_2(\tau)-\mathbf{r}_2(\sigma)]} \right\rangle_0 = e^{-\frac{\hbar k^2}{2m} \mathfrak{D}_{11}(\tau-\sigma)}, \quad (7.41)$$

$$\left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_1(\tau)-\mathbf{r}_2(\sigma)]} \right\rangle_0 = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m} \mathfrak{D}_{12}(\tau-\sigma)}, \quad \left\langle e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}_2(\tau)-\mathbf{r}_1(\sigma)]} \right\rangle_0 = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} e^{-\frac{\hbar k^2}{2m} \mathfrak{D}_{12}(\tau-\sigma)}. \quad (7.42)$$

Merk op dat als de profiel functies (7.34)-(7.35) ingevuld worden in (7.38)-(7.39), de uitdrukkingen uit Verbist et al. volgen [81]. Al de verwachtingswaarden die in dit hoofdstuk voorkomen kunnen uitgedrukt worden in termen van $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$, zonder te specificeren welke vorm gekozen wordt. De keuze van de modelactie (7.15) of (7.16) moet dan pas gemaakt worden wanneer de vrije energie berekend wordt.

Om de Jensen-Feynman ongelijkheid (7.14) praktisch te kunnen toepassen, zijn er nog twee grootheden nodig: de vrije energie F_0 van het modelsysteem, en de verwachtingswaarde van de modelactie. De vrije energie werd al berekend in appendix C. Als het nulpunt van de vrije energie gelegd wordt op de vrije energie van twee elektronen, dan komt er:

$$F_0 - 2F_{\text{free}} = \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} [\ln(A_+(\omega_n)) + \ln(A_-(\omega_n))] + \frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m g_0}{\pi \hbar \beta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (7.43)$$

De laatste term is bijzonder. Het lijkt dat deze term in de limiet van vrije polaronen ($g_0 \rightarrow 0$) divergeert. In de praktijk is er echter een natuurlijke cutoff voor g_0 , die ervoor zorgt dat deze term naar 0 gaat voor $g_0 \rightarrow 0$. Voor de wiskundige details van deze term verwijzen we naar appendix C. Voor de resultaten van deze thesis werken we steeds in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$, en in deze limiet is de laatste term altijd nul, zodat deze subtiliteit wegvalt.

De verwachtingswaarde van de modelactie kan berekend worden uit vergelijkingen (7.15), (7.41)-(7.42), en (7.38)-(7.39). De berekening is rechtstreeks en analoog aan de berekening uit sectie 6.4.2.4 voor één polaron. Het resultaat is:

$$\frac{1}{\hbar\beta}\langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0 = \frac{3}{\beta} \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{A_+(\omega_n)} \right) + \sum_{n=1}^{+\infty} \left(1 - \frac{1}{A_-(\omega_n)} \right) \right]. \quad (7.44)$$

Invullen van (7.43) en (7.44) in de Jensen-Feynman ongelijkheid (7.14) levert:

$$\begin{aligned} F - 2F_{\text{free}} \leq & \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left[\ln(A_+(\omega_n)) + \frac{1}{A_+(\omega_n)} - 1 + \ln(A_-(\omega_n)) + \frac{1}{A_-(\omega_n)} - 1 \right] \\ & + \frac{3}{2\beta} + \frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{mg_0}{\pi\hbar\beta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - \frac{1}{\beta} \langle O_C \rangle_0 - \frac{1}{\beta} \langle O_0 \rangle_0 - \frac{1}{2\beta} \langle \tilde{O}_n \rangle_0. \end{aligned} \quad (7.45)$$

Bij temperatuur 0 wordt dit een variationeel principe voor de grondtoestandsenergie:

$$\begin{aligned} E_0 \leq & \frac{3\hbar}{2\pi} \int_0^{+\infty} \left[\ln(A_+(\omega)) + \frac{1}{A_+(\omega)} - 1 + \ln(A_-(\omega)) + \frac{1}{A_-(\omega)} - 1 \right] d\omega \\ & - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{1}{\beta} \langle O_C \rangle_0 - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{1}{\beta} \langle O_0 \rangle_0 - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{1}{2\beta} \langle \tilde{O}_n \rangle_0. \end{aligned} \quad (7.46)$$

Net als in hoofdstuk 6 zijn er nu twee keuzes om verder te gaan. Ofwel worden de profielfuncties geparametriseerd in termen van een aantal variationele parameters, en wordt uitdrukking (7.46) numeriek geminimaliseerd naar deze parameters. Dit is wat Verbist et al. doen [81], met de profielfuncties (7.34)-(7.35). In deze thesis zullen we de algemene functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ behouden, en met een functionaalafgeleide de grondtoestandsenergie (7.46) minimaliseren.

7.1.4 Minimalisatie van de energiefunctiaal

De vrije energie (7.45) kan geschreven worden als een “kinetische” term die rechtstreeks van de profielfuncties $A_+(\omega_n)$ en $A_-(\omega_n)$ afhangt, en een “interactie”-energie die enkel van de profielfuncties afhangt via $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$:

$$\begin{aligned} F - 2F_{\text{free}} \leq & \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left[\ln(A_+(\omega_n)) + \frac{1}{A_+(\omega_n)} - 1 + \ln(A_-(\omega_n)) + \frac{1}{A_-(\omega_n)} - 1 \right] \\ & + \frac{3}{2\beta} + \frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{mg_0}{\pi\hbar\beta^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) - F_{\text{int}}[\mathfrak{D}_{11}(\tau), \mathfrak{D}_{12}(\tau)]. \end{aligned} \quad (7.47)$$

Om de vrije energie te minimaliseren, kan elk van de coëfficiënten $A_+(\omega_n)$ en $A_-(\omega_n)$ afzonderlijk gevarieerd worden. Daarnaast kan ook g_0 nog afzonderlijk gevarieerd worden. We krijgen dus de voorwaarden:

$$\frac{\partial F}{\partial A_+(\omega_n)} = 0, \quad (7.48)$$

$$\frac{\partial F}{\partial A_-(\omega_n)} = 0, \quad (7.49)$$

$$\frac{\partial F}{\partial g_0} = 0. \quad (7.50)$$

De afgeleiden van de extra term F_{int} kunnen berekend worden via de kettingregel, en via uitdrukkingen (7.38)-(7.39). De voorwaardes die zo bekomen worden kunnen gemakkelijk opgelost worden naar $A_{\pm}(\omega_n)$ en g_0 . Er komt:

$$A_+(\omega) = 1 + \frac{4}{3\hbar\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \left[\frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{11}(\tau)} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) d\tau + \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{12}(\tau)} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) \right] d\tau, \quad (7.51)$$

$$A_-(\omega) = 1 + \frac{4}{3\hbar\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \left[\frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{11}(\tau)} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) d\tau + \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{12}(\tau)} \cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) \right] d\tau, \quad (7.52)$$

$$g_0 = \frac{2}{3\hbar\beta} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{12}(\tau)} d\tau. \quad (7.53)$$

De derde vergelijking is equivalent met het nemen van de limiet

$$g_0 = \frac{1}{2\hbar\beta} \lim_{\omega \rightarrow 0} \omega^2 A_-(\omega), \quad (7.54)$$

in de tweede vergelijking. Dit is de oorspronkelijke definitie voor g_0 : de vergelijking voor g_0 is dus overbodig. Door te vergelijken met uitdrukkingen (7.28)-(7.29) volgt dat de variationele vergelijkingen ook kunnen geschreven worden als:

$$f(\tau) = \frac{1}{3\hbar} \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{11}(\tau)}, \quad (7.55)$$

$$g(\tau) = \frac{1}{3\hbar} \frac{\delta F_{\text{int}}}{\delta \mathfrak{D}_{12}(\tau)}. \quad (7.56)$$

Meestal zijn dit gekende functies in $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$, net zoals in hoofdstuk 6. In de volgende sectie zullen uitdrukkingen voor $f(\tau)$ en $g(\tau)$ afgeleid worden.

Vergelijkingen (7.55)-(7.56) geven uitdrukkingen voor $f(\tau)$ en $g(\tau)$. Samen met deze gegeven uitdrukkingen vormen (7.28)-(7.29) en (7.38)-(7.39) een stelsel van vergelijkingen dat zelfconsistent opgelost moet worden. Omdat we in deze thesis geïnteresseerd zijn in de grondtoestandsenergie E_0 , volstaat het om deze vergelijkingen op te lossen in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$. In dat geval komt er het volgende stelsel van gekoppelde integraalvergelijkingen:

$$A_+(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{+\infty} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{+\infty} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) g(\tau) d\tau, \quad (7.57)$$

$$A_-(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{+\infty} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{+\infty} \cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) g(\tau) d\tau, \quad (7.58)$$

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_+(\omega)} d\omega + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_-(\omega)} d\omega, \quad (7.59)$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_+(\omega)} d\omega + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_-(\omega)} d\omega. \quad (7.60)$$

Deze integraalvergelijkingen kunnen opgelost worden via iteratie op een volledig analoge manier als in hoofdstuk 6. Men kan beginnen met een initiële gok voor $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$, die dan allebei ingevuld worden in (7.59)-(7.60) vergelijking om $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ te vinden. Die kunnen terug ingevuld worden in (7.57)-(7.58) om betere uitdrukkingen voor $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ te vinden, enzovoort. De begingok voor $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ wordt gevonden

uit de analytische oplossing van de integraalvergelijkingen in de limieten $\alpha, U \rightarrow 0$ en $\alpha, U \rightarrow +\infty$.

In principe komt de gemiddelde afstand $|\mathbf{a}|$ tussen de elektronen ook nog in deze vergelijkingen voor, en moet de grondtoestandsenergie ook nog geminimaliseerd worden naar deze parameter. In de praktijk blijkt echter dat enkel $|\mathbf{a}| = 0$ en $|\mathbf{a}| \rightarrow +\infty$ lokale minima van de energiefunctieaal voorstellen: dit bespreken we verder in de volgende sectie. Het volstaat dus om vergelijkingen (7.57)-(7.60) twee keer op te lossen, één keer voor $\mathbf{a} = \mathbf{0}$, en één keer voor $|\mathbf{a}| \rightarrow +\infty$: daarna kiezen we gewoon de laagste energie van de twee.

Zodra de profielfuncties en de parameter \mathbf{a} gekend zijn, kunnen we een aantal fysische grootheden berekenen in termen van deze profielfuncties. De effectieve massa van het bipolaron is bijvoorbeeld gegeven door:

$$\frac{m_{\text{eff}}}{m_b} = 2A_+(0). \quad (7.61)$$

De gemiddelde afstand tussen de twee elektronen is gelijk aan:

$$\langle \mathbf{r}_1(\tau) - \mathbf{r}_2(\tau) \rangle_0 = \mathbf{a}, \quad (7.62)$$

en de gemiddelde kwadratische afstand tussen de twee elektronen is gelijk aan [81]:

$$r_{12}^2 := \langle [\mathbf{r}_1(\tau) - \mathbf{r}_2(\tau)]^2 \rangle_0 = a^2 + \frac{\hbar}{2m} 6\mathfrak{D}_{12}(0). \quad (7.63)$$

7.2 Toepassing op het anharmonisch bipolaron

De grondtoestandsenergie van het bipolaron kan berekend worden op basis van de Jensen-Feynman variationele ongelijkheid (7.45). Hierin staan nog drie onbekende termen, die respectievelijk het effect van de Coulomb interactie, de Fröhlich interactie, en de 1-elektron-2-fonon interactie voorstellen:

$$\langle O_C \rangle_0 := \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{q}}^{(C)} (\langle \rho_{\mathbf{q}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{q}}(\tau) \rangle_0 - 2) d\tau, \quad (7.64)$$

$$\langle O_0 \rangle_0 := \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} |V_{\mathbf{q}}^{(F)}|^2 \langle \rho_{\mathbf{q}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{q}}(\sigma) \rangle_0 G_{\omega_0}(\tau - \sigma) d\tau d\sigma, \quad (7.65)$$

$$\langle \tilde{O}_2 \rangle_0 := \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} |V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)}|^2 \langle \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}^*(\sigma) \rangle_0 G_{\omega_0}(\tau - \sigma)^2 d\tau d\sigma, \quad (7.66)$$

In elk van deze drie termen komt de volgende verwachtingswaarde voor:

$$\langle \rho_{\mathbf{q}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{q}}(\sigma) \rangle_0 = 2e^{-\frac{\hbar}{2m} q^2 \mathfrak{D}_{11}(\tau - \sigma)} + 2 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}) e^{-\frac{\hbar}{2m} q^2 \mathfrak{D}_{12}(\tau - \sigma)}. \quad (7.67)$$

Met deze verwachtingswaarde kunnen uitdrukkingen (7.64)-(7.66) verder uitgerekend worden. De uitwerking is gelijkaardig aan de berekening van uitdrukkingen (6.138) en (6.139).

Het resultaat is:

$$\frac{1}{\hbar\beta\omega_0}\langle O_C \rangle_0 = U \sqrt{\frac{2}{\pi\omega_0\mathfrak{D}_{12}(0)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(0)}}\right), \quad (7.68)$$

$$\frac{1}{\hbar\beta\omega_0}\langle O_0 \rangle_0 = \frac{2\alpha\omega_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{11}(\tau)}} + \frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}}\right) \right] G_{\omega_0}(\tau) d\tau, \quad (7.69)$$

$$\frac{1}{\hbar\beta\omega_0}\langle \tilde{O}_2 \rangle_0 = \frac{8\alpha T_1^2\omega_0}{15\sqrt{\pi}\tilde{V}_0} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{11}(\tau)}} + \frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}}\right) \right] G_{\omega_0}(\tau)^2 d\tau. \quad (7.70)$$

Hierbij werd gebruikt dat $\mathfrak{D}_{11}(0) = 0$, en werd de functie $\chi(x)$ gedefiniëerd als:

$$\chi(x) := \frac{\sqrt{\pi}}{2x} \text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \frac{\sin(2qx)}{2qx} e^{-q^2} dq. \quad (7.71)$$

De limieten $a \rightarrow 0$ en $a \rightarrow +\infty$ zijn belangrijk voor deze functie:

$$\chi(0) = 1, \quad (7.72)$$

$$\chi(+\infty) = 0, \quad (7.73)$$

Met de drie uitdrukkingen (7.68)-(7.70) kan een uitdrukking voor de vrije interactie-energie F_{int} opgeschreven worden:

$$\begin{aligned} & \frac{F_{\text{int}}[\mathfrak{D}_{11}(\tau), \mathfrak{D}_{12}(\tau)]}{\hbar\omega_0} \\ &= \frac{2\alpha\omega_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \left[\frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{11}(\tau)}} + \frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}}\right) \right] \left[G_{\omega_0}(\tau) + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} G_{\omega_0}(\tau)^2 \right] d\tau \\ & - U \sqrt{\frac{2}{\pi\omega_0\mathfrak{D}_{12}(0)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(0)}}\right), \end{aligned} \quad (7.74)$$

en door de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ te nemen, volgt een uitdrukking voor de grondtoestandsenergie van het bipolaron:

$$\begin{aligned} \frac{E_0}{\hbar\omega_0} &\leq \frac{3}{2\pi\omega_0} \int_0^{+\infty} \left[\ln(A_+(\omega)) + \frac{1}{A_+(\omega)} - 1 + \ln(A_-(\omega)) + \frac{1}{A_-(\omega)} - 1 \right] d\omega \\ & - \frac{2\alpha\omega_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{11}(\tau)}} + \frac{1}{\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(\tau)}}\right) \right) \left[e^{-\omega_0\tau} + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} e^{-2\omega_0\tau} \right] d\tau \\ & + U \sqrt{\frac{2}{\pi\omega_0\mathfrak{D}_{12}(0)}} \chi\left(\frac{a/a_p}{2\sqrt{\omega_0\mathfrak{D}_{12}(0)}}\right). \end{aligned} \quad (7.75)$$

In deze uitdrukking komen de variationele functies $A_+(\omega)$, $A_-(\omega)$, $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$, en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ voor. Deze zijn de oplossingen van de variationele integraalvergelijkingen (7.57)-(7.60). Om een praktische vorm voor de integraalvergelijkingen te vinden, kunnen de variationele functies $f(\tau)$ en $g(\tau)$ berekend worden met vergelijkingen (7.55)-(7.56). Met uitdrukking (7.74) voor de vrije interactie-energie kunnen deze functies rechtstreeks berekend worden

met een functionaalafgeleide:

$$f(\tau) = \frac{\alpha\omega_0^3}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{[\omega_0 \mathfrak{D}_{11}(\tau)]^{\frac{3}{2}}} \left(G_{\omega_0}(\tau) + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} G_{\omega_0}(\tau)^2 \right), \quad (7.76)$$

$$g(\tau) = \frac{\alpha\omega_0^3}{3\sqrt{\pi}} \frac{\exp\left(-\frac{a/a_p^2}{4\omega_0 \mathfrak{D}_{12}(\tau)}\right)}{[\omega_0 \mathfrak{D}_{12}(\tau)]^{\frac{3}{2}}} \left(G_{\omega_0}(\tau) + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} G_{\omega_0}(\tau)^2 - \frac{U}{\sqrt{2}\alpha} \delta(\omega_0\tau) \right). \quad (7.77)$$

Merk op dat deze uitdrukkingen een gelijkaardige vorm hebben als de variationele functies in het model van Verbist et al., uitdrukkingen (7.19)-(7.20). Zolang de parameter w zo kan gekozen worden dat deze de twee functies $f(\tau)$ en $g(\tau)$ qua vorm goed kan benaderen, zal het variationele model van Verbist een accuraat resultaat geven.

Door uitdrukkingen voor $f(\tau)$ en $g(\tau)$ in te vullen in de integraalvergelijkingen (7.57)-(7.60) voor het geval $T = 0$, volgen er vier gekoppelde integraalvergelijkingen:

$$A_+(\omega) = 1 + \frac{4\alpha\omega_0^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}\omega^2} \int_0^{+\infty} \left[\frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\mathfrak{D}_{11}(\tau)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) e^{-\frac{a^2/a_p^2}{4\omega_0 \mathfrak{D}_{12}(\tau)}}}{\mathfrak{D}_{12}(\tau)^{\frac{3}{2}}} \right] \left(e^{-\omega_0\tau} + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} e^{-2\omega_0\tau} \right) d\tau, \quad (7.78)$$

$$A_-(\omega) = 1 + \frac{4\alpha\omega_0^{\frac{3}{2}}}{3\sqrt{\pi}\omega^2} \int_0^{+\infty} \left[\frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\mathfrak{D}_{11}(\tau)^{\frac{3}{2}}} + \frac{\cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) e^{-\frac{a^2/a_p^2}{4\omega_0 \mathfrak{D}_{12}(\tau)}}}{\mathfrak{D}_{12}(\tau)^{\frac{3}{2}}} \right] \left(e^{-\omega_0\tau} + \frac{2T_1^2}{15\tilde{V}_0} e^{-2\omega_0\tau} \right) d\tau \\ - \frac{2\sqrt{2}U\omega_0^{\frac{1}{2}}}{3\sqrt{\pi}\omega^2} \frac{e^{-\frac{a^2/a_p^2}{4\omega_0 \mathfrak{D}_{12}(0)}}}{\mathfrak{D}_{12}(0)}, \quad (7.79)$$

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_+(\omega)} d\omega + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_-(\omega)} d\omega, \quad (7.80)$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_+(\omega)} d\omega + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A_-(\omega)} d\omega. \quad (7.81)$$

Deze variationele vergelijkingen kunnen iteratief opgelost worden, met hetzelfde iteratieschema als in hoofdstuk 6.4.3.3. Er komt echter wel nog een nieuwe subtiliteit naar boven, en dat is de variationele parameter a . Om aan te tonen dat enkel $a = 0$ en $a \rightarrow +\infty$ de grondtoestandsenergie minimaliseren, wordt er ook numeriek geminimaliseerd naar a . Dit is mogelijk door een extra stap toe te voegen in ons iteratief oplossingschema:

1. Kies een begingok voor $A_+(\omega)$, $A_-(\omega)$, en a/a_p .
2. Bereken $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ met behulp van de gegeven functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$, via vergelijkingen (7.80)-(7.81).
3. Minimaliseer de grondtoestandsenergie (7.75) naar a , voor vaste functies $A_+(\omega)$, $A_-(\omega)$, $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$, en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$. Kies als nieuwe a de waarde die de grondtoestandsenergie minimaliseert. Sla de minimale grondtoestandsenergie die hierdoor bereikt wordt op.
4. Bereken $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ met de gegeven functies $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$.
5. Herhaal stappen 2-4 totdat de grondtoestandsenergie uit stap 3 geconvergeerd is.

Voor alle resultaten in deze thesis werd de minimalisatie naar a numeriek uitgevoerd. Uit de resultaten is gebleken dat enkel $a = 0$ en $a \rightarrow +\infty$ de grondtoestandsenergie minimaliseren. In de limiet $a \rightarrow +\infty$ ontkoppelen de integraalvergelijkingen (7.78)-(7.81) twee aan twee, en reduceren deze zich tot de integraalvergelijkingen (6.144)-(6.145) voor één polaron. De grondtoestandsenergie (7.75) wordt dan twee keer de grondtoestandsenergie van één polaron, vergelijking (6.141). Daarom kunnen de resultaten van dit hoofdstuk volledig gerepliceerd worden door in alle uitdrukkingen $a = 0$ te stellen, wat de vergelijkingen enigszins vereenvoudigt.

7.3 Analytische limieten

Om de integraalvergelijkingen (7.78)-(7.81) te kunnen oplossen, is een eerste gok voor de profiel functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ nodig. De energiefunctieaal (7.75) heeft meerdere lokale minima [81], afhankelijk van de waarden van U , α , T_1 , en \tilde{V}_0 . De startgok zal bepalen in welk lokaal minimum de iteratie zal eindigen: het is dus belangrijk dat deze startgok dicht bij het gewenste lokale minimum gekozen wordt. In de limieten $\alpha \rightarrow 0$ en $\alpha \rightarrow +\infty$ kunnen de integraalvergelijkingen (7.78)-(7.81) exact opgelost worden, dus kan als startgok één van deze twee exacte limieten gekozen worden.

7.3.1 Zwakke koppeling

In de limiet van zwakke koppeling $\alpha \ll 1$ kan verondersteld worden dat $g(\tau)$ klein is, zodat de twee profiel functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ ongeveer aan elkaar gelijk zijn. Daarnaast moet $A_-(\omega)$ een divergentie van de vorm $1/\omega^2$ bevatten. Daarom stellen we de volgende vorm voor de profiel functies voor:

$$A_+(\omega) \approx A(\omega) + O(u), \quad (7.82)$$

$$A_-(\omega) \approx A(\omega) + A(0) \frac{u^2}{\omega^2} + O(u), \quad (7.83)$$

waarbij $A(\omega)$ de profiel functie voor één polaron is; in de zwakke koppelingslimiet is deze gegeven door (6.146). u is een nog nader te bepalen frequentie die klein verondersteld wordt. Daarnaast wordt nog verondersteld dat de verwaarloosde termen $O(u)$ nergens divergeren. Met deze profiel functies kunnen de \mathfrak{D} -functies berekend worden, tot op laagste orde in u . Via vergelijkingen (7.80)-(7.81) komt er:

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = \frac{4}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right)}{\omega^2 A(\omega)} d\omega + O(u) = \mathfrak{D}(\tau) + O(u), \quad (7.84)$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega^2 A(\omega) + u^2 A(0)} + O(u) = \frac{1}{uA(0)} + O(u), \quad (7.85)$$

waarbij $\mathfrak{D}(\tau)$ de pseudotijd van één polaron voorstelt. Deze uitdrukkingen voor $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ kunnen terug ingevuld worden in vergelijkingen (7.78)-(7.79) om de profiel functies te berekenen. Als $A(\omega)$ en $\mathfrak{D}(\tau)$ voldoen aan de integraalvergelijkingen (6.144)-(6.145)

voor één polaron, dan leidt een rechtstreekse berekening tot:

$$A_+(\omega) \approx A(\omega) + O(u), \quad (7.86)$$

$$A_-(\omega) \approx A(\omega) + \frac{A(0)}{\omega^2} \sqrt{\omega_0} u^{\frac{3}{2}} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \left[\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right) - U \right] + O(u). \quad (7.87)$$

Dit komt overeen met de originele gok (7.82)-(7.83) als u voldoet aan:

$$u^2 = \sqrt{\omega_0} u^{\frac{3}{2}} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}} \left[\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right) - U \right]. \quad (7.88)$$

Dit is de zelfconsistente vergelijking voor u . Er werd expliciet aangenomen dat $u \geq 0$ om alle integralen te laten convergeren. Echter, er volgt ook dat het rechterlid negatief wordt wanneer $U > \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right)$. In dat geval is er enkel de oplossing $u = 0$, dus:

$$\begin{cases} u = \omega_0 \frac{8}{9\pi} \left[\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right) - U \right]^2 & \text{als } U < \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right), \\ u = 0 & \text{als } U \geq \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right). \end{cases} \quad (7.89)$$

Er geldt dus dat $u \lesssim \alpha^2$, wat consistent is met de aanname van zwakke koppeling. Het is echter ook mogelijk om u klein te houden door $U \approx \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right)$ te kiezen, ongeacht de grootte van α .

Door de profiel functies (7.82)-(7.83), de pseudotijden (7.84)-(7.85), en de uitdrukking (7.89) voor u in te vullen in (7.75), kan de grondtoestandsenergie van het bipolaron berekend worden tot op laagste orde in u :

$$E_0^{(\text{bip})} \leq \begin{cases} 2E_0^{(1)} - \hbar\omega_0 \frac{2}{3\pi} \left[\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right) - U \right]^2 \left(\frac{1}{A(0)} + 2\sqrt{A(0)} - 2 \right) & \text{als } U \leq \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right) \\ 2E_0^{(1)} & \text{als } U \geq \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right) \end{cases} \quad (7.90)$$

Hierbij is $E_0^{(1)}$ de energie van één vrij polaron, berekend met de methode van hoofdstuk 6. Bij zwakke koppeling is deze energie gegeven door uitdrukking (6.148).

Er volgt dat er bipolaronen kunnen vormen wanneer:

$$U \leq \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \right), \quad (7.91)$$

aangezien dan de energie van het bipolaron lager is dan de energie van twee vrije polaronen. Hoewel deze conclusie werd gepresenteerd als een resultaat bij zwakke koppeling, geldt het resultaat voor willekeurige waarden van α , aangezien u volgens (7.89) nog steeds klein blijft wanneer α en T_1 dicht bij de kritische waarde van U gekozen worden. Wanneer U groter dan deze kritische waarde wordt is bipolaronvorming niet energetisch voordelig, gelijkaardig als bij de resultaten van Verbist et al. [81].

De bipolaron-oplossing die met dit energiminimum overeenkomt, is sterk gedelokaliseerd. De gemiddelde afstand tussen de polaronen is $a = 0$, maar de gemiddelde kwadratische

afstand gegeven door (7.63) is zeer groot, aangezien u klein is:

$$r_{12}^2 = 6 \frac{\hbar}{2m_b \omega_0} \frac{1}{uA(0)} + O(u). \quad (7.92)$$

De twee polaronen vormen wel een gebonden toestand, maar de golffunctie van het paar is groot vergeleken met de roosterparameter.

7.3.2 Sterke koppeling

In de vorige sectie werd op basis van de aanname (7.82)-(7.83) aangetoond dat er altijd bipolaronvorming mogelijk is wanneer $U \leq \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)$. In de limiet van sterke koppeling is er echter nog een andere oplossing van de integraalvergelijkingen mogelijk, die een lagere energie heeft dan (7.90). We veronderstellen in deze sectie overal dat $a = 0$.

Het idee is dat we de volgende gok voor $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ voorstellen, geïnspireerd door de pseudotijden in de modelactie van Verbist et al. [81]:

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) \approx \frac{1}{2} \frac{1 - e^{-v_1 \omega_0 \tau}}{v_1 \omega_0} + \frac{1}{2} \frac{1 - e^{-v_2 \omega_0 \tau}}{v_2 \omega_0} + O\left(\frac{1}{v_1^2}, \frac{1}{v_2^2}\right), \quad (7.93)$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) \approx \frac{1}{2} \frac{1 - e^{-v_1 \omega_0 \tau}}{v_1 \omega_0} + \frac{1}{2} \frac{1 + e^{-v_2 \omega_0 \tau}}{v_2 \omega_0} + O\left(\frac{1}{v_1^2}, \frac{1}{v_2^2}\right). \quad (7.94)$$

Hierbij zijn v_1 en v_2 nog te bepalen parameters die groot verondersteld worden. Net zoals bij de zwakke koppeling limiet worden de integraalvergelijkingen (7.78)-(7.81) één keer geïtereerd om zelfconsistente vergelijkingen voor v_1 en v_2 te vinden. Vergelijkingen (7.78)-(7.79) leveren de volgende profiel functies:

$$A_+(\omega) \approx 1 + \frac{4\alpha}{3\sqrt{\pi}} v^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\frac{\omega^2}{\omega_0^2} + 1} + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \frac{1}{\frac{\omega^2}{\omega_0^2} + 4} \right) + O\left(\frac{\alpha}{v^{\frac{3}{2}}}\right), \quad (7.95)$$

$$A_-(\omega) \approx 1 + \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \left[\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right) v^{\frac{3}{2}} - \frac{U}{\sqrt{2}} v^{\frac{3}{2}} \right] + O(\alpha\sqrt{v}), \quad (7.96)$$

waarbij de parameter v het harmonisch gemiddelde van v_1 en v_2 is:

$$\frac{1}{v} := \frac{1}{2} \left(\frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2} \right). \quad (7.97)$$

Opnieuw kunnen nu de pseudotijden $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ berekend worden met vergelijkingen (7.80)-(7.81). Het helpt om in deze integralen alle breuken te splitsen in partiëlebreuken, waarbij de coëfficiënten van de breuken worden berekend tot op hoogste orde in α . Uiteindelijk komt er opnieuw de vorm (7.93)-(7.94), inclusief de juiste orde van benadering, maar dan met de volgende vorm voor v_1 en v_2 :

$$\begin{cases} \frac{4\alpha v^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right) & = v_1^2, \\ \frac{4\alpha v^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right) - \frac{2\sqrt{2}U v^{3/2}}{3\sqrt{\pi}} & = v_2^2. \end{cases} \quad (7.98)$$

De oplossingen van dit stelsel leveren de mogelijke lokale minima van de bipolaronenergie op. Merk op dat v_1 , v_2 en v nog aan elkaar gerelateerd zijn via (7.97). Dit stelsel kan

nog vereenvoudigd worden door als onafhankelijke variabelen w en x in te voeren, die als volgt gedefiniëerd zijn:

$$v_1 := \frac{4\alpha^2}{9\pi} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^2 w \frac{x}{2-x}, \quad (7.99)$$

$$v_2 := \frac{4\alpha^2}{9\pi} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^2 w, \quad (7.100)$$

$$v := \frac{4\alpha^2}{9\pi} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^2 wx. \quad (7.101)$$

We voeren ook nog de volgende dimensieloze grootheid in:

$$\zeta := \frac{U}{\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)}. \quad (7.102)$$

Merk op dat $\zeta > 1 / \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)$ vanwege de fysische voorwaarde (7.8). In termen van deze grootheden kan, na wat rechtstreeks rekenwerk, het stelsel herschreven worden als twee ontkoppelde vergelijkingen:

$$w = 4 \frac{(2-x)^4}{x}, \quad (7.103)$$

$$x\zeta^2 = 16(x-1)^2. \quad (7.104)$$

Vergelijking (7.104) heeft twee oplossingen, namelijk:

$$x_{\pm} = 1 + \frac{\zeta^2 \pm \zeta \sqrt{\zeta^2 + 64}}{32}. \quad (7.105)$$

Er zijn dus twee lokale minima in de energiefunctionaal. Voor elk van deze lokale minima kan de profiel functie berekend worden door de oplossing (7.105) in te vullen in (7.103), beide in te vullen in (7.99)-(7.101) om v_1 , v_2 en v te berekenen, en deze uiteindelijk in te vullen in (7.95)-(7.96). Deze profiel functies kunnen dan gebruikt worden als startgok voor onze numerieke methode.

Met deze profiel functies, en de \mathfrak{D} -functies (7.93)-(7.94), kan ook de energie berekend via vergelijking (7.75). Dit levert uiteindelijk de volgende energie, uitgedrukt in termen van x_{\pm} :

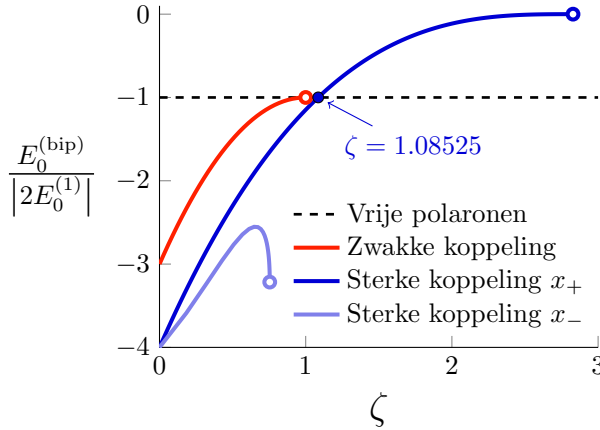
$$E_0^{(\text{bip})} \leq - \left| 2E_0^{(1)} \right| \left[8(2-x_{\pm})^2 \left(1 - \frac{\zeta}{2\sqrt{x_{\pm}}}\right) - 2(2-x_{\pm})^3 \left(1 + \sqrt{1 - \frac{\zeta}{x_{\pm}^{\frac{3}{2}}}}\right) \right], \quad (7.106)$$

waarbij:

$$E_0^{(1)} = -\frac{\alpha^2}{3\pi} \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)^2 - O(1) \quad (7.107)$$

de energie van één polaron in de sterke koppeling limiet is, uitdrukking (6.149). Aangezien de energie van het bipolaron negatief is, is er in de sterke koppeling limiet bipolaronvorming mogelijk wanneer de factor tussen vierkante haakjes groter dan 1 is.

Figuur 7.2 toont de energie (7.106) in de limiet van sterke koppeling. Er zijn twee mogelijke lokale minima te vinden uit (7.106): de energie met x_+ en de energie met x_- . Er zijn



Figuur 7.2. De verschillende lokale minima van de energiefunctonaal (7.75) in de limiet van sterke koppeling, als functie van de parameter $\zeta := U/\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right)$. De vier lokale minima zijn twee vrije polaronen ($a \rightarrow +\infty$), het “zwakke” koppeling minimum (7.90), en de twee lokale minima (7.106) met x_{\pm} gegeven door (7.105). Er is bipolaronvorming mogelijk tot $\zeta = 1.08525$.

nog twee andere lokale minima, namelijk de limiet van twee vrije polaronen ($a \rightarrow +\infty$), en het minimum (7.90) dat ook voor sterke koppeling geldig is zolang $\zeta \approx 1$. Al deze lokale minima werden getoond op figuur (7.2). De uiteindelijke energie van het bipolaron is het minimum van al deze lokale minima, en er is bipolaronvorming mogelijk wanneer het globale minimum niet twee vrije polaronen voorstelt.

Op figuur 7.2 is te zien dat het lokale minimum dat overeenkomt met x_+ een lagere energie heeft dan de energie van twee vrije polaronen wanneer $\zeta < 1.08525$. Met andere woorden, bipolaronvorming is mogelijk wanneer:

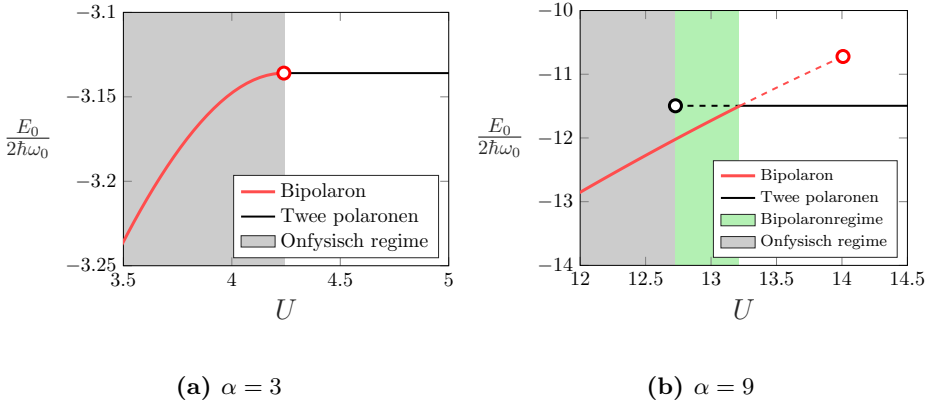
$$U < 1.08525\sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right). \quad (7.108)$$

Deze voorwaarde is minder strikt dan voorwaarde (7.91), die geldig is bij zwakke koppeling en die we kunnen schrijven als $\zeta < 1$. Bij sterke koppeling is er dus bipolaronvorming mogelijk in een extra gebied $1 < \zeta < 1.08525$. Dit komt kwalitatief overeen met het numerieke resultaat in [81] voor harmonische polaronen: bij lage α is er alleen bipolaronvorming mogelijk voor $U < \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right)$, maar vanaf een kritische waarde α_c is er een extra gebied waar bipolaronvorming mogelijk is. Dit effect is ook te zien in de numerieke resultaten van de volgende sectie.

In tegenstelling tot het “zwakke koppeling” bipolaron, is de gemiddelde kwadratische afstand (7.63) van het “sterke koppeling” bipolaron klein:

$$r_{12}^2 = \frac{\hbar}{2m_b\omega_0} \frac{27\pi}{2w\alpha^2 \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right)^2}, \quad (7.109)$$

waarbij w gegeven is door (7.103). In deze uitdrukking is α groot, zodat zowel de x_+ -tak als de x_- -tak leiden tot een bipolaron waarbij de twee elektronen dicht bij elkaar blijven.



Figuur 7.3. Energie van het harmonisch bipolaron ($T_1 = 0$) als functie van U , voor zwakke koppeling (links, $\alpha=3$) en sterke koppeling (rechts, $\alpha=9$). Stippellijnen stellen lokale minima van de energie voor, die niet het globale minimum zijn. Bij zwakke koppeling kunnen bipolaronen enkel vormen in het onfysisch regime, maar bij sterke koppeling is er een kleine regio waar bipolaronen ook in het fysisch regime kunnen vormen (groen). Ondanks het feit dat in deze thesis met een algemenere modelactie wordt gewerkt, verschillen de resultaten nauwelijks van de resultaten in [81].

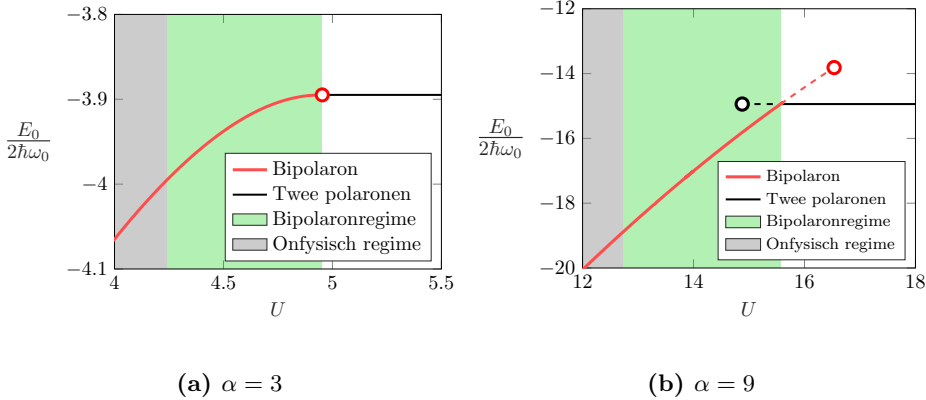
Dit geeft dus een tweede interpretatie aan de verschillende takken: naast het feit dat de takken respectievelijk het globale minimum voorstellen bij zwakke en sterke koppeling, leiden de twee takken ook tot een “groot” en “klein” bipolaron.

7.4 Resultaten

Met de methode beschreven in sectie 7.2 kan de variationele energie van het bipolaron berekend worden. Omdat deze energie voor één polaron zeer dicht bij het numeriek exacte resultaat van Diagrammatische Monte Carlo ligt (zie hoofdstuk 6), verwachten we dat dit voor het bipolaron ook het geval is. Om onze methode te controleren en de bespreking van de resultaten in te leiden, wordt eerst de energie van een harmonisch bipolaron ($T_1 = 0$) besproken. In dat geval verwachten we kwalitatief dezelfde resultaten te zien als in [81]. Figuur 7.3 toont de energie van het bipolaron in twee verschillende gevallen: $\alpha = 3$ en $\alpha = 9$.

Voor $\alpha = 3$ is de elektron-fononkoppeling in het intermediaire regime, maar te zwak om bipolaronvorming in de praktijk te zien. De energiefunctieaal (7.75) heeft slechts één lokaal minimum. Voor $U > \sqrt{2}\alpha$ is dit minimum de oplossing met $a \rightarrow +\infty$, ofwel de energie van twee polaronen die oneindig ver van elkaar verwijderd zijn. De energie is in dit geval gelijk aan $2E_0^{(F)}$, met $E_0^{(F)}$ de energie van één polaron die we hebben berekend in hoofdstuk 6. Voor $U < \sqrt{2}\alpha$ is er wel bipolaronvorming mogelijk: het minimum van de energiefunctieaal komt overeen met $a \rightarrow 0$, en de energie is lager dan die van twee vrije polaronen. Er kan echter geen materiaal bestaan met $U < \sqrt{2}\alpha$, vanwege de fysische voorwaarde (7.8). Deze vorm van bipolaronvorming is dus niet fysisch [81].

Voor $\alpha = 9$ is de elektron-fononkoppeling sterk. De energiefunctieaal (7.75) heeft nu



Figuur 7.4. Energie van het anharmonisch bipolaron als functie van U , voor zwakke koppeling (links, $\alpha=3$) en sterke koppeling (rechts, $\alpha=9$). Stippellijnen stellen lokale minima van de energie voor, die niet het globale minimum zijn. Er is nu voor elke waarde van α een gebied in het fysisch regime waar bipolaronen kunnen vormen. De figuur werd gemaakt met $T_1 = 0.05$ en $\tilde{V}_0 = 0.001$.

twee mogelijke lokale minima, en beiden kunnen het globale minimum zijn afhankelijk van de waarde van U . Voor $U > \sqrt{2}\alpha \approx 12.7$ is de oplossing met twee ontkoppelde polaronen wel een lokaal minimum, maar deze wordt pas het globale minimum vanaf $U \gtrsim 13.2$. De bipolaronoplossing is een lokaal minimum tot $U \lesssim 14.0$, en is het globaal minimum tot $U \lesssim 13.2$. Er is dus een gebied voor de parameter U buiten het fysisch regime waar de bipolaronoplossing het globale minimum is, waardoor bipolaronvorming mogelijk is. We zien dit gebied pas verschijnen boven een kritische waarde $\alpha = 6.8$: bij zwakkere koppeling is dit gebied er niet. Dit zijn ook de conclusies van Verbist et al.[81]: zijn resultaten komen niet alleen kwalitatief, maar ook kwantitatief overeen met de resultaten die hier gepresenteerd worden.

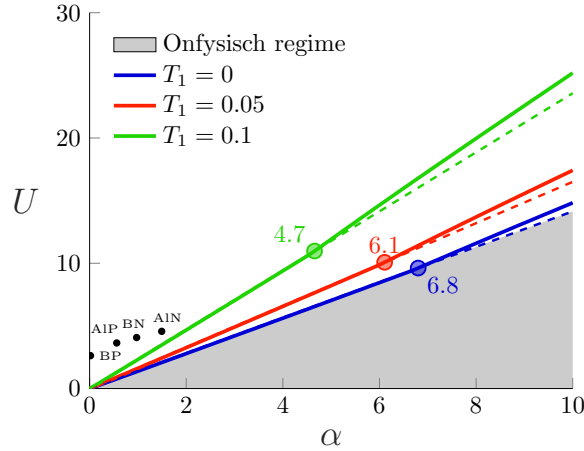
Wanneer anharmonicititeit geïntroduceerd wordt, volgen de resultaten van figuur 7.4. Wat onmiddellijk opvalt aan deze resultaten is dat er nu ook bij zwakke koppeling $\alpha = 3$ een gebied binnen het fysisch regime opent, waar bipolaronen stabiel zijn. Dit kan eenvoudig geïnterpreteerd worden als volgt. In sectie 7.3.1 werd aangetoond dat bipolaronvorming altijd mogelijk is wanneer:

$$U < \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right) \quad (7.110)$$

De fysische voorwaarde is echter nog altijd gegeven door $U < \sqrt{2}\alpha$ (7.8). Dat betekent dus dat er altijd bipolaronvorming mogelijk is in het gebied:

$$1 < \frac{U}{\sqrt{2}\alpha} < 1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0} \quad (7.111)$$

Wanneer $T_1 = 0$ verdwijnt dit gebied, waardoor we het resultaat van [81] terugvinden. In sectie 7.5 wordt verder besproken of dit nieuwe gebied fysisch is of niet. Voor sterke koppeling vinden we opnieuw dat het gebied waar bipolaronvorming mogelijk is nog vergroot wordt, dankzij het feit dat er twee lokale minima zijn waarvan de bipolaronoplossing het globaal minimum voorstelt.



Figuur 7.5. Faselijnen van het anharmonisch bipolaron: onder de volle lijnen is bipolaronvorming mogelijk. De stippellijnen stellen de faselijnen voor zwakke koppeling voor, $U = \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right)$. Boven een kritische waarde van α wordt bipolaronvorming mogelijk in een groter gebied. De materialen uit tabel (7.1) werden aangegeven volgens hun waarden van U en α . Het onfysische gebied $U < \sqrt{2}\alpha$ is grijs aangeduid: er bestaan geen materialen in dit gebied. De figuur werd gemaakt met $\tilde{V}_0 = 0.001$.

Deze conclusies kunnen samengevat worden in een bipolaron-fasediagram, zoals in figuur (7.5). De stabiliteit van het bipolaron hangt, in de theorie van dit hoofdstuk, af van drie parameters: U , α , en $T_1/\sqrt{\tilde{V}_0}$. Het fasediagram is dus in principe driedimensionaal: om dit voor te stellen, worden in figuur 7.5 snedes van dit fasediagram getoond voor constante T_1 en \tilde{V}_0 . Dit geeft voor elke waarde van T_1 aanleiding tot een faselijn $U(\alpha)$, zodat alle materialen met (U, α) die onder deze faselijn liggen stabiele bipolaronen kunnen vormen. Ter referentie werden de materialen uit tabel 7.1 ook op het fasediagram aangeduid. Deze hebben allemaal $|T_1| < 0.05$ en liggen allemaal boven de rode faselijn: in deze materialen is dus geen bipolaronvorming mogelijk.

Wanneer $T_1 = 0$ is er in het fysisch regime enkel bipolaronvorming mogelijk voor $\alpha > 6.8$: dit is de waarde van α waarbij de sterke koppeling oplossing uit sectie 7.3.2 mogelijk wordt. Voor $T_1 \neq 0$ is er altijd bipolaronvorming mogelijk in het regime (7.111). Er is opnieuw een kritische waarde voor α waarboven de sterke koppeling oplossing mogelijk wordt, en de faselijn iets steiler loopt. Deze kritische waarde wordt kleiner naarmate T_1 groter wordt, wat logisch is aangezien een toename in T_1 leidt tot een sterkere netto elektron-fonon koppeling.

7.5 Discussie

Een belangrijke conclusie uit onze resultaten is dat er altijd bipolaronvorming mogelijk is wanneer:

$$U < \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15\tilde{V}_0}\right), \quad (7.112)$$

De interpretatie van dit resultaat is dat de netto interactie tussen de elektronen (Coulomb + uitwisseling van fononen) in dit gebied aantrekkend is, zodat deze samen één quasi-deeltje kunnen vormen. Voor harmonische polaronen kunnen we dit regime uitsluiten vanwege de fysische voorwaarde $U > \sqrt{2}\alpha$ (7.8), die gebaseerd op de eis dat $\varepsilon_0 > 0$. In de afleiding van hoofdstuk 3 vonden we dat uitdrukking (3.107) voor ε_0 onafhankelijk was van T_1 , zodat de fysische voorwaarde (7.8) niet verandert door de toevoeging van de 1-elektron-2-fonon interactie.

Alhoewel de voorwaarde $\varepsilon_0 > 0$ in het gebied $\sqrt{2}\alpha < U < \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right)$ wel is voldaan, sluit dit niet uit dat er nog een andere fysische voorwaarde kan bestaan voor stabiliteit van het materiaal, die (binnen de modelhamiltoniaan van deze thesis) leidt tot $U > \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right)$. Praktisch zou dit betekenen dat er geen materialen te vinden zijn met parameters U , α , T_1 , en \tilde{V}_0 die voldoen aan (7.111). Merk wel op dat zelfs als het gebied (7.111) onfysisch blijkt te zijn, dat de introductie van de 1-elektron-2-fononinteractie de kritische waarde α_c voor bipolaronvorming sterk kan verlagen, zoals te zien op figuur 7.5.

De enige materialen waarvoor T_1 gekend is, zijn de materialen uit tabel 7.1, die ook werden aangeduid op figuur 7.5. Voor deze materialen is de 1-elektron-2-fonon interactie veel te zwak, en is bipolaronvorming niet mogelijk. Om te kunnen beslissen of het gebied (7.111) fysisch is, hebben we materialen nodig met een hogere waarde van T_1 . Een goede kandidaat hiervoor is SrTiO_3 . Bipolaronvorming in SrTiO_3 is al meerdere keren onderzocht [88, 152–154] en weerlegd [155], en blijft een controversiële onderwerp tot op de dag van vandaag. SrTiO_3 is een kubisch materiaal met een hoge elektron-fononkoppeling $\alpha = 4.5$ [44] en een zeer hoge statische dielektrische constante ($\varepsilon_0 \sim 10000$) [156]. SrTiO_3 heeft meer dan twee atomen in de eenheidscel en voldoet dus niet aan de aannames die we hebben gebruikt bij het afleiden van de Hamiltoniaan (3.77)-(3.82). Om SrTiO_3 te beschrijven is de meer algemene Hamiltoniaan uit appendix A nodig: de resultaten van dit hoofdstuk zijn dus enkel kwalitatief toepasbaar op SrTiO_3 .

Er werd recent voorgesteld dat 1-elektron-2-fonon koppeling met TO fononen belangrijk is in SrTiO_3 [6]; het is dus niet onrealistisch om te denken dat 1-elektron-2-fonon koppeling met LO fononen ook niet verwaarloosbaar is. Dit zou betekenen dat T_1 groter zou zijn dan de materialen in tabel 7.1, en aangezien $U \approx \sqrt{2}\alpha$ vanwege de hoge statische dielektrische constante ε_0 zouden de materiaalparameters van SrTiO_3 in het gebied (7.111) kunnen liggen.

7.6 Samenvatting

In dit hoofdstuk werd de energie van twee interagerende anharmonische polaronen en de stabiliteit van het anharmonisch bipolaron onderzocht op basis van twee methodes: de methode beschreven in [81] voor het harmonisch bipolaron, en de padintegraaltheorie inclusief 1-elektron-2-fonon interactie uit hoofdstuk 6. De theorie in dit hoofdstuk is nieuw op twee verschillende vlakken. Ten eerste wordt een iets algemenere modelactie voorgesteld dan in [81], gelijkaardig aan de modelactie die in [142] en in hoofdstuk 6 werd gebruikt. Ten tweede laat het gebruik van deze modelactie toe om analytische uitdrukkingen voor de faselijnen te vinden in de limieten van sterke en zwakke koppeling (vergelijkingen (7.91) en (7.108)), wat ook voor het harmonisch polaron nog niet werd

gedaan.

Het fasediagram voor het anharmonisch polaron vertoont twee nieuwe gebieden waar bipolaronvorming kan optreden. Ten eerste verlaagt de kritische waarde van α waarboven bipolaronvorming zeker mogelijk is naarmate T_1 toeneemt, wat het stabiliteitsregime vergroot. Ten tweede opent er een nieuw gebied (7.111) waar bipolaronen kunnen optreden, ook bij lage waarden van α . Het is echter nog niet duidelijk of dit gebied fysisch is of niet, aangezien er nog geen materialen gekend zijn met materiaalparameters in dit gebied.

8.1 Algemene samenvatting

In deze thesis hebben we het effect van zwakke derde orde anharmoniteit op grote polaronen in vaste stoffen onderzocht. Concreet hebben we de focus gelegd op een extra interactievertex waarbij een elektron interageert met twee fononen tegelijk.

In hoofdstuk 3 hebben we een Hamiltoniaan afgeleid die het anharmonisch polaron beschrijft. Deze Hamiltoniaan is het centrale resultaat van de thesis: hij vormt niet alleen de kern van alle volgende hoofdstukken van de thesis, maar ook van de verdere vooruitzichten. Om de Hamiltoniaan af te leiden hebben we steeds de voorkeur gegeven aan eenvoudige aannames, in plaats van een meer realistisch model (minder symmetrische materialen, interactie met meerdere fonontakken, ...). Deze keuze heeft verschillende voordelen. Ten eerste wordt elk van de interactietermen beschreven door één scalaire parameter, zodat onze resultaten eenvoudig te onderzoeken waren in termen van slechts drie parameters α , T_0 , en T_1 . Ten tweede heeft de interactievertex $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ een analytische uitdrukking (3.120), wat ons toelaat om het anharmonisch polaron semi-analytisch te blijven onderzoeken. Ten derde bevat onze anharmonische polaronhamiltoniaan de Fröhlich Hamiltoniaan als speciaal geval, zodat we alle resultaten onmiddellijk kunnen vergelijken met de gekende resultaten voor het Fröhlich polaron in de literatuur.

De Hamiltoniaan van hoofdstuk 3 is onmiddellijk toepasbaar op materialen met kubische puntgroep 23 of $\bar{4}3m$ die twee atomen in de primitieve eenheidscel hebben, maar de conclusies van hoofdstukken 4-7 kunnen ook als kwalitatieve richtlijnen voor andere materialen gebruikt worden. De Hamiltoniaan werd uitgedrukt in termen van de drie dimensieloze materiaalparameters α , T_0 , en T_1 , en de dimensieloze parameter \tilde{V}_0 bleek later ook nog in de resultaten te verschijnen om divergente integralen te renormaliseren. De Fröhlich koppelingsconstante α en het volume van de eenheidscel \tilde{V}_0 zijn voor bijna alle materialen gekend in de literatuur, aangezien deze te schrijven zijn in termen van eenvoudig meetbare grootheden. De anharmonische materiaalparameters T_0 en T_1 kunnen met *ab initio* methodes berekend worden voor materialen die aan de aannames van de Hamiltoniaan voldoen. De parameter T_1 is gekend voor vier materialen: BN, BP, AlN, en AlP. In elk van deze materialen blijkt T_1 zeer klein te zijn. In hoofdstukken 4-7 hebben we resultaten berekend voor gematigde waarden $T_0, T_1 \sim 0.1$, maar er is dus tot op heden geen materiaal waarvan we weten dat de anharmonische parameters deze waarde hebben.

In hoofdstuk 4 hebben we de Feynmanregels afgeleid die overeenkomen met de anhar-

monische polaronhamiltoniaan. Met de Greense functie methode werden dan analytische uitdrukkingen berekend voor de grondtoestandsenergie, effectieve massa, en conductiviteit (hoofdstuk 5) van het anharmonisch polaron, tot op eerste orde in α en tweede orde in T_0 en T_1 . De belangrijkste conclusie uit deze twee hoofdstukken is dat de 1-elektron-2-fonon interactie leidt tot een tweede piek in de spectrale functie $M(\mathbf{k}, \omega)$ geassocieerd met de elektron-fonon koppeling. Deze piek ligt op $\omega = 2\omega_0$ aangezien er twee fononen deelnemen aan het proces. Door de introductie van de 3-fonontermen veranderen de gewichten van de spectrale pieken en verschuiven deze naar $\omega = x_1\omega_0$ en $\omega = x_2\omega_0$, met x_1 en x_2 gegeven door uitdrukkingen (5.74)-(5.75). De spectrale pieken worden echter niet gedempt, omdat het proces $\text{LO} \rightarrow \text{LO} + \text{LO}$ niet voldoet aan behoud van energie en dus geen fononverval voorstelt. We hebben in hoofdstuk 4 aangetoond dat beide vormen van anharmoniciteit leiden tot een verlaging van de grondtoestandsenergie en een verhoging van de effectieve massa. De 1-elektron-2-fonon anharmoniciteit leidt tot een tweede absorptiepiek rond $\omega = 2\omega_0$ in de conductiviteit. Het model dat we in hoofdstuk 5 hebben afgeleid voor de conductiviteit is ook geldig voor een polarongas, wat het mogelijk maakt om dit model te fitten aan experimentele data. De extra ‘‘anharmonische’’ piek in het absorptiespectrum kan dus dienen als experimentele vingerafdruk om 1-elektron-2-fonon interactie in een materiaal te meten.

In hoofdstuk 6 bestudeerden we de energie van anharmonische polaronen met behulp van de padintegraalmethode. Deze laat ons toe om de fononen exact uit te integreren als we de 3-fonontermen verwaarlozen. Het resultaat is een variationele bovengrens voor de grondtoestandsenergie van het polaron die geldig is voor alle waarden van α , en kleine waarden van T_1 . Met deze methode vonden we dat de 1-elektron-2-fononkoppeling de energie van het polaron verlaagt, net als in hoofdstuk 4, en dit effect wordt veel drastischer in de limiet van sterke koppeling. De 1-elektron-2-fonon koppeling leidt ook tot een zeer drastische toename in de effectieve massa van het polaron wanneer α groot is.

Tenslotte breiden we in hoofdstuk 7 de methode uit hoofdstuk 6 uit naar twee elektronen, om de mogelijkheid tot bipolaronvorming te onderzoeken. We hebben aangetoond dat voor $T_1 \neq 0$ bipolaronvorming mogelijk is in een nieuw gebied van het (U, α) -fasediagram, dat helemaal tot $\alpha = 0$ reikt. Het is niet duidelijk of er fysische materialen in dit gebied liggen: de voorwaarde $\varepsilon_0 > 0$ is in dit gebied wel voldaan, maar het zou kunnen dat er een andere fysische voorwaarde dit gebied toch onfysisch maakt. Los van dit gebied vinden we dat er bipolaronvorming mogelijk is boven een kritische waarde van α , die kleiner wordt naarmate de 1-elektron-2-fononinteractie sterker wordt.

De meeste van de bovenstaande conclusies volgen uit de volgende vuistregel: de 1-elektron-2-fononinteractie verhoogt de effectieve elektron-fononkoppeling, aangezien de elektronen en fononen een extra kanaal hebben om met elkaar te interageren. Een verhoging in T_1 is dus gelijkaardig aan een verhoging in α . Sommige effecten, zoals de extra piek in het absorptiespectrum en het extra gebied waar bipolaronvorming mogelijk is, kunnen echter enkel op basis van de anharmonische interactie verklaard worden.

8.2 Vooruitzichten en open vragen

De oorspronkelijke inspiratie voor deze thesis komt voort uit het onderzoeksdomein van metallisch waterstof en hydrides bij hoge druk (zie hoofdstuk 1.3). Van deze materialen

is namelijk bekend dat de anharmoniciteit sterk is [5], en dat de elektron-fonon koppeling leidt tot supergeleiding [26, 35]. In principe zouden we de Hamiltoniaan uit hoofdstuk 3 moeten kunnen gebruiken om niet alleen anharmonische polaron-effecten in deze materialen te onderzoeken, maar ook het effect van anharmoniciteit op de supergeleidende eigenschappen zoals de kritische temperatuur T_c en de grootte van de supergeleidende kloof Δ . Het probleem hierbij is dat de aannames die we in hoofdstuk 3 gemaakt hebben, hiervoor te drastisch zijn. Ter vergelijking, in [157] wordt een lijst van 36 hydrides voorgesteld die goede kandidaten zijn voor hoge temperatuur supergeleiders. Van deze 36 hydrides is er slechts één (YH_9) die een puntgroep 23 of $43m$ heeft, en YH_9 heeft meer dan twee atomen in de primitieve eenheidscel. Om anharmoniciteit in andere hydrides te onderzoeken, moeten we de koppeling met andere fonontakken in rekening brengen, en hebben we dus de meer algemene maar ingewikkeldere Hamiltoniaan uit appendix A.2 nodig. Deze conclusie kunnen we ook maken voor andere materialen waar extra elektron-fonon interactie belangrijk is, zoals in SrTiO_3 . Een interessant vooruitzicht is of het mogelijk is om uit de algemene Hamiltoniaan uit appendix A.2 een Hamiltoniaan af te leiden die geldig is voor alle kubische puntgroepen en die de essentie van anharmoniciteit bevat, maar toch eenvoudig genoeg is om analytische uitdrukkingen voor de interactiesterktes te behouden.

Ook voor de vereenvoudigde Hamiltoniaan die we in deze thesis hebben afgeleid, blijven er vragen open. In hoofdstukken 4-7 hebben we telkens aangenomen dat de anharmonische parameters T_0 en T_1 zwak zijn, en de Hamiltoniaan tot op tweede orde in deze parameters opgelost. Een natuurlijke vraag vanuit theoretisch standpunt is dan: hoe gedraagt de energie zich als T_1 veel groter is? Vanuit het padintegraalformalisme hebben we een uitdrukking (6.45) voor de effectieve actie van het polaron afgeleid, die exact is als de 3-fonontermen verwaarloosd worden. In deze thesis werd er slechts één extra term uit deze effectieve actie overgehouden, maar door de integraalvergelijking (6.43) numeriek op te lossen kan de energie van het polaron voor willekeurige waarden van T_1 berekend worden. Voor meer informatie over hoe men in de praktijk met deze integraalvergelijking werkt, verwijzen we naar appendix D.

Een open vraag die vanuit praktisch standpunt nog belangrijker is, is de vraag of het bipolaronregime $\sqrt{2}\alpha < U < \sqrt{2}\alpha \left(1 + \frac{T_1^2}{15V_0}\right)$ fysisch is. Aangezien dit gebied uitstrekt tot lage waarden van α , zou dit de mogelijkheid van bipolaronen in materialen met een grote waarde van T_1 toelaten. Aangezien T_1 slechts in een klein aantal materialen gekend is, en in deze materialen $T_1 \sim 0.001$ veel te klein is, kunnen we geen sluitende uitspraak doen over dit gebied. Een materiaal waarvoor de Hamiltoniaan van hoofdstuk 3 exact geldig is, maar waarvoor T_1 groter is, zou deze open vragen kunnen helpen beantwoorden - maar of zo'n materiaal bestaat, is ook nog een open vraag.

Uitbreidingen op de anharmonische Hamiltoniaan

De afleiding die we in hoofdstuk 3 hebben gepresenteerd is sterk vereenvoudigd. Dit is niet enkel een poging om de afleiding helder te houden, maar ook omdat het resultaat (3.117)-(3.122) in dit geval eenvoudig genoeg is om analytisch verder te onderzoeken. Toch hoeven we ons niet tot dit eenvoudig geval te beperken: het idee achter de afleiding is veel algemener toe te passen. In deze appendix bekijken we twee mogelijke uitbreidingen op de Hamiltoniaan. Deze uitbreidingen zullen we verder in de thesis niet meer onderzoeken, maar kunnen interessant zijn voor eventueel verder onderzoek.

A.1 Vierde orde termen

Een eerste voorbeeld dat we kunnen bekijken is het geval van vierde orde termen. Deze worden belangrijk wanneer de anharmoniciteit in het materiaal sterker wordt, of wanneer het kristal inversiesymmetrie heeft zodat de derde orde termen 0 worden (zie sectie 3.1.2). In dat geval kan de functie $U(\mathbf{w}, \mathbf{D})$ tot op vierde orde geëxpandeerd worden:

$$U(\mathbf{w}, \mathbf{D}) \approx \frac{1}{2}\gamma_{ij}^{(0)}w_iw_j + \gamma_{ij}^{(1)}w_iD_j + \frac{1}{2}\gamma_{ij}^{(2)}D_iD_j \quad (\text{A.1})$$

$$+ \frac{1}{6}A_{ijl}^{(0)}w_iw_jw_k + \frac{1}{2}A_{ijl}^{(1)}w_iw_jD_k + \frac{1}{2}A_{ijl}^{(2)}w_iD_jD_k + \frac{1}{6}A_{ijl}^{(3)}D_iD_jD_k \quad (\text{A.2})$$

$$+ \frac{1}{24}B_{ijlm}^{(0)}w_iw_jw_lw_m + \frac{1}{6}B_{ijlm}^{(1)}w_iw_jw_lD_m + \frac{1}{4}B_{ijlm}^{(2)}w_iw_jD_lD_m$$

$$+ \frac{1}{6}B_{ijlm}^{(3)}w_iD_jD_lD_m + \frac{1}{24}B_{ijlm}^{(4)}D_iD_jD_lD_m \quad (\text{A.3})$$

$$+ O(\mathbf{w}^5, \mathbf{D}^5). \quad (\text{A.4})$$

Heel de procedure van sectie 3.1 kan dan herhaald worden, met uitdrukkingen (3.25) voor het \mathbf{D} -veld en (3.74) voor het \mathbf{w} -veld. De precieze berekeningen zijn heel analoog aan het geval van de derde orde termen. Uiteindelijk komen er dan vijf extra termen in de

Hamiltoniaan, in een vorm die we zouden kunnen verwachten:

$$\hat{H}_{4\text{ph}} = \frac{1}{24} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} \sum_{\mathbf{q}_4} \mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(0)} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_1} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_2}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_2} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_3}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_3} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_4}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_4} \right), \quad (\text{A.5})$$

$$\hat{H}_{1\text{el}-3\text{ph}} = \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} \sum_{\mathbf{q}_4} \mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(1)} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_1} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_2}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_2} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_3}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_3} \right) \hat{\rho}_{\mathbf{q}_4}, \quad (\text{A.6})$$

$$\hat{H}_{2\text{el}-2\text{ph}} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} \sum_{\mathbf{q}_4} \mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(2)} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_1} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_2}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_2} \right) : \hat{\rho}_{\mathbf{q}_3} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_4} :, \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{H}_{3\text{el}-1\text{ph}} = \frac{1}{6} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} \sum_{\mathbf{q}_4} \mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(3)} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}_1} \right) : \hat{\rho}_{\mathbf{q}_2} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_3} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_4} :, \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{H}_{4\text{el}} = \frac{1}{24} \sum_{\mathbf{q}_1} \sum_{\mathbf{q}_2} \sum_{\mathbf{q}_3} \sum_{\mathbf{q}_4} \mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(4)} : \hat{\rho}_{\mathbf{q}_1} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_2} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_3} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_4} :. \quad (\text{A.9})$$

De interactiesterktes zijn elk evenredig met:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(0)} \sim B_{ijlm}^{(0)} n_i^{\mathbf{q}_1} n_j^{\mathbf{q}_2} n_l^{\mathbf{q}_3} n_m^{\mathbf{q}_4}, \quad (\text{A.10})$$

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(1)} \sim B_{ijlm}^{(1)} \frac{n_i^{\mathbf{q}_1} n_j^{\mathbf{q}_2} n_l^{\mathbf{q}_3} n_m^{\mathbf{q}_4}}{|\mathbf{q}_4|}, \quad (\text{A.11})$$

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(2)} \sim B_{ijlm}^{(2)} \frac{n_i^{\mathbf{q}_1} n_j^{\mathbf{q}_2} n_l^{\mathbf{q}_3} n_m^{\mathbf{q}_4}}{|\mathbf{q}_3| |\mathbf{q}_4|}, \quad (\text{A.12})$$

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(3)} \sim B_{ijlm}^{(3)} \frac{n_i^{\mathbf{q}_1} n_j^{\mathbf{q}_2} n_l^{\mathbf{q}_3} n_m^{\mathbf{q}_4}}{|\mathbf{q}_2| |\mathbf{q}_3| |\mathbf{q}_4|}, \quad (\text{A.13})$$

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3, \mathbf{q}_4}^{(4)} \sim B_{ijlm}^{(4)} \frac{n_i^{\mathbf{q}_1} n_j^{\mathbf{q}_2} n_l^{\mathbf{q}_3} n_m^{\mathbf{q}_4}}{|\mathbf{q}_1| |\mathbf{q}_2| |\mathbf{q}_3| |\mathbf{q}_4|}. \quad (\text{A.14})$$

Dit maakt ook het algemene patroon achter deze termen duidelijk: met de fononoperatoren is een factor $n_i^{\mathbf{q}}$ geassocieerd, terwijl er met de elektronoperatoren een factor $n_i^{\mathbf{q}}/|\mathbf{q}|$ is geassocieerd.

Aangezien er opnieuw moet gelden dat $U(R\mathbf{w}, R\mathbf{D}) = U(\mathbf{w}, \mathbf{D})$ voor alle symmetrieën R van het kristal, hebben we de volgende voorwaarde op $B_{ijlm}^{(i)}$, gelijkaardig aan voorwaardes (3.28)-(3.29):

$$\forall R \in \mathcal{G} : B_{ijlm}^{(n)} = R_{ia} R_{jb} R_{lc} R_{md} B_{abcd}^{(n)}. \quad (\text{A.15})$$

In tegenstelling tot het geval van de derde orde termen, kunnen we deze tensoren niet meer volledig beschrijven met één constante. Bijvoorbeeld, voor een kristal met de symmetriegroep van een kubus $m\bar{3}m$ heeft de tensor $B_{ijlm}^{(0)}$ twee onafhankelijke elementen: $B_{xxxx}^{(0)}$ en $B_{xyxy}^{(0)}$. Voor de andere tensoren, of voor kristallen met een lagere symmetriegroep, wordt de situatie nog iets ingewikkelder.

We hebben ervoor gekozen om dit geval niet verder te bestuderen in deze thesis om twee verschillende redenen. Ten eerste kunnen we elk van de termen niet meer beschrijven met één scalaire parameter. Ten tweede is de belangrijkste extra elektron-fonon interactieterm (A.6) van derde orde is in de fononcoördinaten, wat de verdere behandeling van deze termen sterk bemoeilijkt (vooral in de padintegraalmethode van hoofdstuk 6).

A.2 Algemene kristallen

Veel van de interessante anharmonische materialen, zoals SrTiO₃ en hydrides onder hoge druk, voldoen niet aan onze eenvoudige aannames. Het is echter perfect mogelijk om de afleiding in sectie 3.1 te herhalen voor materialen met meer dan twee atomen in de eenheidscel, en voor materialen die geen kubische symmetrie hebben. Het voornaamste verschil met de Hamiltoniaan die we zijn bekomen, zal dan zijn dat we koppeling met meerdere fonontakken kunnen hebben. Daarenboven zullen deze fonontakken ook met elkaar kunnen interageren. Dit alles zorgt ervoor dat er meer indices aan te pas komen, maar fundamenteel verandert er niets aan de afleiding.

De afleiding kan eenvoudig aangepast worden als volgt. We nemen aan dat er n atomen in de eenheidscel zitten, die we labelen met een Griekse index (bijvoorbeeld μ, ν, ρ, \dots). Elk van deze atomen kan nu afzonderlijk een uitwijking $\mathbf{u}_\mu(\mathbf{r})$ ten opzichte van zijn evenwichtspositie hebben. De uitwijkingen worden herschaald als volgt:

$$\mathbf{w}_\mu(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{m_\mu}{V_0}} \mathbf{u}_\mu(\mathbf{r}). \quad (\text{A.16})$$

De aanname die we dan maken, is dat de interactie-energie $U = U(\mathbf{w}_\mu, \mathbf{D})$ nu een functie van al deze uitwijkingen wordt:

$$dU = -\ddot{\mathbf{w}}_\mu \cdot d\mathbf{w}_\mu - \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}. \quad (\text{A.17})$$

In deze uitdrukking wordt de Einstein-sommatieconventie aangenomen voor de index μ . De expansie van deze interactie-energie wordt dan ook iets moeilijker:

$$U(\mathbf{w}_\mu, \mathbf{D}) \approx \frac{1}{2} \gamma_{\mu,i;\nu,j}^{(0)} w_{\mu,i} w_{\nu,j} + \gamma_{\mu,i;j}^{(1)} w_{\mu,i} D_j + \frac{1}{2} \gamma_{i;j}^{(2)} D_i D_j \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{1}{6} A_{\mu,i;\nu,j;\rho,l}^{(0)} w_{\mu,i} w_{\nu,j} w_{\rho,l} + \frac{1}{2} A_{\mu,i;\nu,j;l}^{(1)} w_{\mu,i} w_{\nu,j} D_k \\ &+ \frac{1}{2} A_{\mu,i;j;l}^{(2)} w_{\mu,i} D_j D_k + \frac{1}{6} A_{i;j;l}^{(3)} D_i D_j D_k + O(\mathbf{w}_\mu^4, \mathbf{D}^4). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Vanaf hier is het idee van de afleiding analoog aan de afleiding in sectie 3.1. We zoeken opnieuw een uitdrukking voor $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ in termen van $\mathbf{D}_l(\mathbf{k})$ en $\mathbf{w}(\mathbf{k})$. Dan kan $\mathbf{w}(\mathbf{k})$ geschreven worden in termen van de verschillende fonontakken, zoals uitdrukking (3.63). Het verschil is dat de fononfrequenties $\omega_{\mathbf{k},\lambda}$ en de polarisatievectoren $\mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}$ nu gevonden worden met behulp van de eigenwaarden en eigenvectoren van de meer algemene dynamische matrix $\mathcal{D}_{\mu,i;\nu,j}(\mathbf{k})$. Merk op dat de polarisatievectoren nu ook een μ -afhankelijkheid hebben, omdat de dynamische matrix een $3n \times 3n$ matrix is: de vector $\mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}$ geeft dus de richting van de verplaatsing van een atoom μ aan, voor een fonon met golfvector \mathbf{k} in tak λ .

Binnen onze theorie wordt de dynamische matrix gegeven door de volgende uitdrukking:

$$\mathcal{D}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = \gamma_{0,\mu\nu} - \varepsilon_{\text{vac}} \gamma_{1,\mu} \cdot \left[\varepsilon_\infty - \frac{(\varepsilon_\infty \cdot \mathbf{k}) \otimes (\mathbf{k} \cdot \varepsilon_\infty)}{\mathbf{k} \cdot \varepsilon_\infty \cdot \mathbf{k}} \right] \cdot \gamma_{1,\nu}^\top, \quad (\text{A.20})$$

waarbij $\varepsilon_\infty = \frac{1}{\varepsilon_{\text{vac}}} \gamma_2^{-1}$ zoals vroeger. Deze uitdrukking is geldig in de limiet $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{0}$. De dynamische matrix is gekend in de literatuur [93] en kan berekend worden met density

functional perturbation theory (zie bv. [158]). De fonondispersies $\omega_{\mathbf{k},\lambda}$ en polarisatievectoren $\mathbf{e}_{\mathbf{k},\lambda}$ zijn dan ook voor veel materialen gekend.

Als we heel de afleiding herhalen, dan komen we uiteindelijk op de volgende Hamiltoniaan:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{el,i}^2}{2m_b} + \sum_{\mathbf{k},\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k},\lambda} \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k},\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(C)} : \hat{\rho}_{\mathbf{k}} \hat{\rho}_{-\mathbf{k}} : + \sum_{\mathbf{k},\lambda} V_{\mathbf{k},\lambda}^{(F)} \left(\hat{b}_{\mathbf{k},\lambda}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{k},\lambda} \right) \hat{\rho}_{-\mathbf{k}}, \quad (\text{A.21})$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1, \lambda_1 \\ \mathbf{q}_2, \lambda_2 \\ \mathbf{q}_3, \lambda_3 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}}} V_{\mathbf{q}_1, \lambda_1; \mathbf{q}_2, \lambda_2; \mathbf{q}_3, \lambda_3} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1, \lambda_1}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}_1, \lambda_1} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_2, \lambda_2}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}_2, \lambda_2} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_3, \lambda_3}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}_3, \lambda_3} \right), \quad (\text{A.22})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1, \lambda_1 \\ \mathbf{q}_2, \lambda_2 \\ \mathbf{q}_3 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}}} V_{\mathbf{q}_1, \lambda_1; \mathbf{q}_2, \lambda_2; \mathbf{q}_3}^{(1)} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1, \lambda_1}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}_1, \lambda_1} \right) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_2, \lambda_2}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}_2, \lambda_2} \right) \hat{\rho}_{\mathbf{q}_3}, \quad (\text{A.23})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1, \lambda_1 \\ \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{q}_3 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}}} V_{\mathbf{q}_1, \lambda_1; \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_3}^{(2)} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}_1, \lambda_1}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}_1, \lambda_1} \right) : \hat{\rho}_{\mathbf{q}_2} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_3} :, \quad (\text{A.24})$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{\substack{\mathbf{q}_1 \\ \mathbf{q}_2 \\ \mathbf{q}_3 \\ \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 = \mathbf{0}}} V_{\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_3}^{(3)} : \hat{\rho}_{\mathbf{q}_1} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_2} \hat{\rho}_{\mathbf{q}_3} : \dots \quad (\text{A.25})$$

Hierbij zijn $\hat{b}_{\mathbf{q},\lambda}^\dagger$ en $\hat{b}_{\mathbf{q},\lambda}$ creatie- en annihilatie-operatoren van een fonon met golfvector \mathbf{q} in de fonontak λ . De eerste regel is de harmonische elektron-fononhamiltoniaan, met een Coulomb-interactie en een lineaire elektron-fonon interactie. Alle interactiesterktes die in deze Hamiltoniaan voorkomen, volgen uit een rechtstreekse en langdurige berekening die zeer gelijkaardig is aan de berekening in hoofdstuk 3. We bespreken één voor één de interactiesterktes die we bekomen uit deze afleiding.

De sterkte van de Coulomb-interactie is gegeven door:

$$V_{\mathbf{k}}^{(C)} = \frac{e^2}{\varepsilon_{\text{vac}} V} \frac{1}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} \cdot \mathbf{k}}. \quad (\text{A.26})$$

Deze uitdrukking reduceert zich onmiddellijk tot (3.84) voor isotrope materialen, waarvoor $\varepsilon_{\infty,ij} = \varepsilon_{\infty} \delta_{ij}$.

De uitdrukking voor de Fröhlich interactiesterkte wordt iets moeilijker:

$$V_{\mathbf{k},\lambda}^{(F)} = ie \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{k},\lambda}}} \sum_{\mu} \frac{\mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}^* \cdot \boldsymbol{\gamma}_{1,\mu} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} \cdot \mathbf{k}}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} \cdot \mathbf{k}}. \quad (\text{A.27})$$

Deze interactiesterkte kan nog anders geschreven worden, waarbij $\boldsymbol{\gamma}_{1,\mu}$ vervangen wordt door de Born effectieve ladingstensor $\mathbf{Z}_{\mu} = Z_{j;\mu,i}$ [106]. Net als de dynamische matrix kan de Born effectieve ladingstensor berekend worden met density functional perturbation theory [158]. We schrijven:

$$V_{\mathbf{k},\lambda}^{(F)} = -\frac{i}{\sqrt{V_0 V}} \frac{e^2}{\varepsilon_{\text{vac}}} \sum_{\mu} \sqrt{\frac{\hbar}{2m_{\mu}\omega_{\mathbf{k},\lambda}}} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{Z}_{\mu}^* \cdot \mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} \cdot \mathbf{k}}, \quad (\text{A.28})$$

waarbij de dimensieloze tensor Z_μ^* werd gedefinieerd als:

$$\mathbf{Z}_\mu = -\frac{\sqrt{m_\mu V_0}}{e} \varepsilon_{\text{vac}} \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \boldsymbol{\gamma}_{1,\mu}^\top, \quad (\text{A.29})$$

$$= -\frac{\sqrt{m_\mu V_0}}{e} \varepsilon_{\text{vac}} \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{D} \partial \mathbf{w}_\mu} \right|_{\mathbf{D}=\mathbf{w}_\mu=\mathbf{0}}, \quad (\text{A.30})$$

$$= -\frac{V_0}{e} \varepsilon_{\text{vac}} \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{D} \partial \mathbf{u}_\mu} \right|_{\mathbf{D}=\mathbf{u}_\mu=\mathbf{0}}. \quad (\text{A.31})$$

Via een rechtstreekse berekening kan nog aangetoond worden dat dit gelijk is aan:

$$Z_{j;\mu,i} = -\frac{V_0}{e} \cdot \left. \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial E_j \partial u_{\mu,i}} \right|_{\mathbf{E}=\mathbf{u}_\mu=\mathbf{0}}, \quad (\text{A.32})$$

waarbij $\tilde{U}(\mathbf{u}_\mu, \mathbf{E}) = U(\mathbf{u}_\mu, \mathbf{D}) - \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$. Dit is de definitie van de Born effectieve ladingstensor [158].

Merk op dat de fonontakken λ in (A.28) ook de transversale fononmodes bevatten. Echter, uit de term $\mathbf{k} \cdot \mathbf{Z}_\mu \cdot \mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}$ kan gezien worden dat de interactiesterkte nul wordt wanneer de ‘‘polarisatie’’ $\mathbf{Z}_\mu \cdot \mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}$ transversaal is.

Het resultaat (A.28) is terug te vinden in de literatuur [53], maar dan in een andere vorm. In [53] wordt de interactiesterkte in tweede kwantisatie berekend, die in de continuuïmlimiet kan geschreven worden als:

$$g_{mn,\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) := V_{\mathbf{k},\lambda}^{(F)*} \langle \psi_m(\mathbf{q} + \mathbf{k}) | e^{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}} | \psi_n(\mathbf{q}) \rangle. \quad (\text{A.33})$$

Door (A.28) in te vullen komt er:

$$g_{mn,\lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{k}) = \frac{i}{\sqrt{V_0 V}} \frac{e^2}{\varepsilon_{\text{vac}}} \sum_\mu \sqrt{\frac{\hbar}{2m_\mu \omega_{\mathbf{k},\lambda}}} \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{Z}_\mu^* \cdot \mathbf{e}_{\mu;\mathbf{k},\lambda}}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{k}} \langle \psi_m(\mathbf{q} + \mathbf{k}) | e^{i\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}} | \psi_n(\mathbf{q}) \rangle. \quad (\text{A.34})$$

Dit is de vorm in [53] (nadat we de continuïteitsbenadering toepassen), wat ons resultaat voor de Fröhlich interactievertex bevestigt.

Om de interactievertices van de anharmonische termen op te schrijven, introduceren we eerst nog een hulptensor $\mathbf{H}_\mu(\mathbf{k})$:

$$\mathbf{H}_\mu(\mathbf{k}) := \varepsilon_{\text{vac}} \cdot \left[\boldsymbol{\varepsilon}_\infty - \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{k}) \otimes (\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty)}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{k}} \right] \cdot \boldsymbol{\gamma}_{1,\mu}^\top, \quad (\text{A.35})$$

$$= -\frac{e}{\sqrt{m_\mu V_0}} \left[\mathbf{Z}_\mu - \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{k}) \otimes (\mathbf{k} \cdot \mathbf{Z}_\mu)}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{k}} \right]. \quad (\text{A.36})$$

We noteren de componenten van deze tensor als $H_{j;\mu,i}(\mathbf{k})$, net zoals de Born effectieve lading $Z_{j;\mu,i}$. De tensor $\mathbf{H}_\mu(\mathbf{k})$ voldoet aan de bijzondere eigenschap:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_\mu(\mathbf{k}) = \mathbf{0}. \quad (\text{A.37})$$

Deze tensor stelt dus ongeveer het ‘‘transversale deel’’ van de Born effectieve lading voor.

De 3-fonon interactie (A.22) stelt nu niet enkel een derde orde anharmoniteit van één fonontak voor, zoals in hoofdstuk 3 het geval was: er volgen ook interacties tussen de verschillende fonontakken. De interactievertex van deze term is:

$$V_{\mathbf{q}_1, \lambda_1; \mathbf{q}_2, \lambda_2; \mathbf{q}_3, \lambda_3}^{(0)} = V \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}_1, \lambda_1}} \frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}_2, \lambda_2}} \frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}_3, \lambda_3}}} e_{\mu, i; \mathbf{q}_1, \lambda_1} e_{\nu, j; \mathbf{q}_2, \lambda_2} e_{\rho, l; \mathbf{q}_3, \lambda_3} \times \left[\begin{array}{l} A_{\mu, i; \nu, j; \rho, l}^{(0)} \\ -A_{\mu, i; \nu, j; a}^{(1)} H_{a; \rho, l}(\mathbf{q}_3) - A_{\mu, i; \rho, l; a}^{(1)} H_{a; \nu, j}(\mathbf{q}_2) - A_{\nu, j; \rho, k; a}^{(1)} H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) \\ +A_{\mu, i; a; b}^{(2)} H_{a; \nu, j}(\mathbf{q}_2) H_{b; \rho, k}(\mathbf{q}_3) + A_{\nu, j; a; b}^{(2)} H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) H_{b; \rho, k}(\mathbf{q}_3) + A_{\rho, l; a; b}^{(2)} H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) H_{b; \nu, j}(\mathbf{q}_2) \\ -A_{a; b; c}^{(3)} H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) H_{b; \nu, j}(\mathbf{q}_2) H_{c; \rho, l}(\mathbf{q}_3) \end{array} \right]. \quad (\text{A.38})$$

Deze uitdrukking is ingewikkeld maar is in principe gekend, zodra de tensoren $\mathbf{A}^{(n)}$, \mathbf{Z}_μ , $\boldsymbol{\varepsilon}_\infty$ en de eenheidsvectoren $\mathbf{e}_{\mu; \mathbf{k}, \lambda}$ uit first principles berekend zijn. Er zit ook een patroon in, als we de combinaties μ, i als één “superindex” zien¹. In dat geval is de tensor $H_{j; \mu, i}(\mathbf{k})$ een $3 \times 3n$ matrix, die gebruikt wordt om de dimensies van de tensoren juist te krijgen. Bijvoorbeeld: de tensor $\mathbf{A}^{(0)}$ is een $3n \times 3n \times 3n$ tensor, maar de tensor is $\mathbf{A}^{(1)}$ is $3n \times 3n \times 3$. Men moet $\mathbf{A}^{(1)}$ dus één keer rechts vermenigvuldigen met \mathbf{H} vooraleer we de tensoren kunnen optellen. De tensor $A^{(2)}$ is $3n \times 3 \times 3$, dus die moet twee keer rechts vermenigvuldigd worden met \mathbf{H} , enzovoort. De verschillende termen die in elk van de regels voorkomen komen dan eigenlijk allemaal op hetzelfde neer, en zijn essentieel gewoon een symmetrisatie van de eerste term. Merk ook op dat (A.38) zich ongeveer reduceert tot de vorm van (3.86) als we aannemen dat alle fononen longitudinaal zijn en het materiaal kubisch is: in dat geval komt er namelijk $e_{\mu, i; \mathbf{q}_1, \lambda_1} \sim n_i^{\mathbf{k}}$, en blijft er tussen de vierkante haakjes enkel de tensor $\mathbf{A}^{(0)}$ over vanwege eigenschap (A.37).

De 2-fonon-1-elektron term (A.23) is een uitbreiding op de beyond-Fröhlich interactieterm die we in hoofdstuk 3 hebben afgeleid. Ook in dit geval kunnen verschillende fonontakken tegelijk interageren met het elektron. De interactievertex is gegeven door:

$$V_{\mathbf{q}_1, \lambda_1; \mathbf{q}_2, \lambda_2; \mathbf{q}_3}^{(1)} = V \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}_1, \lambda_1}} \frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}_2, \lambda_2}} \frac{e}{iV}} e_{\mu, i; \mathbf{q}_1, \lambda_1} e_{\nu, j; \mathbf{q}_2, \lambda_2} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_3)_l}{\mathbf{q}_3 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_3} \times \left[\begin{array}{l} A_{\mu, i; \nu, j; l}^{(1)} \\ -A_{\mu, i; a; l}^{(2)} H_{a; \nu, j}(\mathbf{q}_2) - A_{a; \nu, j; l}^{(2)} H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) \\ +A_{a; b; l}^{(3)}(\mathbf{q}_2) H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) H_{b; \nu, j}(\mathbf{q}_2) \end{array} \right]. \quad (\text{A.39})$$

Ook hier vinden we hetzelfde patroon voor de tensoren, alleen beginnen we hier met $\mathbf{A}^{(1)}$ in plaats van $\mathbf{A}^{(0)}$.

Merk op dat er ook in de voorfactoren een patroon te vinden is. Met de fononoperatoren is de volgende (vector-)factor geassocieerd:

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}, \lambda}}} e_{\mu, i; \mathbf{q}, \lambda}, \quad (\text{A.40})$$

en met de elektronoperatoren is de volgende (vector-)factor geassocieerd:

$$\frac{e}{iV} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q})_i}{\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}}. \quad (\text{A.41})$$

¹Dit is een vrij natuurlijke stap, die bijvoorbeeld ook wordt gemaakt wanneer de dynamische matrix wordt gediagonaliseerd.

De resterende interactiesterktes volgen dit patroon ook. Voor de 2-elektron-1-fonon interactiesterkte komt er:

$$V_{\mathbf{q}_1, \lambda_1; \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_3}^{(2)} = V \sqrt{\frac{\hbar}{2V\omega_{\mathbf{q}_1, \lambda_1}}} \left(\frac{e}{iV}\right)^2 e_{\mu, i; \mathbf{q}_1, \lambda_1} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_2)_j}{\mathbf{q}_2 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_2} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_3)_l}{\mathbf{q}_3 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_3} \times \\ \times \left[A_{\mu, i; j; l}^{(2)} - A_{a; j; l}^{(3)} H_{a; \mu, i}(\mathbf{q}_1) \right]. \quad (\text{A.42})$$

en voor de 3-elektron interactiesterkte hebben we:

$$V_{\mathbf{q}_1; \mathbf{q}_2; \mathbf{q}_3}^{(3)} = V \left(\frac{e}{iV}\right)^3 \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_1)_i}{\mathbf{q}_1 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_1} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_2)_j}{\mathbf{q}_2 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_2} \frac{(\boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_3)_l}{\mathbf{q}_3 \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_\infty \cdot \mathbf{q}_3} A_{ijl}^{(3)}. \quad (\text{A.43})$$

De uitdrukkingen (A.38), (A.39), (A.42) en (A.43) voor de anharmonische interactiesterktes zijn over het algemeen te ingewikkeld om theoretisch verder te onderzoeken. Deze uitdrukkingen blijven echter interessant vanwege twee redenen. Ten eerste maken we in de afleiding van deze interactiesterktes geen aannames over de symmetrie van het onderliggende kristal, behalve de continuïteitsaanname. Als we dus elektron-fonon koppeling in een specifiek materiaal willen onderzoeken, kunnen we vertrekken van deze algemene uitdrukkingen en gaandeweg aannames maken om de uitdrukkingen te vereenvoudigen.

Ten tweede zijn de uitdrukkingen (A.38), (A.39), (A.42) en (A.43) in principe exact geldig in de limiet $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3 \rightarrow 0$. De interactiesterktes divergeren echter in deze limiet. Dit geeft problemen wanneer men de interactiesterktes numeriek probeert te berekenen, ook met andere methodes: men heeft een zeer fijn grid nodig rond $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ om correcte resultaten te bekomen. In [53] wordt de analytische uitdrukking (A.34) gebruikt om dit probleem te omzeilen, en de Fröhlich-interactievertex $g_{ij, \lambda}(\mathbf{q}, \mathbf{k})$ veel nauwkeuriger te berekenen. Uitdrukkingen (A.38), (A.39), (A.42) en (A.43) kunnen op dezelfde manier gebruikt worden om de derde orde interactiesterktes nauwkeuriger te berekenen.

Berekeningen voor de padintegraalmethode

B.1 Padintegraal over de fononen

De padintegraalmethode van hoofdstukken 6 en 7 is een zeer krachtige methode om de energie van het (bi-)polaron te berekenen, maar gaat gepaard met grote hoeveelheid analytisch rekenwerk. In deze appendix berekenen we expliciet vergelijking (6.45) voor de effectieve actie, in termen van de elektron-fonon Greense functie $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda)$. Hierbij worden geen aannames over de vorm van $\rho_{\mathbf{k},n}$ of $f_{\mathbf{k},n}$ gemaakt, zodat de resultaten zowel kunnen gebruikt worden voor één polaron als voor een bipolaron.

Het startpunt is vergelijking (6.38):

$$\exp\left(-\frac{1}{\hbar}S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]\right) \sim \int_{\mathbb{C}} dq_{\mathbf{k},n} \exp\left(-\text{Re}\left[\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',n,n'} q_{\mathbf{k},n} A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} q_{\mathbf{k}',n'}^* + \sum_{\mathbf{k},n} B_{\mathbf{k},n} q_{\mathbf{k},n}\right]\right), \quad (\text{B.1})$$

waarbij:

$$A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} = \beta \left(\frac{\mathcal{M}}{2} (\omega_n^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{n,n'} + \frac{2\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} f_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',n-n'} \right), \quad (\text{B.2})$$

$$B_{\mathbf{k},n} = \beta \sqrt{\frac{2\mathcal{M}\omega_{\mathbf{k}}}{\hbar}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} f_{\mathbf{k},n}. \quad (\text{B.3})$$

Om deze integraal te berekenen, tonen we eerst aan hoe we de multivariabele Gaussische integraal (B.1) kunnen uitrekenen voor algemene matrices \mathbf{A} en \mathbf{B} .

B.1.1 Complexe Gaussische integraal

De centrale integraal die berekend moet worden is de volgende Gaussische integraal:

$$I = \int \exp(-\text{Re}[\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{Q} + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{Q}]) d\mathbf{Q}, \quad (\text{B.4})$$

waarbij de integratievariabele \mathbf{Q} een N -dimensionale complexe vector is: de elementen van deze vector worden aangeduid met $q_j := \frac{a_j + ib_j}{\sqrt{2}}$ en $q_0 = a_0$. \mathbf{A} is een $N \times N$ hermitische

matrix, en \mathbf{B} is een $N \times 1$ vector. Een belangrijke extra voorwaarde in de integraal waar wij in geïnteresseerd zijn, is dat er moet gelden dat:

$$q_j^* = q_{-j}. \quad (\text{B.5})$$

We nemen daarom aan dat $N := 2M + 1$ oneven is, en dat $n \in \{-M, -M + 1, \dots, M - 1, M\}$. Het feit dat deze voorwaarde moet gelden, betekent dat niet al onze integratievariabelen onafhankelijk zijn, en dus dat we voorzichtig moeten zijn bij het uitrekenen van de integraal. Specifiek moet de volgende integratiemaat gebruikt worden:

$$\int dQ \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} da_0 \prod_{j=1}^M \int_{-\infty}^{+\infty} da_j \int_{-\infty}^{+\infty} db_j \quad (\text{B.6})$$

$$= \left(\prod_{j=-M}^M \int_{\mathbb{C}} dq_j \right) \delta(b_0) \prod_{j=1}^M \delta(a_j - a_{-j}) \delta(b_j + b_{-j}). \quad (\text{B.7})$$

Deze integraal kan uitgerekend worden op dezelfde manier als het geval waarbij Q een reële vector is. Zonder verlies van algemeenheid kan geëist worden dat A en B voldoen aan:

$$A_{-j,-k} = A_{j,k}^*, \quad (\text{B.8})$$

$$B_{-j} = B_j^*. \quad (\text{B.9})$$

Aangezien \mathbf{A} een hermitische matrix is kan deze diagonaliseren worden:

$$\mathbf{A} = \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^\dagger, \quad (\text{B.10})$$

waarbij \mathbf{D} diagonaal en \mathbf{U} unitair is. Nu kan we ook \mathbf{U} zo gekozen worden dat $U_{-j,-k} = U_{j,k}^*$. Op de diagonaal van \mathbf{D} staan de eigenwaarden λ_n , die allemaal reëel zijn aangezien \mathbf{A} een hermitische matrix is. Verder voldoen ze aan $\lambda_{-n} = \lambda_n^* = \lambda_n$ vanwege onze keuze van \mathbf{U} .

Vervolgens wordt de volgende integratievariabele $\mathbf{Z} = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{Q}$ ingevoerd: de transformatie heeft als Jacobiaan $J = \det(\mathbf{U}) = 1$. Dan komt er:

$$I = \int \exp(-\text{Re}[\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{U} \mathbf{D} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{Q} + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{Q}]) dQ, \quad (\text{B.11})$$

$$= \int \exp(-\text{Re}[\mathbf{Z}^\dagger \mathbf{D} \mathbf{Z} + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{U} \mathbf{Z}]) d\mathbf{Z}, \quad (\text{B.12})$$

$$= \int \prod_{j=-M}^M \exp(-\text{Re}[\lambda_j |z_j|^2 + (B^\dagger U)_j z_j]) dZ. \quad (\text{B.13})$$

De integratiemaat $d\mathbf{Z}$ heeft dezelfde vorm heeft als $d\mathbf{Q}$. Met andere woorden, met $z_j := \frac{x_j + iy_j}{\sqrt{2}}$ en $z_0 = x_0$, dan is:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} dx_0 \prod_{j=1}^M \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx_j \int_{-\infty}^{+\infty} dy_j \right) \prod_{j=-M}^M \exp(-\text{Re}[\lambda_j |z_j|^2 + (B^\dagger U)_j z_j]). \quad (\text{B.14})$$

De resterende integralen kunnen dan uitgerekend worden met de standaardformules voor 1D Gaussische integralen:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\lambda_j x_0^2 + (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_0 x_0\right) dx_0 \times \quad (\text{B.15})$$

$$\times \prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\lambda_j + \lambda_{-j}}{2} x_j^2 - \operatorname{Re}\left[\frac{(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_j + (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_{-j}}{\sqrt{2}}\right] x_j\right) dx_j \times \quad (\text{B.16})$$

$$\times \prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{\lambda_j + \lambda_{-j}}{2} y_j^2 - \operatorname{Im}\left[\frac{(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_j - (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_{-j}}{\sqrt{2}}\right] y_j\right) dy_j, \quad (\text{B.17})$$

$$= \sqrt{\frac{\pi^{2M+1}}{\lambda_0 \prod_{j=1}^M \lambda_j \prod_{j=1}^M \lambda_j}} \exp\left(\frac{[(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_0]^2}{4\lambda_0} + \sum_{j=1}^M \frac{\operatorname{Re}[(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_j]^2}{2\lambda_j} + \sum_{j=1}^M \frac{\operatorname{Im}[(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_j]^2}{2\lambda_j}\right), \quad (\text{B.18})$$

$$= \sqrt{\frac{\pi^{2M+1}}{\lambda_0 \prod_{j=1}^M \lambda_j \prod_{j=1}^M \lambda_{-j}}} \exp\left(\frac{|(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_0|^2}{4\lambda_0} + \sum_{j=1}^M \frac{|(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_j|^2}{2\lambda_j}\right), \quad (\text{B.19})$$

$$= \sqrt{\frac{\pi^{2M+1}}{\prod_{j=-M}^M \lambda_j}} \exp\left(\sum_{j=-M}^M \frac{|(\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})_j|^2}{4\lambda_j}\right), \quad (\text{B.20})$$

$$= \sqrt{\frac{\pi^N}{\det(\mathbf{A})}} \exp\left(\frac{1}{4} (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U}) \mathbf{D}^{-1} (\mathbf{B}^\dagger \mathbf{U})^\dagger\right), \quad (\text{B.21})$$

$$= \sqrt{\frac{\pi^N}{\det(\mathbf{A})}} \exp\left(\frac{1}{4} \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}\right). \quad (\text{B.22})$$

Samengevat:

$$\int_{\mathbb{C}^N} \exp(-\operatorname{Re}[\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{A} \mathbf{Q}^* + \mathbf{B}^\dagger \mathbf{Q}]) dQ = \sqrt{\frac{\pi^N}{\det(\mathbf{A})}} \exp\left(\frac{1}{4} \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}\right). \quad (\text{B.23})$$

Dit is het resultaat dat gepresenteerd wordt in de hoofdstekst. Het resultaat is zeer gelijkaardig aan de reële variant van de Gaussische integraal, alleen moet hier de transpose B^\dagger vervangen worden door de Hermitisch toegevoegde B^\dagger . Op het eerste zicht lijkt dit een vrij natuurlijke uitbreiding, maar de afleiding van dit resultaat is blijkbaar helemaal niet zo triviaal.

Om de integraal (B.1) te berekenen, hebben we van de matrix $A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'}$ dus de inverse en de determinant nodig. We berekenen beiden in aparte secties.

B.1.2 De inverse matrix

De inverse van de matrix \mathbf{A} zullen we de (dimensieloze) Greense functie van het elektron-fonon systeem noemen. Deze wordt genoteerd met het symbool \mathcal{G} , samen met een aantal voorfactoren om dit later beter te laten uitkomen:

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} := \frac{\mathcal{M} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'}^{-1}. \quad (\text{B.24})$$

De eenvoudigste manier om de Greense functie te berekenen is door te gebruiken dat $\mathbf{A} \cdot \mathcal{G} \sim I$. Dit kan opgevat worden als een integraalvergelijking voor \mathcal{G} :

$$\sum_{\mathbf{k}', m'} \left(\frac{\mathcal{M}}{2} (\omega_m^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{m, m'} + \frac{\mathcal{M} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)} f_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', m' - m} \right) \frac{\hbar \beta \mathcal{G}_{\mathbf{k}', m', \mathbf{q}, n}}{\mathcal{M} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}'} \omega_{\mathbf{q}}}} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \delta_{m, n}, \quad (\text{B.25})$$

$$\Leftrightarrow \mathcal{G}_{\mathbf{k}, m, \mathbf{q}, n} + \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}', m'} \frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{(\omega_m^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2)} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)} f_{\mathbf{k} - \mathbf{k}', m' - m} \mathcal{G}_{\mathbf{k}', m', \mathbf{q}, n} = \frac{1}{\hbar \beta} \frac{2\omega_{\mathbf{k}}}{(\omega_m^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2)} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \delta_{m, n}. \quad (\text{B.26})$$

Dit is de Fourier-Matsubara transformatie van de elektron-fonon Greense functie: vaak zijn we geïnteresseerd in de tijdsafhankelijke functie. Deze is gegeven door:

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau') := \sum_{n, n'} \mathcal{G}_{\mathbf{k}, n, \mathbf{k}', n'} e^{i\omega_n \tau} e^{-i\omega_{n'} \tau'}, \quad (\text{B.27})$$

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}, n, \mathbf{k}', n'} := \frac{1}{(\hbar \beta)^2} \int_0^{\hbar \beta} \int_0^{\hbar \beta} \mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau') e^{-i\omega_n \tau} e^{i\omega_{n'} \tau'} d\tau d\tau'. \quad (\text{B.28})$$

De integraalvergelijking voor de tijdsafhankelijke Greense functie kan gevonden worden door (B.28) in te vullen in (B.26). Uiteindelijk komt er:

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau') + \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} \int_0^{\hbar \beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}(\sigma) \mathcal{G}_{\mathbf{q}, \mathbf{k}'}(\sigma, \tau') d\sigma = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau'). \quad (\text{B.29})$$

In deze uitdrukking komt de dimensieloze Greense functie van de fononen voor, die gedefinieerd is als volgt:

$$G_{\omega}(\tau) := \frac{2\omega}{\hbar \beta} \sum_n \frac{e^{i\omega_n \tau}}{\omega_n^2 + \omega^2} = \frac{\cosh\left(\omega \left(\frac{\hbar \beta}{2} - \tau\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar \beta \omega}{2}\right)}. \quad (\text{B.30})$$

net als in vergelijking (6.44) van de hoofdttekst. Vergelijking (B.29) lijkt al sterk op de integraalvergelijking (6.43) uit de hoofdttekst. Voor redenen die in de volgende sectie duidelijk zullen worden, helpt het om de anharmonische interactiesterkte te vermenigvuldigen met een arbitraire factor λ . De integraalvergelijking die zo bekomen wordt, is precies vergelijking (6.43):

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda) + \frac{\lambda}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar \beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) \rho_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}(\sigma) \mathcal{G}_{\mathbf{q}, \mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; \lambda) d\sigma = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau'). \quad (\text{B.31})$$

De functie die aan deze vergelijking voldoet noemen we $\mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda)$. De inverse van de matrix \mathbf{A} komt overeen met het geval $\lambda = 1$:

$$A_{\mathbf{k}, n, \mathbf{k}', n'}^{-1} := \frac{\hbar}{\mathcal{M} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}} \mathcal{G}_{\mathbf{k}, n, \mathbf{k}', n'}(1). \quad (\text{B.32})$$

De bijdrage aan de effectieve actie is volgens vergelijking (B.23) gelijk aan:

$$\frac{1}{4}\mathbf{B}^\dagger\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B} = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k},m,\mathbf{k}',m'} B_{\mathbf{k},m}^* \mathcal{A}_{\mathbf{k},m,\mathbf{k}',m'} B_{\mathbf{k}',m'}, \quad (\text{B.33})$$

$$= \frac{\beta}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k},m,\mathbf{k}',m'} V_{\mathbf{k}}^{(F)} f_{\mathbf{k},m}^* \mathcal{G}_{\mathbf{k},m,\mathbf{k}',m'}(1) f_{\mathbf{k}',m'} V_{\mathbf{k}'}^{(F)*}, \quad (\text{B.34})$$

$$= \frac{1}{2\hbar^2} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rho_{\mathbf{k}'}(\tau') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} d\tau d\tau'. \quad (\text{B.35})$$

B.1.3 De voorfactor

De voorfactor met de determinant is moeilijk te doorgronden. In principe is hij niet per se hetzelfde als de voorfactor van een vrije harmonische oscillator, aangezien $\rho_{\mathbf{k}}(\tau)$ nu in de matrix \mathbf{A} voorkomt via $f_{\mathbf{k},n}$. We kunnen echter gebruik maken van de trace-log formule voor de determinant om deze uit te rekenen. \mathbf{A} is namelijk de som van een diagonale matrix en een matrix die klein is:

$$\mathbf{A} := \mathbf{D} + \mathbf{M}, \quad (\text{B.36})$$

$$\mathbf{D} \rightarrow D_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} = \frac{\beta\mathcal{M}}{2} (\omega_n^2 + \omega_{\mathbf{k}}^2) \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{n,n'}, \quad (\text{B.37})$$

$$\mathbf{M} \rightarrow M_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} = \beta \frac{\mathcal{M} \sqrt{\omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}}}{\hbar} \tilde{V}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} f_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',n-n'}. \quad (\text{B.38})$$

De determinant van zo'n matrix kan berekend worden met de trace-log formule:

$$\det(\mathbf{A}) = \det(\mathbf{D} + \mathbf{M}), \quad (\text{B.39})$$

$$= \det(\mathbf{D}(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})), \quad (\text{B.40})$$

$$= \det(\mathbf{D}) \det(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M}), \quad (\text{B.41})$$

$$= \det(\mathbf{D}) \exp(\text{Tr}[\ln(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})]). \quad (\text{B.42})$$

De factor $\det(\mathbf{D})$ geeft aanleiding tot de voorfactor in het geval dat er geen anharmonische interactie in het systeem is, $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} = 0$. Deze voorfactor moet dan gelijk zijn aan de toestandssom van de vrije harmonische oscillator, die welgekend is:

$$\sqrt{\frac{\pi^N}{\det(\mathbf{A})}} = \left(\prod_{\mathbf{k}} \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}\beta}{2}\right)} \right) \times \exp\left(-\frac{1}{2}\text{Tr}[\ln(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})]\right). \quad (\text{B.43})$$

Hetgene dat in het rechterlid in de exponentiële functie staat, zal de extra bijdrage aan de effectieve actie zijn. De factor 2 komt van het feit dat in de uitdrukking $\sqrt{\det(\mathbf{A})}$ staat i.p.v. $\det(\mathbf{A})$; dit is vermoedelijk de factor die ons een verschillend resultaat geeft met [140]. De voorfactor is de toestandssom Z_{ph} van de fononen. Deze kunnen we negeren, zoals gewoonlijk, aangezien deze enkel een vaste verschuiving van de grondtoestandsenergie zal geven. Bij temperatuur 0 is deze verschuiving gelijk aan de welgekende uitdrukking $\sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2}$, ofwel de oneindige grondtoestandsenergie van het fononveld: we kiezen ons nulpunt van de energie dus zo dat we deze bijdrage kunnen negeren.

Het matrixlogaritme in deze uitdrukking kan exact berekend worden door de eigenwaarden van de matrix $D^{-1}M$ te berekenen. De matrix is echter veel te groot om dit praktisch haalbaar te maken. Er bestaat een andere uitdrukking voor het matrixlogaritme die zeer nuttig is voor onze doeleinden:

$$\ln(\mathbf{I} + \mathbf{X}) = \mathbf{X} \int_0^1 [\mathbf{I} + \lambda \mathbf{X}]^{-1} d\lambda. \quad (\text{B.44})$$

De grootheid in de exponent van (B.43) is gelijk aan:

$$\frac{1}{2} \text{Tr}[\ln(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})] = \int_0^1 \text{Tr} \left[\mathbf{D}^{-1}\mathbf{M} [\mathbf{I} + \lambda \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M}]^{-1} \right] d\lambda, \quad (\text{B.45})$$

$$= \int_0^1 \text{Tr} \left[\mathbf{D}^{-1}\mathbf{M} [\mathbf{D} + \lambda \mathbf{M}]^{-1} \mathbf{D} \right] d\lambda, \quad (\text{B.46})$$

$$= \int_0^1 \text{Tr} \left[\mathbf{M} [\mathbf{D} + \lambda \mathbf{M}]^{-1} \right] d\lambda. \quad (\text{B.47})$$

Om dit te berekenen is de inverse van de matrix $\mathbf{A}(\lambda) := \mathbf{D} + \lambda \mathbf{M}$ nodig, waarbij we het ‘‘anharmonische’’ stuk \mathbf{M} hebben vermenigvuldigd met een factor λ . Dit is echter exact hoe we de elektron-fonon Greense functie $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda)$ hebben gedefiniëerd! Meer specifiek:

$$A_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'}^{-1}(\lambda) := \frac{\hbar}{\mathcal{M}\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}\omega_{\mathbf{k}'}}} \mathcal{G}_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'}(\lambda), \quad (\text{B.48})$$

Als dit nog gecombineerd wordt met (B.38), dan komt er:

$$\frac{1}{2} \text{Tr}[\ln(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})] = \frac{1}{2} \int_0^1 \sum_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} M_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} A_{\mathbf{k}',n',\mathbf{k},n}^{-1}(\lambda) d\lambda, \quad (\text{B.49})$$

$$= \frac{\beta}{2} \int_0^1 \sum_{\mathbf{k},n,\mathbf{k}',n'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} f_{\mathbf{k}-\mathbf{k}',n-n'} \mathcal{G}_{\mathbf{k}',n',\mathbf{k},n}(\lambda) d\lambda, \quad (\text{B.50})$$

$$= \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^1 \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda) \rho_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}(\tau) V_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(1)} d\tau d\lambda. \quad (\text{B.51})$$

B.1.4 De volledige effectieve actie

De padintegraal over de fononen is gelijk aan:

$$\int \mathcal{D}q_{\mathbf{k}}(\tau) \exp \left(-\frac{1}{\hbar} S_E[q_{\mathbf{k}}(\tau), \mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] \right), \quad (\text{B.52})$$

$$= Z_{\text{ph}} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} S_{\text{el}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] + \frac{1}{4} \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} - \frac{1}{2} \text{Tr}[\ln(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})] \right). \quad (\text{B.53})$$

De term $S_{\text{el}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]$ stelt hierbij alle termen in de originele actie voor die geen fonon-coördinaat bevatten. Hierboven werden alle termen in deze uitdrukking berekend. De effectieve actie van het elektron werd gedefiniëerd als:

$$\exp \left(-\frac{1}{\hbar} S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] \right) = \frac{1}{Z_{\text{ph}}} \int \mathcal{D}q_{\mathbf{k}}(\tau) \exp \left(-\frac{1}{\hbar} S_E[q_{\mathbf{k}}(\tau), \mathbf{r}(\tau)] \right), \quad (\text{B.54})$$

$$= \exp \left(\frac{1}{4} \mathbf{B}^\dagger \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} - \frac{1}{2} \text{Tr}[\ln(\mathbf{I} + \mathbf{D}^{-1}\mathbf{M})] \right). \quad (\text{B.55})$$

Er komt dus:

$$S_{\text{eff}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = S_{\text{el}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] - \frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rho_{\mathbf{k}'}(\tau') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} d\tau d\tau' \\ + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^1 \mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau; \lambda) \rho_{\mathbf{k}' - \mathbf{k}}(\tau) V_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}^{(1)} d\tau d\lambda. \quad (\text{B.56})$$

Dit is het resultaat (6.42) dat we vermelden in de hoofdtekst, waarbij voor één elektron geldt dat:

$$S_{\text{el}}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = \int_0^{\hbar\beta} \frac{1}{2} m [\dot{\mathbf{r}}_{\text{el}}(\tau)]^2 d\tau. \quad (\text{B.57})$$

B.2 Extra eigenschappen van O_n en \tilde{O}_n

In hoofdstuk 6 werd de effectieve actie van het elektron geschreven als een oneindige reeks, in termen van dimensieloze functionalen $O_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]$ en $\tilde{O}_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]$ die gegeven zijn door uitdrukkingen (6.46)-(6.47):

$$O_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^{n+2}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n+1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{n+2} V_{\mathbf{q}_1}^{(F)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}}^{(1)} V_{\mathbf{q}_{n+1}}^{(F)*} \times \quad (\text{B.58}) \\ \times \rho_{-\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+1}) \rho_{\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+2}) G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_{n+1}}}(\tau_{n+1} - \tau_{n+2}),$$

$$\tilde{O}_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^n} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_n V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} V_{\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_1}^{(1)} \times \quad (\text{B.59}) \\ \times \rho_{\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_{n-1} - \mathbf{q}_n}(\tau_n) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_n - \tau_1) G_{\omega_{\mathbf{q}_2}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_n}}(\tau_{n-1} - \tau_n).$$

In deze appendix tonen we een aantal extra eigenschappen van deze termen aan.

B.2.1 Bewijs dat $O_n, \tilde{O}_n \in \mathbb{R}$

De termen O_n zijn altijd reëel als $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_{-\mathbf{k}}$. Dit kan aangetoond worden met behulp van de volgende symmetrie-eigenschappen, die altijd moeten gelden voor een Hermitische hamiltoniaan:

$$V_{\mathbf{k}}^{(F)*} = V_{-\mathbf{k}}^{(F)} \quad (\text{B.60})$$

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{(1)*} = V_{-\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}^{(1)} \quad (\text{B.61})$$

$$\rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) = \rho_{-\mathbf{k}}(\tau) \quad (\text{B.62})$$

Als O_n^* en \tilde{O}_n^* uitgerekend worden met uitdrukkingen (B.58)-(B.59), dan is dit hetzelfde als alle golfvectoren \mathbf{q}_i van teken wisselen volgens de eigenschappen van hierboven. Aangezien het sommatiedomein onveranderd blijft onder een substitutie van de vorm $\mathbf{q}_i \rightarrow -\mathbf{q}_i$, volgt er:

$$O_n^* = O_n \quad (\text{B.63})$$

$$\tilde{O}_n^* = \tilde{O}_n \quad (\text{B.64})$$

wat enkel kan gelden als O_n reëel is.

B.2.2 Bewijs dat O_{2n+1} en \tilde{O}_{2n+1} niet bijdragen aan de energie

Voor onze specifieke keuze (3.118) en (3.120) voor $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ en $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)}$ kunnen we nog aantonen dat alle oneven termen antisymmetrisch zijn in de elektroncoördinaat (eigenschappen (6.48)-(6.49)):

$$O_{2n+1}[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = -O_{2n+1}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)], \quad (\text{B.65})$$

$$\tilde{O}_{2n+1}[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = -\tilde{O}_{2n+1}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]. \quad (\text{B.66})$$

Dit komt omdat uitdrukking (3.118) symmetrisch is, terwijl (3.120) antisymmetrisch is:

$$V_{-\mathbf{k}}^{(F)} = V_{\mathbf{k}}^{(F)} \quad (\text{B.67})$$

$$V_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'}^{(1)} = -V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{(1)} \quad (\text{B.68})$$

Het bewijs van vergelijkingen (B.65)-(B.66) is eenvoudig. Wanneer we $\mathbf{r}_{\text{el}} \rightarrow -\mathbf{r}_{\text{el}}$ stellen, verandert dit $\rho_{\mathbf{k}}$ naar $\rho_{-\mathbf{k}}$ vanwege de definitie (6.26). Als we $O_n[-\mathbf{r}_{\text{el}}]$ berekenen met uitdrukking (B.58), dan komt er dus:

$$O_n[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] := \frac{1}{2\hbar^{n+2}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{n+1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{n+2} V_{\mathbf{q}_1}^{(F)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_n, \mathbf{q}_{n+1}}^{(1)} V_{\mathbf{q}_{n+1}}^{(F)*} \times \quad (\text{B.69})$$

$$\times \rho_{\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{-\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{-\mathbf{q}_n + \mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+1}) \rho_{-\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+2}) G_{\omega_{\mathbf{q}_1}}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\omega_{\mathbf{q}_{n+1}}}(\tau_{n+1} - \tau_{n+2}), \quad (\text{B.70})$$

Een substitutie van de vorm $\mathbf{q}_i \rightarrow -\mathbf{q}_i$ voor alle golfvectoren in combinatie met eigenschap (B.68), levert terug de originele uitdrukking (B.58) voor O_n , maar dan met n mintekens voorop:

$$O_n[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = (-1)^n O_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] \quad (\text{B.71})$$

De oneven termen zijn dus antisymmetrisch in de elektroncoördinaat, terwijl de even termen symmetrisch zijn. Het bewijs voor \tilde{O}_n verloopt volledig analoog.

De energie van het polaron berekenen we via de Jensen-Feynman ongelijkheid, vergelijking (6.62). In deze ongelijkheid komen de verwachtingswaardes $\langle O_n \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_n \rangle_0$ ten opzichte van de modelactie S_0 voor. Deze verwachtingswaardes zijn gedefiniëerd als:

$$\langle O_n \rangle_0 := \frac{1}{Z_0} \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) O_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]} \quad (\text{B.72})$$

De modelactie (6.65) voldoet aan $S_0[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] = S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]$. Dit laat ons toe om eenvoudig aan te tonen dat de verwachtingswaardes van de O_{2n+1} -termen nul moet zijn. Inderdaad:

$$\langle O_{2n+1} \rangle_0 = \frac{1}{2Z_0} \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) \left(O_{2n+1}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]} + O_{2n+1}[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] e^{-\frac{1}{\hbar} S_0[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]} \right), \quad (\text{B.73})$$

$$= \frac{1}{2Z_0} \int \mathcal{D}\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau) (O_{2n+1}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] + O_{2n+1}[-\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]) e^{-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)]}, \quad (\text{B.74})$$

$$= 0. \quad (\text{B.75})$$

Het bewijs verloopt opnieuw analoog voor $\langle \tilde{O}_{2n+1} \rangle_0$. Aangezien deze verwachtingswaardes nul zijn, komen de oneven termen niet in de Jensen-Feynman ongelijkheid voor, en kunnen deze ook geen bijdrage leveren aan de energie.

Dat de verwachtingswaardes $\langle O_{2n+1} \rangle_0$ en $\langle \tilde{O}_{2n+1} \rangle_0$ nul moeten zijn kunnen we nog eenvoudig op een andere manier zien. De verwachtingswaardes kunnen namelijk formeel uitgerekend worden met vergelijking (6.77). Dan komt er voor de verwachtingswaardes van een product van $\rho_{\mathbf{k}}$ altijd een reëel resultaat:

$$\langle \rho_{-\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}(\tau_2) \cdots \rho_{\mathbf{q}_n-\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+1}) \rho_{\mathbf{q}_{n+1}}(\tau_{n+2}) \rangle_0 \in \mathbb{R} \quad (\text{B.76})$$

$$\langle \rho_{\mathbf{q}_n-\mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}(\tau_2) \cdots \rho_{\mathbf{q}_{n-1}-\mathbf{q}_n}(\tau_n) \rangle_0 \in \mathbb{R} \quad (\text{B.77})$$

Aangezien de Greense functie $G_\omega(\tau)$ en de Fröhlich interactiesterkte $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ ook reëel zijn, betekent dit dat enkel de anharmonische interactiesterkte $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ een imaginaire bijdrage aan O_n en \tilde{O}_n kunnen leveren. $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ is zuiver imaginair, dus:

$$\langle O_n \rangle_0 \sim i^n \quad (\text{B.78})$$

$$\langle \tilde{O}_n \rangle_0 \sim i^n \quad (\text{B.79})$$

Dit betekent dat alle oneven termen $\langle O_{2n+1} \rangle$ en $\langle \tilde{O}_{2n+1} \rangle$ zuiver imaginair zijn. Maar in sectie B.2.1 werd al aangetoond dat deze ook reëel moeten zijn. Beide voorwaardes kunnen enkel voldaan zijn als $\langle O_{2n+1} \rangle = \langle \tilde{O}_{2n+1} \rangle = 0$.

B.2.3 Bewijs dat $O_{2n} \geq 0$

We vertrekken van de algemene uitdrukking (6.46) voor O_n , met de expliciete aanname dat n even is:

$$\begin{aligned} O_{2N} &= \frac{1}{2\hbar^{2N+2}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{2N+1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \cdots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{2N+2} \times \\ &\quad \times V_{\mathbf{q}_1}^* V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \cdots V_{\mathbf{q}_{2N}, \mathbf{q}_{2N+1}}^{(1)} V_{\mathbf{q}_{2N+1}} \times \\ &\quad \times \rho_{\mathbf{q}_1}^*(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}(\tau_2) \cdots \rho_{\mathbf{q}_{2N}-\mathbf{q}_{2N+1}}(\tau_{2N+1}) \rho_{\mathbf{q}_{2N+1}}(\tau_{2N+2}) \times \\ &\quad \times G_{\mathbf{q}_1}(\tau_1 - \tau_2) \cdots G_{\mathbf{q}_{2N+1}}(\tau_{2N+1} - \tau_{2N+2}). \end{aligned} \quad (\text{B.80})$$

Alle grootheden op de tweede, derde en vierde lijn staan nog mee onder de integralen. Het idee achter het bewijs is om gebruik te maken van de volgende eigenschap:

$$V_{\mathbf{q},\mathbf{k}}^{(1)} = V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)*}. \quad (\text{B.81})$$

Met deze eigenschap kan de uitdrukking voor O_{2N} herschreven worden in een vorm met een reeks factoren en hun complex toegevoegde krijgen. Deze kunnen dan samengenomen worden om een absolute waarde te krijgen, die altijd positief is.

In de integralen kunnen de volgende substituties uitgevoerd worden, wat eigenlijk gewoon

met:

$$I_{\mathbf{Q},n}^{(N)} = \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{N+1} V_{\mathbf{q}_1}^* V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_N, \mathbf{Q}}^{(1)} \times \\ \times \rho_{\mathbf{q}_1}^*(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_N - \mathbf{Q}}(\tau_{N+1}) G_{\mathbf{q}_1}(\tau_1 - \tau_2) \dots G_{\mathbf{q}_N}(\tau_N - \tau_{N+1}) e^{i\omega_n \tau_{N+1}}. \quad (\text{B.95})$$

De precieze uitdrukking van $I_{\mathbf{Q},n}^{(N)}$ maakt niet zoveel uit. Wat vooral belangrijk is, is uitdrukking (B.94). Dit is een uitdrukking voor O_{2N} , geschreven als een som (of integraal) over \mathbf{Q} en ω_n , waarbij het integrandum overal positief is. Dat betekent:

$$O_{2N}[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] \geq 0. \quad (\text{B.96})$$

en dat is wat we moesten bewijzen.

B.2.4 Bewijs dat $\tilde{O}_{2n} \geq 0$

Voor de term \tilde{O}_{2N} kunnen we een gelijkaardige redenering toepassen, maar eerst moet een extra stap gezet worden. We vertrekken van uitdrukking (B.59) voor even ordes:

$$\tilde{O}_{2N} := \frac{1}{2\hbar^{2N}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{2N}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{2N} \times \\ \times V_{\mathbf{q}_{2N}, \mathbf{q}_1}^{(1)} V_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{q}_{2N-1}, \mathbf{q}_{2N}}^{(1)} \times \\ \times \rho_{\mathbf{q}_{2N} - \mathbf{q}_1}(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_{2N-1} - \mathbf{q}_{2N}}(\tau_{2N}) \times \\ \times G_{\mathbf{q}_1}(\tau_1 - \tau_2) G_{\mathbf{q}_2}(\tau_2 - \tau_3) \dots G_{\mathbf{q}_{2N}}(\tau_{2N} - \tau_1). \quad (\text{B.97})$$

Onmiddellijk een substitutie toepassen zoals bij O_{2N} werkt hier niet, aangezien er termen zouden blijven staan die niet factoriseren. Er is echter nog een andere substitutie mogelijk, die wel vaker terugkomt wanneer we de hogere orde \tilde{O}_{2N} termen proberen te behandelen. Kies willekeurig één impuls, bijvoorbeeld \mathbf{q}_{2N} , en geef deze een bijzondere naam:

$$\mathbf{q}_{2N} := \mathbf{K}. \quad (\text{B.98})$$

De rest van de impulsen kunnen dan geschreven worden als:

$$\mathbf{q}_j \rightarrow \mathbf{q}_j + \mathbf{K} \text{ met } j \in \{1, 2, \dots, 2N-1\} \quad (\text{B.99})$$

\mathbf{K} zal dan niet meer voorkomen in de dichtheidsfuncties van het elektron:

$$\tilde{O}_{2N} := \frac{1}{2\hbar^{2N}} \sum_{\mathbf{K}} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{2N-1}} \int_0^{\hbar\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\hbar\beta} d\tau_{2N} \times \\ \times V_{\mathbf{K}, \mathbf{K} + \mathbf{q}_1}^{(1)} V_{\mathbf{K} + \mathbf{q}_1, \mathbf{K} + \mathbf{q}_2}^{(1)} \dots V_{\mathbf{K} + \mathbf{q}_{2N-2}, \mathbf{K} + \mathbf{q}_{2N-1}}^{(1)} V_{\mathbf{K} + \mathbf{q}_{2N-1}, \mathbf{K}}^{(1)} \times \\ \times \rho_{\mathbf{q}_1}^*(\tau_1) \rho_{\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2}(\tau_2) \dots \rho_{\mathbf{q}_{2N-2} - \mathbf{q}_{2N-1}}(\tau_{2N-1}) \rho_{\mathbf{q}_{2N}}(\tau_{2N}) \times \\ \times G_{\mathbf{K} + \mathbf{q}_1}(\tau_1 - \tau_2) G_{\mathbf{K} + \mathbf{q}_2}(\tau_2 - \tau_3) \dots G_{\mathbf{K} + \mathbf{q}_{2N-1}}(\tau_{2N-1} - \tau_{2N}) \times \\ \times G_{\mathbf{K}}(\tau_{2N} - \tau_1). \quad (\text{B.100})$$

Merk op dat er nergens een aanname moest gemaakt worden over de vorm van $\rho_{\mathbf{k}}(\tau)$. Dit betekent dat deze afleiding ook geldig is voor de effectieve actiefunctonaal voor meerdere elektronen. Dit betekent dat we ook in hoofdstuk 7 de variationele ongelijkheid behouden.

Merk nog op dat de integratievariabele \mathbf{K} nergens in de dichtheidsmatrices $\rho_{\mathbf{q}}(\tau)$ voorkomt. Voor onze specifieke keuze $\omega_{\mathbf{k}} = \omega_0$, en $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ gegeven door (3.120), betekent dit dat de integraal over \mathbf{K} formeel nog kan uitgewerkt worden zonder kennis over het elektronprobleem. De integraal over \mathbf{K} zal echter divergeren, omdat:

$$V_{\mathbf{K}+\mathbf{q}_1, \mathbf{K}+\mathbf{q}_2}^{(1)} \sim |\varepsilon_{ijl}| \frac{n_i^{\mathbf{K}+\mathbf{q}_1} n_j^{\mathbf{K}+\mathbf{q}_2} n_{\mathbf{q}_l-\mathbf{q}_2}}{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|}, \quad (\text{B.113})$$

en er dus geen $|\mathbf{K}|$ in de noemer komt te staan. Gelijkaardig aan de integraal die we berekend hebben in hoofdstuk 4.2.2 kunnen we deze integraal eindig houden door een cutoff voor de impuls te gebruiken, gelijk aan de rand van de eerste Brillouinzone, waardoor er een factor \tilde{V}_0 voorop komt te staan.

Dit is de enige integraal in uitdrukking (B.110) die zal divergeren. In uitdrukking (B.94) voor O_{2N} kunnen we deze redenering niet toepassen, en zal er geen enkele integraal divergeren. Dit betekent dus dat alle termen \tilde{O}_n in de effectieve actie (6.45) een factor $1/\tilde{V}_0$ groter zijn dan de termen O_n . Dit is de reden waarom we in de hoofdtekst de term O_2 verwaarlozen: aangezien ons model enkel geldt in de continuümlimiet kunnen we veronderstellen dat $\tilde{V}_0 \ll 1$, waardoor de termen O_2 verwaarloosbaar zal zijn ten opzichte van de term \tilde{O}_2 .

Verwachtingswaarden binnen S_0

In deze appendix berekenen we de genererende verwachtingswaarden en de toestandssom van het meest algemene kwadratische modelsysteem, voor N onderscheidbare elektronen. Hieruit zullen we dan de gevallen $N = 1$ voor hoofdstuk 6 en $N = 2$ voor hoofdstuk 7 afleiden. Deze appendix is zeer technisch en wiskundig, en kan gerust door de lezer worden overgeslagen: vergelijkingen (6.77) en (7.36) zijn voldoende om de rest van de thesis te kunnen volgen. In wat volgt presenteren we eerder een overzicht van de berekening: veel van de rechtstreekse berekeningen werden weggelaten.

Er wordt verondersteld dat de N elektronen gelijk zijn, maar wel onderscheidbaar. De gemiddelde positie van elk elektron is \mathbf{a}_i . Dan kan de modelactie voor N elektronen met massa m geschreven worden als:

$$S_0[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = \frac{m}{2} \int_0^{\hbar\beta} \sum_{j=1}^N \dot{\mathbf{r}}_j(\tau)^2 d\tau \quad (\text{C.1})$$

$$+ \frac{m}{2} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \left(\begin{aligned} &\frac{1}{2} f(\tau - \sigma) \sum_{j=1}^2 [\mathbf{r}_j(\tau) - \mathbf{r}_j(\sigma)]^2 \\ &+ g(\tau - \sigma) \sum_{i>j=1}^N [\mathbf{r}_i(\tau) - \mathbf{r}_j(\sigma) - \mathbf{a}_i + \mathbf{a}_j]^2 \end{aligned} \right) d\tau d\sigma. \quad (\text{C.2})$$

De variationele parameters zijn \mathbf{a}_i , $f(\tau)$, en $g(\tau)$. We zullen nu de volgende “genererende” verwachtingswaarde uitrekenen ten opzichte van dit modelsysteem:

$$\left\langle \exp \left(i \sum_{j=1}^N \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) \cdot \mathbf{r}_j(\tau) d\tau \right) \right\rangle_0, \quad (\text{C.3})$$

door rechtstreekse padintegratie. Deze genererende verwachtingswaarde kan afgeleid worden uit de volgende grootheid:

$$J[\mathbf{F}_j(\tau)] = \int \mathcal{D}\mathbf{r}_j e^{-\frac{1}{\hbar} S_0 + i \sum_{j=1}^N \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) \cdot \mathbf{r}_j(\tau) d\tau}, \quad (\text{C.4})$$

waarbij de integralen over $\mathcal{D}\mathbf{r}_1$ en $\mathcal{D}\mathbf{r}_2$ cyclische padintegralen zijn. Het is dan duidelijk dat zowel de toestandssom als de verwachtingswaarde uit J kunnen gehaald worden, via:

$$Z_0 = J[\mathbf{0}] \quad (\text{C.5})$$

$$\left\langle \exp \left(i \sum_{j=1}^N \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) \cdot \mathbf{r}_j(\tau) d\tau \right) \right\rangle_0 = \frac{J[\mathbf{F}_j(\tau)]}{J[\mathbf{0}]}. \quad (\text{C.6})$$

In de praktijk staat er een voorfactor maal een exponentiële factor die $\mathbf{F}_1(\tau)$ en $\mathbf{F}_2(\tau)$ bevat: de voorfactor is dan Z_0 , terwijl de verwachtingswaarde overeenkomt met de exponentiële factor.

De gemiddelde posities \mathbf{a}_j kunnen geëlimineerd worden met de volgende substitutie:

$$\mathbf{r}_j(\tau) = \mathbf{x}_j(\tau) + \mathbf{a}_j. \quad (\text{C.7})$$

Hiermee kan het effect van \mathbf{a} onmiddellijk afgezonderd worden:

$$J[\mathbf{F}_j(\tau)] = \exp\left(i \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j \cdot \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) d\tau\right) \int \mathcal{D}\mathbf{r}_j e^{-\frac{1}{\hbar} S_0[\mathbf{x}_j] + i \sum_{j=1}^N \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) \cdot \mathbf{r}_j(\tau) d\tau}. \quad (\text{C.8})$$

We noemen de resterende padintegraal $\mathcal{J}[\mathbf{F}_1(\tau), \mathbf{F}_2(\tau)]$. Deze is het gemakkelijkste te berekenen in de Fourier-Matsubara ruimte. Met de volgende uitdrukkingen voor de Fourier-Matsubara transformatie van de paden:

$$\mathbf{x}_j(\tau) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \mathbf{x}_{j,n} e^{i\omega_n \tau}, \quad (\text{C.9})$$

$$\mathbf{x}_{j,n} = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{x}_j(\tau) e^{-i\omega_n \tau} d\tau, \quad (\text{C.10})$$

en de volgende integratiemaat [139]:

$$\int \mathcal{D}\mathbf{x}(\tau) \rightarrow \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{x}_0}{\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} \prod_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathbb{C}^3} \frac{d^3 \mathbf{x}_n}{\left(\frac{\pi}{\beta m \omega_n^2}\right)^3}, \quad (\text{C.11})$$

komt er na een rechtstreekse berekening:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}[\mathbf{F}_j(\tau)] &= \prod_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{x}_{j,0}}{\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathbb{C}^3} \frac{d^3 \mathbf{x}_{j,n}}{\left(\frac{\pi}{\beta m \omega_n^2}\right)^3} \right) \times \\ &\exp\left(\begin{aligned} &\sum_{n \in \mathbb{Z}} -\frac{m\beta}{2} \omega_n^2 \left((A_+(\omega_n) + A_-(\omega_n)) \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \mathbf{x}_{j,n} \right|^2 + A_-(\omega_n) \sum_{j=1}^N |\mathbf{x}_{j,n}|^2 \right) \\ &-i\hbar\beta \sum_{n \in \mathbb{Z}} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{j,n} \cdot \mathbf{x}_{j,-n} \end{aligned} \right), \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

waarbij we twee profiel functies $A_+(\omega)$ en $A_-(\omega)$ hebben gedefiniëerd:

$$A_+(\omega_n) = 1 + \hbar\beta \frac{f_0 - f_n + (N-1)(g_0 - g_n)}{\omega_n^2}, \quad (\text{C.13})$$

$$A_-(\omega_n) = 1 + \hbar\beta \frac{f_0 - f_n + g_0 + g_n}{\omega_n^2}, \quad (\text{C.14})$$

ofwel:

$$A_+(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau + \frac{4(N-1)}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) g(\tau) d\tau, \quad (\text{C.15})$$

$$A_-(\omega) = 1 + \frac{4}{\omega} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \sin^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) f(\tau) d\tau + \frac{4}{\omega^2} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} \cos^2\left(\frac{\omega\tau}{2}\right) g(\tau) d\tau. \quad (\text{C.16})$$

Elk van de Fourier-Matsubara componenten in de padintegraal (C.12) is nu ontkoppeld, zodat het probleem zich reduceert tot een reeks multidimensionale Gaussische integralen. Om ook de coördinaten van elkaar te ontkoppelen, kan men overgaan op Jacobi coördinaten:

$$\mathbf{y}_j = \left(\frac{1}{j} \sum_{k=1}^j \mathbf{x}_k \right) - \mathbf{x}_{k+1}, \quad (\text{C.17})$$

$$\mathbf{y}_N = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \mathbf{x}_k. \quad (\text{C.18})$$

De Jacobiaan van deze transformatie is 1. Een volgende rechtstreekse berekening levert dan:

$$\mathcal{J}[\mathbf{F}_j(\tau)] = \prod_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \frac{d^3 \mathbf{y}_{j,0}}{\left(\frac{2\pi\hbar^2\beta}{m} \right)^{\frac{3}{2}}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \int_{\mathbb{C}^3} \frac{d^3 \mathbf{y}_{j,n}}{\left(\frac{\pi}{\beta m \omega_n^2} \right)^3} \right) \times \quad (\text{C.19})$$

$$\exp \left(\sum_{n \in \mathbb{Z}} -\frac{m\beta}{2} \omega_n^2 \left(A_+(\omega_n) N |\mathbf{y}_{N,n}|^2 + A_-(\omega_n) \sum_{j=1}^{N-1} \frac{j}{j+1} |\mathbf{y}_{j,n}|^2 \right) - i\hbar\beta \sum_{i,j=1}^N M_{ij} \mathbf{F}_{i,n} \cdot \mathbf{y}_{j,-n} \right), \quad (\text{C.20})$$

waarbij M_{ij} de transformatiematrix is om de \mathbf{x} -coördinaten te schrijven in termen van de Jacobi coördinaten:

$$M_{ij} = \delta_{j,N} + \frac{1}{j+1} \Theta(N-1 \geq j \geq i) - \frac{j}{j+1} \delta_{j,i-1}. \quad (\text{C.21})$$

De totale padintegraal \mathcal{J} kan opgesplitst worden als een product van Matsubara componenten:

$$\mathcal{J}[\mathbf{F}_j(\tau)] := \mathcal{J}_0[\mathbf{F}_j(\tau)] \prod_{n=1}^{+\infty} \mathcal{J}_n[\mathbf{F}_j(\tau)]. \quad (\text{C.22})$$

Om \mathcal{J}_0 uit te rekenen, zijn de volgende limieten nodig:

$$\lim_{\omega_n \rightarrow 0} \omega_n^2 A_+(\omega_n) = 0, \quad (\text{C.23})$$

$$\lim_{\omega_n \rightarrow 0} \omega_n^2 A_-(\omega_n) = 2\hbar\beta g_0. \quad (\text{C.24})$$

Er komt voor \mathcal{J}_0 :

$$\mathcal{J}_0[\mathbf{F}_j(\tau)] = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} \exp \left(-m\hbar\beta^2 g_0 \sum_{j=1}^{N-1} \frac{j}{j+1} |\mathbf{y}_j|^2 + i\hbar\beta \sum_{i,j=1}^N M_{ij} \mathbf{F}_{i,0} \cdot \mathbf{y}_j \right) d^3 \mathbf{y}_j. \quad (\text{C.25})$$

Merk op dat er geen kwadratische term voor \mathbf{y}_N in de exponent staat. Dit is een gevolg van het feit dat \mathbf{y}_N het massamiddelpunt van de elektronen voorstelt: dit massamiddelpunt kan vrij bewegen. Aangezien $M_{iN} = 1$ convergeert de integraal alleen als:

$$\sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{j,0} = 0 \Leftrightarrow \int_0^{\hbar\beta} \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_j(\tau) d\tau = 0. \quad (\text{C.26})$$

Ook dit is een logische voorwaarde: er mag geen totale kracht op het systeem worden uitgeoefend, alleen interne krachten met als som 0. Als we de integraal over \mathbf{y}_N dan over een eindig volume laten gaan, kunnen we \mathcal{J}_0 uitrekenen. Met de volgende standaard Gaussische integraal:

$$\int_{\mathbb{R}^3} e^{-a\mathbf{x}^2 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{x}} d^3\mathbf{x} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\mathbf{b}^2}{4a}\right), \quad (\text{C.27})$$

volgt er na nog een rechtstreekse berekening:

$$\mathcal{J}_0[\mathbf{F}_j(\tau)] = V \left(\frac{mN}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} (2\hbar^3\beta^3g_0)^{-\frac{3}{2}(N-1)} \exp\left(-\frac{\hbar}{4mg_0} \sum_{i,j=1}^N \left(\delta_{ij} - \frac{1}{N}\right) \mathbf{F}_{i,0} \cdot \mathbf{F}_{j,0}\right). \quad (\text{C.28})$$

Merk op dat dit resultaat enkel geldig is als $g_0 \neq 0$. Als $g_0 = 0$ stelt de modelactie van N ontkoppelde polaronen voor. Dit is een limiet die redelijk vaak voorkomt in hoofdstuk 7, aangezien we de energie van het bipolaron telkens moeten vergelijken met de energie van twee ontkoppelde polaronen. Ook in de limiet van zwakke koppeling of sterke Coulomb-interactie zal het energiminimum bij twee ontkoppelde polaronen voorkomen. In dat geval worden alle integralen over \mathbf{y}_j divergent, en komt er een totale factor V^N voorop. Een nieuwe berekening levert dat dit resultaat kan verkregen worden door we de volgende substitutie maken in de vrije energie wanneer $g_0 = 0$:

$$g_0 \rightarrow \frac{\pi}{m\hbar\beta^2V^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{C.29})$$

In deze thesis ligt de focus op de limiet van temperatuur 0. In dat geval blijken al deze subtiliteiten weg te vallen: in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ wordt g_0 alsnog nul. We zullen dus met vergelijking (C.28) blijven verderwerken.

Vervolgens berekenen we \mathcal{J}_n :

$$\mathcal{J}_n[\mathbf{F}_j(\tau)] = \left(\frac{\beta m \omega_n^2}{\pi}\right)^{3N} \times \quad (\text{C.30})$$

$$\times \int_{\mathbb{C}^3} \exp\left(\begin{array}{l} -m\beta\omega_n^2 \left[A_+(\omega_n)N|\mathbf{y}_N|^2 + A_-(\omega_n) \sum_{j=1}^{N-1} \frac{j}{j+1} |\mathbf{y}_j|^2 \right] \\ -i\hbar\beta \sum_{i,j=1}^N M_{ij}(\mathbf{F}_{i,-n} \cdot \mathbf{y}_j + \mathbf{F}_{i,n} \cdot \mathbf{y}_j^*) \end{array}\right) d^3\mathbf{y}_j. \quad (\text{C.31})$$

De berekening is opnieuw rechtstreeks, en deze keer hebben alle \mathbf{y}_j ook een kwadratische term. Met de volgende Gaussische integraal:

$$\int_{\mathbb{C}^3} e^{-a|\mathbf{x}|^2 + \mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{x} + \mathbf{b}_2 \cdot \mathbf{x}^*} d^3\mathbf{x} = \left(\frac{\pi}{a}\right)^3 \exp\left(\frac{\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2}{a}\right), \quad (\text{C.32})$$

komt er:

$$\mathcal{J}_n[\mathbf{F}_j(\tau)] = (A_-(\omega_n)^{N-1} A_+(\omega_n))^{-3} \times \quad (\text{C.33})$$

$$\times \exp\left(-\frac{\hbar^2\beta}{m\omega_n^2} \sum_{i,j=1}^N \left[\frac{1}{A_-(\omega_n)} \left(\delta_{ij} - \frac{1}{N}\right) + \frac{1}{NA_+(\omega_n)} \right] \mathbf{F}_{i,n} \cdot \mathbf{F}_{j,-n}\right). \quad (\text{C.34})$$

Combinatie van vergelijkingen (C.33) en (C.28) levert voor \mathcal{J} :

$$\begin{aligned} \mathcal{J}[\mathbf{F}_j(\tau)] &= V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{A_+(\omega_n)} \right)^3 \frac{1}{(2\hbar^3\beta^3g_0)^{\frac{3}{2}(N-1)}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{A_-(\omega_n)} \right)^{3(N-1)} \\ &\times \exp \left(- \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{\hbar^2\beta}{2m\omega_n^2N} \left[\begin{aligned} &\left(\frac{1}{A_+(\omega_n)} + \frac{N-1}{A_-(\omega_n)} \right) \sum_{j=1}^N \mathbf{F}_{j,n} \cdot \mathbf{F}_{j,-n} \\ &+ \left(\frac{1}{A_+(\omega_n)} - \frac{1}{A_-(\omega_n)} \right) \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_{i,n} \cdot \mathbf{F}_{j,-n} \end{aligned} \right] \right). \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

De voorfactor in deze uitdrukking is de toestandssom van de modelactie:

$$Z_0 = V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{A_+(\omega_n)} \right)^3 \frac{1}{(2\hbar^3\beta^3g_0)^{\frac{3}{2}(N-1)}} \left(\prod_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{A_-(\omega_n)} \right)^{3(N-1)}, \quad (\text{C.36})$$

en hier volgt ook onmiddellijk de vrije energie uit:

$$F_0 = \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} [\ln(A_+(\omega_n)) + (N-1)\ln(A_-(\omega_n))] \quad (\text{C.37})$$

$$- \frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3(N-1)}{2\beta} \ln(2\hbar^3\beta^3g_0). \quad (\text{C.38})$$

De resultaten die nodig zijn in hoofdstukken 6 en 7 zijn die voor $N = 1$ en $N = 2$:

$$F_0(N=1) = \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \ln(A(\omega_n)) - \frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right), \quad (\text{C.39})$$

$$F_0(N=2) = \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} [\ln(A_+(\omega_n)) + \ln(A_-(\omega_n))] - \frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2\beta} \ln(2\hbar^3\beta^3g_0). \quad (\text{C.40})$$

De resultaten voor $N = 1$ hangen slechts af van één profiel functie, die we $A(\omega)$ noemen. Alle termen evenredig met $g(\tau)$ vallen weg als $N = 1$ gesteld wordt, zoals verwacht.

De exponentiële factor zal gelinkt zijn aan de verwachtingswaarde (er is ook nog de term evenredig met de \mathbf{a}_j). Deze kan opnieuw in de reële ruimte geschreven worden door de expliciete uitdrukkingen voor de Fourier-Matsubara coëfficiënten terug in te vullen:

$$\mathbf{F}_{j,n} = \frac{1}{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) e^{-i\omega_n\tau} d\tau. \quad (\text{C.41})$$

Daarmee komt er de volgende uitdrukking:

$$\mathcal{J}[\mathbf{F}_j(\tau)] = Z_0 \exp \left(\frac{\hbar}{4m} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \left[\begin{aligned} &\mathfrak{D}_{11}(\tau - \sigma) \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i(\tau) \cdot \mathbf{F}_i(\sigma) \\ &2\mathfrak{D}_{12}(\tau - \sigma) \sum_{i>j=1}^N \mathbf{F}_i(\tau) \cdot \mathbf{F}_j(\sigma) \end{aligned} \right] d\tau d\sigma \right), \quad (\text{C.42})$$

waarbij de volgende twee functies gedefiniëerd werden:

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = -\frac{2}{N\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{i\omega_n \tau}}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} - \frac{2(N-1)}{N\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{i\omega_n \tau}}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)} + c, \quad (\text{C.43})$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = -\frac{2}{N\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{i\omega_n \tau}}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{2}{N\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{e^{i\omega_n \tau}}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)} + c. \quad (\text{C.44})$$

De functie $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ is gerelateerd aan de interactie van de elektronen met zichzelf, terwijl de functie $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ het effect van de interacties tussen de elektronen onderling vastlegt. In deze uitdrukkingen staat nog een constante c . Deze constante is vrij te kiezen, en zal het resultaat niet beïnvloeden zolang aan de fysische voorwaarde (C.26) voldaan is. Het blijkt nuttig te zijn voor verdere berekeningen dat $\mathfrak{D}_{11}(0) = 0$, dus we kiezen c zodat aan deze voorwaarde voldaan is:

$$c = \frac{2}{N\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{2(N-1)}{N\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)}. \quad (\text{C.45})$$

Dit geeft uiteindelijk de volgende uitdrukkingen voor de functies $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$:

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = \frac{8}{N\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n \tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{8(N-1)}{N\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n \tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)}, \quad (\text{C.46})$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = \frac{8}{N\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n \tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} - \frac{8}{N\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{\omega_n \tau}{2}\right)}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)} + \frac{2}{\hbar\beta} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \frac{1}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)}. \quad (\text{C.47})$$

Deze functies zijn volledig vastgelegd door de profielfuncties $A_+(\omega_n)$ en $A_-(\omega_n)$, en zijn dus praktisch nuttig.

Tenslotte kan de genererende verwachtingswaarde berekend worden door vergelijking (C.8) te combineren met (C.42). Het resultaat is de volgende uitdrukking in termen van de twee functies $\mathfrak{D}_{11}(\tau)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$:

$$\begin{aligned} & \left\langle \exp \left(i \sum_{j=1}^N \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) \cdot \mathbf{r}_j(\tau) d\tau \right) \right\rangle_0 \quad (\text{C.48}) \\ & = \exp \left(i \sum_{j=1}^N \mathbf{a}_j \cdot \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}_j(\tau) d\tau + \frac{\hbar}{4m} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \left[\begin{array}{l} \mathfrak{D}_{11}(\tau - \sigma) \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i(\tau) \cdot \mathbf{F}_i(\sigma) \\ 2\mathfrak{D}_{12}(\tau - \sigma) \sum_{i>j=1}^N \mathbf{F}_i(\tau) \cdot \mathbf{F}_j(\sigma) \end{array} \right] d\tau d\sigma \right). \quad (\text{C.49}) \end{aligned}$$

Dit is een algemeen resultaat voor de N -elektron modelactie: kunnen quasi alle andere verwachtingswaarden kunnen uit dit resultaat afgeleid worden zonder verdere padintegralen uit te rekenen. Merk op dat dit resultaat enkel geldt voor onderscheidbare elektronen: voor identieke elektronen moet fermionstatistiek toegepast worden, wat een zeer ander resultaat zal geven. Een gelijkaardige afleiding voor ononderscheidbare bosonen kan teruggevonden worden in [141].

In de hoofdstuk van de thesis hebben we twee specifieke gevallen nodig: $N = 1$ in hoofdstuk 6, en $N = 2$ in hoofdstuk 7. Voor $N = 1$ is er maar één profielfunctie $A(\omega) := A_+(\omega)$ en één pseudotijd $\mathfrak{D}(\tau) := \mathfrak{D}_{11}(\tau)$ nodig, aangezien $A_-(\omega)$ en $\mathfrak{D}_{12}(\tau)$ uit alle

resultaten wegvallen. Ook kan $\mathbf{a} = \mathbf{0}$ gekozen worden vanwege translatie-invariantie. Dan komt er dus:

$$\left\langle \exp \left(i \int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{r}(\tau) d\tau \right) \right\rangle_0 = \exp \left(\frac{\hbar}{4m} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \mathfrak{D}(\tau - \sigma) \mathbf{F}(\tau) \cdot \mathbf{F}(\sigma) d\tau d\sigma \right), \quad (\text{C.50})$$

met:

$$\mathfrak{D}(\tau) = \frac{8}{N\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left(\frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\omega_n^2 A(\omega_n)}. \quad (\text{C.51})$$

Voor $N = 2$ zijn wel degelijk beide functies nodig, en komt er:

$$\begin{aligned} \left\langle \exp \left(i \int_0^{\hbar\beta} (\mathbf{F}_1(\tau) \cdot \mathbf{r}_1(\tau) + \mathbf{F}_2(\tau) \cdot \mathbf{r}_2(\tau)) d\tau \right) \right\rangle_0 &= \exp \left(\frac{i}{2} \mathbf{a} \cdot \int_0^{\hbar\beta} [\mathbf{F}_1(\tau) - \mathbf{F}_2(\tau)] d\tau \right) \times \\ &\times \exp \left(\frac{\hbar}{4m} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \left(\mathfrak{D}_{11}(\tau - \sigma) [\mathbf{F}_1(\tau) \cdot \mathbf{F}_1(\sigma) + \mathbf{F}_2(\tau) \cdot \mathbf{F}_2(\sigma)] \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2\mathfrak{D}_{12}(\tau - \sigma) \mathbf{F}_1(\tau) \cdot \mathbf{F}_2(\sigma) \right) d\tau d\sigma \right), \end{aligned} \quad (\text{C.52})$$

waarbij we hebben gekozen dat $\mathbf{a}_1 = \frac{\mathbf{a}}{2}$ en $\mathbf{a}_2 = -\frac{\mathbf{a}}{2}$, en:

$$\mathfrak{D}_{11}(\tau) = \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left(\frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left(\frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)}, \quad (\text{C.53})$$

$$\mathfrak{D}_{12}(\tau) = \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\sin^2 \left(\frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\omega_n^2 A_+(\omega_n)} + \frac{4}{\hbar\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{\cos^2 \left(\frac{\omega_n \tau}{2} \right)}{\omega_n^2 A_-(\omega_n)} + \frac{1}{\hbar^2 \beta^2 g_0}. \quad (\text{C.54})$$

Dit zijn de resultaten die vermeld worden in de hoofdstekst. De laatste term van vergelijking (C.54) is de helft van de $n = 0$ term van de tweede som. Vaak zullen we in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$ werken, en kan deze term gewoon genegeerd worden.

Andere variationele methodes

Om de energie van het Fröhlich polaron te berekenen zijn er naast de Greense functie methode ook nog een aantal variationele methodes beschikbaar. Deze zijn de Lee-Low-Pines (LLP) methode [60], Landau-Pekar methode [61, 62], en de Feynman padintegraal methode [63]. We hebben al deze methodes kort besproken in hoofdstuk 2, maar om de energie van het anharmonisch polaron te berekenen hebben we enkel de padintegraal-methode gebruikt (zie hoofdstuk 6). Dit komt omdat de Lee-Low-Pines methode en de Landau-Pekar methode allebei de toename in de bindingsenergie sterk onderschatten. In deze appendix zullen we aantonen waarom dit het geval is, en dat de resultaten van zowel de Lee-Low-Pines methode als de Landau-Pekar methode in het padintegraalformalisme vervat zitten als we enkel geïnteresseerd zijn in de energie van het polaron. Voor heel deze appendix verwaarlozen we de 3-fonon termen, net zoals we in hoofdstuk 6 hebben gedaan.

D.1 Integraalvergelijkingen voor LLP en Pekar

De Lee-Low-Pines methode en de Landau-Pekar methode kunnen op een gelijkaardige manier beschreven worden. Beiden vertrekken vanuit een variationele golf functie, gegeven door vergelijkingen (2.43) en (2.52):

$$|\Psi_{\text{LLP}}\rangle = e^{-S_1} |\mathbf{k}\rangle \otimes |\psi_{\text{ph}}\rangle, \quad (\text{D.1})$$

$$|\Psi_{\text{Pekar}}\rangle = |\psi_{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{\text{ph}}\rangle. \quad (\text{D.2})$$

waarbij de Lee-Low-Pines transformatie S_1 gegeven is door:

$$S_1 := i \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{\text{el}} \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{k}}, \quad (\text{D.3})$$

en $|\mathbf{k}\rangle$ een vlakke golf elektrongolf functie voorstelt. Aangezien we enkel geïnteresseerd zijn in de grondtoestandsenergie zullen we deze vervangen door $|\mathbf{0}\rangle$, een constante golf functie zonder impuls. De elektrongolf functie ψ_{el} in de Pekar variationele golf functie is vrij te kiezen, en zal voor de rest van dit hoofdstuk Gaussisch verondersteld worden. De Lee-Low-Pines variationele golf functie is een goede benadering voor de echte golf functie bij zwakke koppeling $\alpha \ll 1$ [60]. De Landau-Pekar variationele golf functie is gebaseerd op de adiabatische benadering, en is dus accuraat wanneer $\alpha \gg 1$.

In beide variationele golf functies wordt verondersteld dat de fonogolf functie een coherente toestand is:

$$|\psi_{\text{ph}}\rangle = e^{-S_2} |\emptyset\rangle = \exp\left(-\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^* \hat{b}_{\mathbf{k}}^\dagger\right) |\emptyset\rangle, \quad (\text{D.4})$$

waarbij $f_{\mathbf{k}}$ een onbekende functie is, die de variationele parameter voorstelt. De variationele grondtoestandsenergie wordt nu berekend via:

$$E[f_{\mathbf{k}}] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (\text{D.5})$$

We willen deze variationele energie nu berekenen voor de anharmonische polaronhamiltoniaan (3.77)-(3.80), maar waarbij de 3-fonon termen verwaarloosd worden. Deze variationele energie kan eenvoudig berekend worden als de volgende transformatieregels gebruikt worden:

$$e^{S_1} \hat{b}_k e^{-S_1} = \hat{b}_k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{el}}, \quad e^{S_2} \hat{b}_k e^{-S_2} = \hat{b}_k + f_{\mathbf{k}}, \quad (\text{D.6})$$

$$e^{S_1} \hat{b}_k^\dagger e^{-S_1} = \hat{b}_k^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{el}}, \quad e^{S_2} \hat{b}_k^\dagger e^{-S_2} = \hat{b}_k^\dagger + f_{\mathbf{k}}^*, \quad (\text{D.7})$$

$$e^{S_1} \hat{\mathbf{p}}_{el} e^{-S_1} = \hat{\mathbf{p}}_{el} - \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k, \quad e^{S_2} \hat{\mathbf{p}}_{el} e^{-S_2} = \hat{\mathbf{p}}_{el}. \quad (\text{D.8})$$

Voor de Landau-Pekar methode kunnen nog de kinetische energie E_{kin} en Fouriertransformatie van de elektrondichtheid $\rho_{el}(\mathbf{k})$ gedefinieerd worden:

$$E_{\text{kin}} := \left\langle \psi_{el} \left| \frac{\mathbf{p}_{el}}{2m_b} \right| \psi_{el} \right\rangle, \quad (\text{D.9})$$

$$\rho_{el}(\mathbf{k}) := \langle \psi_{el} | e^{i\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}_{el}} | \psi_{el} \rangle. \quad (\text{D.10})$$

Dan komt er voor de variationele energie in de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar methode:

$$E_{\text{LLP}}[f_{\mathbf{k}}] = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} |f_{\mathbf{k}}|^2 \right)^2 + \sum_{\mathbf{k}} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) |f_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} (f_{-\mathbf{k}}^* + f_{\mathbf{k}}) \quad (\text{D.11})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} (f_{-\mathbf{k}}^* + f_{\mathbf{k}}) (f_{\mathbf{q}}^* + f_{-\mathbf{q}}), \quad (\text{D.12})$$

$$E_{\text{Pekar}}[f_{\mathbf{k}}] = E_{\text{kin}} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} |f_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{el}(\mathbf{k}) (f_{-\mathbf{k}}^* + f_{\mathbf{k}}) \quad (\text{D.13})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \rho_{el}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) (f_{-\mathbf{k}}^* + f_{\mathbf{k}}) (f_{\mathbf{q}}^* + f_{-\mathbf{q}}). \quad (\text{D.14})$$

Deze uitdrukkingen kunnen op de volgende manier vereenvoudigd worden. Ten eerste is de eerste term in (D.12) gelijk aan nul, aangezien er geen voorkeursrichting in het systeem is: de enige mogelijke voorkeursrichting is de totale impuls \mathbf{P} [60], maar deze kan gelijk aan nul gesteld worden aangezien we enkel in de grondtoestandsenergie geïnteresseerd zijn. Ten tweede kan de functie $f_{\mathbf{k}}$ opgesplitst worden in een symmetrisch en antisymmetrisch deel:

$$f_{\mathbf{k}} := -S_{-\mathbf{k}} - A_{-\mathbf{k}}, \quad (\text{D.15})$$

$$S_{\mathbf{k}} := -\frac{f_{-\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^*}{2}, \quad (\text{D.16})$$

$$A_{\mathbf{k}} := -\frac{f_{-\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^*}{2}. \quad (\text{D.17})$$

Dan komt er voor de grondtoestandsenergieën:

$$E_{\text{LLP}}[S_{\mathbf{k}}, A_{\mathbf{k}}] = \sum_{\mathbf{k}} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) [|S_{\mathbf{k}}|^2 + |A_{\mathbf{k}}|^2] - 2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} S_{\mathbf{k}}^* + 2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} S_{\mathbf{k}}^* S_{\mathbf{q}}, \quad (\text{D.18})$$

$$E_{\text{Pekar}}[S_{\mathbf{k}}, A_{\mathbf{k}}] = E_{\text{kin}} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} [|S_{\mathbf{k}}|^2 + |A_{\mathbf{k}}|^2] - 2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}}^* \quad (\text{D.19})$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) S_{\mathbf{k}}^* S_{\mathbf{q}}. \quad (\text{D.20})$$

De minimalisatie naar $A_{\mathbf{k}}$ is nu triviaal: aangezien $A_{\mathbf{k}}$ altijd een positieve bijdrage aan de energie levert, is de energie minimaal wanneer $A_{\mathbf{k}} = 0$. Dit geeft iets eenvoudigere uitdrukkingen voor de grondtoestandsenergieën:

$$E_{\text{LLP}}[S_{\mathbf{k}}] = \sum_{\mathbf{k}} \left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) |S_{\mathbf{k}}|^2 - 2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} S_{\mathbf{k}}^* + 2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} S_{\mathbf{k}}^* S_{\mathbf{q}}, \quad (\text{D.21})$$

$$E_{\text{Pekar}}[S_{\mathbf{k}}] = E_{\text{kin}} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} |S_{\mathbf{k}}|^2 - 2 \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}}^* + 2 \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) S_{\mathbf{k}}^* S_{\mathbf{q}}. \quad (\text{D.22})$$

Om de minimalisatie naar $S_{\mathbf{k}}$ uit te voeren, kunnen we een functionaalafgeleide nemen naar $S_{\mathbf{k}}^*$, en eisen dat deze functionaalafgeleide gelijk is aan 0. Rekening houdend met de voorwaarde $S_{\mathbf{k}}^* = S_{-\mathbf{k}}$ komen er dan de volgende twee integraalvergelijkingen:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} + \hbar\omega_{\mathbf{k}} \right) S_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} S_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{k}}^{(F)}, \quad (\text{Lee-Low-Pines}) \quad (\text{D.23})$$

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) S_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}). \quad (\text{Landau-Pekar}) \quad (\text{D.24})$$

Tenslotte kunnen deze integraalvergelijkingen ingevuld worden in de uitdrukkingen voor de grondtoestandsenergie:

$$E_{\text{LLP}}[S_{\mathbf{k}}] = - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} S_{\mathbf{k}}, \quad (\text{Lee-Low-Pines}) \quad (\text{D.25})$$

$$E_{\text{Pekar}}[S_{\mathbf{k}}] = E_{\text{kin}} - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} \rho_{\text{el}}^*(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}}. \quad (\text{Landau-Pekar}) \quad (\text{D.26})$$

De oplossingsmethode voor beide methodes is nu hetzelfde: de integraalvergelijking (D.23) of (D.24) moet opgelost worden naar $S_{\mathbf{k}}$, en zodra $S_{\mathbf{k}}$ gevonden zijn kunnen deze ingevuld worden in (D.25) of (D.26) om de grondtoestandsenergie van het polaron te vinden. Merk op dat deze vergelijkingen voor het Fröhlich polaron ($V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(1)} = 0$) gewoon algebraïsch op te lossen zijn [60, 61]: de integraalvergelijking komt pas tevoorschijn wanneer we de 1-elektron-2-fonon interactie mee in rekening proberen te brengen.

In de Landau-Pekar methode is nog één extra stap: daar moet ook een elektrongolf-functie gekozen worden in termen van een aantal variationele parameters. Aangezien de Landau-Pekar methode geldig is bij sterke koppeling, is het logisch om een gelokaliseerde golf-functie te kiezen. Een standaard keuze is een Gaussische golf-functie:

$$\psi_{\text{el}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi r_p^2} \right)^{\frac{3}{4}} \exp \left(-\frac{3r^2}{4r_p^2} \right), \quad (\text{D.27})$$

waarbij r_p de polaronstraal voorstelt, volgens de definitie $r_p^2 := \langle \psi_{\text{el}} | r^2 | \psi_{\text{el}} \rangle$. Voor deze keuze vinden we de volgende kinetische energie en elektrondichtheid:

$$E_{\text{kin}} = \frac{9\hbar^2}{8m_b r_p^2}, \quad (\text{D.28})$$

$$\rho_{\mathbf{k}} = \exp\left(-\frac{r_p^2 k^2}{6}\right). \quad (\text{D.29})$$

Na het oplossen van de integraalvergelijking (D.24) kan de energie (D.26) berekend worden voor een gegeven r_p . Daarna moeten we deze energie nog minimaliseren naar r_p om de grondtoestandsenergie met de Landau-Pekar methode te vinden.

D.2 Integraalvergelijking in de padintegraalmethode

Het padintegraalformalisme geeft ook een variationele bovengrens voor de energie van het polaron. In dit hoofdstuk zullen we aantonen dat de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar methodes als speciale gevallen binnen de padintegraalmethode vervat zitten, als de limieten van respectievelijk zwakke en sterke koppeling. Echter, daarnaast zullen we ook aantonen dat er nog een extra bijdrage aan de variationele energie is, die niet met de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar methodes kan berekend worden.

Binnen het padintegraalformalisme is de variationele bovengrens voor de vrije energie¹ gegeven door de Jensen-Feynman ongelijkheid:

$$F \leq F_0 - \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0 + \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_{\text{eff}} - S_{\text{free}} \rangle_0. \quad (\text{D.30})$$

In hoofdstuk 6 hebben we steeds uitdrukking (6.45) gebruikt voor de effectieve actie. Er is echter ook nog een andere uitdrukking (6.42), in termen van de elektron-fonon Greense functie $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda)$. Als deze uitdrukking voor de effectieve actie ingevuld wordt in de Jensen-Feynman ongelijkheid, dan komen er drie bijdrages aan de variationele energie:

$$F \leq F_{\text{kin}} - F_1 - F_2, \quad (\text{D.31})$$

met

$$F_{\text{kin}} := F_0 - \frac{1}{\hbar\beta} \langle S_0 - S_{\text{free}} \rangle_0 = \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\ln(A(\omega_n)) + \frac{1}{A(\omega_n)} - 1 \right), \quad (\text{D.32})$$

$$F_1 := \frac{1}{2\hbar^2\beta} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \langle \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rho_{\mathbf{k}'}(\tau') \rangle_0 V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} d\tau d\tau', \quad (\text{D.33})$$

$$F_2 := -\frac{1}{2\hbar\beta} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^1 \langle \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau; \lambda) \rho_{\mathbf{k}'-\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0 V_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(1)} d\tau d\lambda. \quad (\text{D.34})$$

¹We zullen in dit hoofdstuk verder werken met de vrije energie. Om de grondtoestandsenergie te vinden nemen we eenvoudigweg de limiet $\beta \rightarrow +\infty$.

Hierbij voldoet de elektron-fonon Greense functie aan integraalvergelijking (6.43):

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda) + \frac{\lambda}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}(\sigma) \mathcal{G}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; \lambda) d\sigma = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau'), \quad (\text{D.35})$$

Merk op dat $F_1 \geq 0$ en $F_2 \geq 0$. Dit kunnen we zien door deze te herschrijven in termen van de O_n -termen en de \tilde{O}_n -termen uit hoofdstuk (6):

$$F_1 = \frac{1}{\beta} \sum_{n=0}^{+\infty} (-1)^n \langle O_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] \rangle_0, \quad (\text{D.36})$$

$$F_2 = \frac{1}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{(-1)^n}{n} \langle \tilde{O}_n[\mathbf{r}_{\text{el}}(\tau)] \rangle_0. \quad (\text{D.37})$$

Aangezien zowel O_n als \tilde{O}_n altijd positief of nul zijn, geldt er dus inderdaad dat $F_1 \geq 0$ en $F_2 \geq 0$.

In dit hoofdstuk zullen we aantonen dat de Lee-Low-Pines methode overeenkomt met de padintegraalmethode in de limiet van zwakke koppeling, en zonder F_2 . Daarnaast zullen we hetzelfde aantonen voor de Landau-Pekar methode in de limiet van sterke koppeling. Dat F_2 niet gevonden wordt door Lee-Low-Pines en Landau-Pekar kan wiskundig begrepen worden door te kijken naar de oorsprong van F_1 en F_2 , bijvoorbeeld in uitdrukking (6.41) of (B.53) voor de padintegraal. Inderdaad, F_1 is de bijdrage van het exponentiële stuk, die voor kwadratische padintegralen overeenkomt met de klassieke actie [139]. Daarentegen is F_2 de bijdrage van de voorfactor, die overeenkomt met de kwantummechanische fluctuaties van de fononen [139]. Aangezien in de Lee-Low-Pines en Landau-Pekar methodes de fononen klassiek behandeld worden door een coherente grondtoestand voor te stellen, kunnen deze methodes nooit de kwantummechanische bijdrage F_2 bevatten. Dit kan eventueel opgelost worden door een meer accurate variationele fonontoestand voor te stellen, zoals een gecorreleerde Gaussische golf functie [159].

Aangezien $F_2 \geq 0$ zullen de Lee-Low-Pines methode en de Landau-Pekar methode nog wel variationele bovengrenzen geven, maar deze zullen minder goed zijn dan die van de padintegraalmethode. Dit is vooral belangrijk omdat F_1 een factor \tilde{V}_0 kleiner is dan F_2 (zie hoofdstuk 6). Inderdaad, in hoofdstukken 6 en 7 hebben we enkel de dominante term O_2 overgehouden, en deze zit vervat in F_2 : deze term kan dus niet gevonden worden met de Lee-Low-Pines methode of de Landau-Pekar methode.

D.2.1 Zwakke koppeling

Er kan aangetoond worden dat de variationele bovengrens (D.31) met $F_2 = 0$ in de limiet van zwakke koppeling reduceert tot de variationele bovengrens uit de Lee-Low-Pines methode, vergelijkingen (D.23) en (D.25). Ten eerste kan gezien worden dat $F_{\text{kin}} = 0$, aangezien voor zwakke koppeling de profiel functie $A(\omega) = 1$ is:

$$F_{\text{kin}} = \frac{3}{\beta} \sum_{n=1}^{+\infty} \left(\ln(A(\omega_n)) + \frac{1}{A(\omega_n)} - 1 \right) = 0. \quad (\text{D.38})$$

Om F_1 te berekenen, herschrijven we de elektron-fonon Greense functie als volgt:

$$\rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rho_{\mathbf{k}'}(\tau') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} := \mathcal{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'). \quad (\text{D.39})$$

Invullen in vergelijking (D.33) levert voor F_1 :

$$F_1 = -\frac{1}{2\hbar^2\beta} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \langle \mathcal{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau') \rangle_0 d\tau d\tau'. \quad (\text{D.40})$$

Hieruit kan gezien worden dat F_1 in de vorm (D.25) kan geschreven worden als $S_{\mathbf{k}}$ als volgt gedefiniëerd wordt:

$$S_{\mathbf{k}} := \frac{1}{2\hbar^2\beta} \sum_{\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \langle \mathcal{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau') \rangle_0 d\tau d\tau'. \quad (\text{D.41})$$

We zullen nu een integraalvergelijking opstellen voor de functie $S_{\mathbf{k}}$, gebaseerd op vergelijking (D.35). In deze vergelijking kan de definitie van $\mathcal{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau')$ ingevuld worden, en dan komt er:

$$\mathcal{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau') + \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{k}}(\sigma) \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau') d\sigma \quad (\text{D.42})$$

$$= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau') \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{k}}(\tau') V_{\mathbf{k}}^{(F)*}. \quad (\text{D.43})$$

We zullen nu de verwachtingswaarde van deze integraalvergelijking nemen. Hierbij maken we de volgende benadering:

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{k}}(\sigma) \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; \lambda) \rangle_0 \approx \langle \rho_{\mathbf{k}}^*(\tau) \rho_{\mathbf{k}}(\sigma) \rangle_0 \langle \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; \lambda) \rangle_0 \quad (\text{D.44})$$

$$= e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathcal{D}(\tau - \sigma)} \langle \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; \lambda) \rangle_0 \quad (\text{D.45})$$

Deze benadering kan geïnterpreteerd worden als een random phase benadering [140]. De interactieterm $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)}$ in de integraalvergelijking kan geïnterpreteerd worden als een fonon dat botst met het elektron op tijdstip σ . De random phase benadering komt dan neer op het idee dat de opeenvolgende botsingen slechts zwak met elkaar gecorreleerd zijn. Men kan verwachten dat deze benadering goed is voor zwakke koppeling, $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \ll 1$.

Met deze benadering wordt (D.43) een integraalvergelijking voor de gezochte verwachtingswaarde $\langle \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; \lambda) \rangle_0$:

$$\langle \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\tau, \tau') \rangle_0 + \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathcal{D}(\tau - \sigma)} \langle \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau') \rangle_0 d\sigma \quad (\text{D.46})$$

$$= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau') e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathcal{D}(\tau - \tau')} V_{\mathbf{k}}^{(F)*}. \quad (\text{D.47})$$

Als deze vergelijking gedeeld wordt door $2\hbar^2\beta$ en geïntegreerd wordt over \mathbf{k}' , τ , en τ' , dan komt er:

$$S_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2\hbar^3\beta} \sum_{\mathbf{k}',\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathcal{D}(\tau - \sigma)} \langle \mathcal{B}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau') \rangle_0 d\sigma d\tau d\tau' \quad (\text{D.48})$$

$$= \frac{V_{\mathbf{k}}^{(F)*}}{2\hbar^2\beta} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau') e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathcal{D}(\tau - \tau')} d\tau d\tau'. \quad (\text{D.49})$$

Met eigenschap (6.18) kunnen de integralen over τ uitgerekend worden. Hierdoor ontkoppelen de tijdsintegralen en kan $S_{\mathbf{k}}$ opnieuw ingevoerd worden:

$$S_{\mathbf{k}} + 2 \left[\frac{1}{\hbar} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau)} d\tau \right] \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} S_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{k}}^{(F)*} \left[\frac{1}{\hbar} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau)} d\tau \right]. \quad (\text{D.50})$$

De resterende integraal over τ kan uitgerekend worden in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$. In dat geval is namelijk:

$$G_{\omega}(\tau) = e^{-\omega\tau}, \quad (\text{D.51})$$

$$\mathfrak{D}(\tau) = \tau, \quad (\text{zwakke koppeling}) \quad (\text{D.52})$$

en komt er:

$$\frac{1}{\hbar} \int_0^{\frac{\hbar\beta}{2}} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) e^{-\frac{\hbar k^2}{2m_b} \mathfrak{D}(\tau)} d\tau = \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b}}. \quad (\text{D.53})$$

De finale integraalvergelijking wordt dan:

$$\left(\hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_b} \right) S_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} S_{\mathbf{q}} = V_{\mathbf{k}}^{(F)*}. \quad (\text{D.54})$$

Dit is inderdaad integraalvergelijking (D.23), aangezien $V_{\mathbf{k}}^{(F)}$ een reële functie is. Aangezien $F_{\text{kin}} = 0$, wordt de bovengrens op de grondtoestandsenergie:

$$E \leq - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} S_{\mathbf{k}} - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} F_2. \quad (\text{D.55})$$

Dit is het gewenste resultaat: de Lee-Low-Pines methode geeft inderdaad een bovengrens op de grondtoestandsenergie, maar het padintegraalformalisme geeft een strikt betere bovengrens.

D.2.2 Sterke koppeling

Om de limiet van sterke koppeling te onderzoeken, kan in de integraalvergelijking (D.35) en de uitdrukking voor F_1 (D.33) een soort van adiabatische benadering gemaakt worden. Hierbij worden overal de elektrondichtheden vervangen door hun verwachtingswaardes:

$$\rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rightarrow \langle \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0. \quad (\text{D.56})$$

Deze benadering kan begrepen worden vanuit het Feynman-model uit figuur 6.2, waarbij het elektron via een veer verbonden is met een fictieve fononmassa M . In de limiet van sterke koppeling zal deze fononmassa zeer groot worden, zodat de modelactie essentieel die van de harmonische oscillator wordt. De parameter Ω , gedefiniëerd in vergelijking (6.125), stelt de frequentie van de harmonische oscillator voor: we nemen aan dat $\Omega \gg 1$ voor sterke koppeling. Binnen het Feynmanmodel geldt dat $\Omega \approx v$ voor sterke koppeling. Aangezien de fononmassa zeer traag zal bewegen, kan aangenomen worden dat de verwachtingswaarden van de elektroncoördinaten nagenoeg onafhankelijk van de beweging van de fononen kunnen genomen worden, wat aanleiding geeft tot de adiabatische benadering van hierboven.

$\langle \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0$ kan niet berekend worden met vergelijking (6.77), zoals we tot hiertoe altijd hebben gedaan. In dit geval geldt immers

$$\int_0^{\hbar\beta} \mathbf{F}(\tau) d\tau \neq 0, \quad (\text{D.57})$$

wat voldaan moet zijn om (6.77) te kunnen gebruiken (zie appendix C). Deze verwachtingswaarde kan echter wel berekend worden ten opzichte van de modelactie van de harmonische oscillator met frequentie Ω . Dit komt neer op de volgende padintegraal:

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0 = \frac{1}{Z} \int \mathcal{D}\mathbf{r}(\sigma) \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} \left(\frac{m_b}{2} [\dot{\mathbf{r}}(\sigma)^2 + \Omega^2 \mathbf{r}(\sigma)^2] + \mathbf{J}(\sigma) \cdot \mathbf{r}(\sigma) \right) d\sigma \right), \quad (\text{D.58})$$

met de functie $\mathbf{J}(\sigma) = i\hbar\mathbf{k}\delta(\tau - \sigma)$. Dit is de padintegraal van de harmonische oscillator, die bekend is in de literatuur [139]:

$$\langle \rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rangle_0 = \exp \left(\frac{1}{4\hbar m_b \Omega} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} G_{\Omega}(\sigma - \sigma') \mathbf{J}(\sigma) \cdot \mathbf{J}(\sigma') d\sigma d\sigma' \right), \quad (\text{D.59})$$

$$= \exp \left(-\frac{\hbar k^2}{4m_b \Omega} \coth \left(\frac{\hbar\beta\Omega}{2} \right) \right), \quad (\text{D.60})$$

$$= \exp \left(-\frac{r_p^2 k^2}{6} \right). \quad (\text{D.61})$$

In de laatste stap werd uitdrukking (6.126) voor de straal van het polaron geïntroduceerd. Het resultaat is opnieuw uitdrukking (D.29) voor de Fourier-transformatie van de elektrondichtheid $\rho_{\text{el}}(\mathbf{k})$. Voor de adiabatische benadering kan dus in alle uitdrukkingen aangenomen worden dat:

$$\rho_{\mathbf{k}}(\tau) \rightarrow \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}). \quad (\text{D.62})$$

De kinetische energie E_{kin} kan berekend worden door de profielfunctie in de limiet van sterke koppeling te gebruiken, namelijk profielfunctie (6.76) met $\mathbf{v} = \Omega$ en $\mathbf{w} = \omega_0$:

$$A(\omega) = \frac{\omega^2 + \Omega^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \approx 1 + \frac{\Omega^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \quad (\text{D.63})$$

De kinetische energie met vergelijking (D.32) wordt, in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$:

$$E_{\text{kin}} = \frac{3\hbar}{2\pi} \int_0^{+\infty} \left(\ln(A(\omega)) + \frac{1}{A(\omega)} - 1 \right) d\omega, \quad (\text{D.64})$$

$$\approx \frac{3\hbar\Omega}{4}, \quad (\text{D.65})$$

$$= \frac{9\hbar^2}{8m_b r_p^2}. \quad (\text{D.66})$$

Hierbij werd opnieuw Ω vervangen door de polaronstraal r_p met behulp van uitdrukking (6.126), in de limiet $\beta \rightarrow +\infty$. De kinetische energie is dus al hetzelfde als vergelijking (D.28). Om de volledige energie (D.26) te bekomen, kan F_1 berekend worden in de adiabatische benadering. Vergelijking (D.33) wordt:

$$F_1 := \frac{1}{2\hbar^2\beta} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} V_{\mathbf{k}}^{(F)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}) \langle \mathcal{G}_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rangle_0 \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} d\tau d\tau'. \quad (\text{D.67})$$

F_1 wordt van de vorm (D.26) als $S_{\mathbf{k}}$ als volgt gedefiniëerd wordt:

$$S_{\mathbf{k}} := \frac{1}{2\hbar^2\beta} \sum_{\mathbf{k}'} \int_0^{\hbar\beta} \int_0^{\hbar\beta} \langle \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rangle_0 \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*} d\tau d\tau'. \quad (\text{D.68})$$

De integraalvergelijking voor $S_{\mathbf{k}}$ wordt bekomen door de verwachtingswaarde van (D.35) te nemen, en de adiabatische benadering toe te passen:

$$\langle \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\tau, \tau'; 1) \rangle_0 + \frac{1}{\hbar} \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \sigma) \rho_{\text{el}}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \langle \mathcal{G}_{\mathbf{q},\mathbf{k}'}(\sigma, \tau'; 1) \rangle_0 d\sigma = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau - \tau'), \quad (\text{D.69})$$

en dan de vergelijking rechts te vermenigvuldigen met $\frac{1}{2\hbar^2\beta} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}'}^{(F)*}$ en te integreren over \mathbf{k}' , τ , en τ' :

$$S_{\mathbf{k}} + \left[\frac{1}{\hbar} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) d\tau \right] \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) S_{\mathbf{q}} = \left[\frac{1}{2\hbar} \int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) d\tau \right] \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}}^{(F)*}. \quad (\text{D.70})$$

Met:

$$\int_0^{\hbar\beta} G_{\omega_{\mathbf{k}}}(\tau) d\tau = \int_0^{\hbar\beta} \frac{\cosh\left(\omega_{\mathbf{k}}\left(\frac{\hbar\beta}{2} - \tau\right)\right)}{\sinh\left(\frac{\hbar\beta\omega_{\mathbf{k}}}{2}\right)} d\tau = \frac{2}{\omega_{\mathbf{k}}}, \quad (\text{D.71})$$

komt er dan de volgende integraalvergelijking voor $S_{\mathbf{k}}$:

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}} + 2 \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{k},\mathbf{q}}^{(1)} \rho_{\text{el}}(\mathbf{k} - \mathbf{q}) S_{\mathbf{q}} = \rho_{\text{el}}(\mathbf{k}) V_{\mathbf{k}}^{(F)*}. \quad (\text{D.72})$$

Dit is vergelijking (D.24), zoals verwacht. De conclusie is dus hetzelfde als voor de Lee-Low-Pines methode. De variationele bovengrens op de energie, in de limiet van sterke koppeling, is:

$$E \leq \frac{9\hbar^2}{8m_b r_p^2} - \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}}^{(F)*} \rho_{\text{el}}^*(\mathbf{k}) S_{\mathbf{k}} - \lim_{\beta \rightarrow +\infty} F_2, \quad (\text{D.73})$$

waarbij $S_{\mathbf{k}}$ voldoet aan de integraalvergelijking (D.72). De eerste twee termen kunnen gevonden worden met de Landau-Pekar methode, maar de derde term kan enkel gevonden worden met het padintegraalformalisme.

Academisch CV

Contact

- **Naam:** Matthew Houtput
- **Affiliatie:** Universiteit Antwerpen
- **E-mail:** matthew.houtput@uantwerpen.be
- **Telefoon:** +32484870278

Publicaties

Peer-reviewed

- M Houtput, J. Tempere and I. F. Silvera, *Finite element simulation of the liquid-liquid transition to metallic hydrogen*. Phys. Rev. B **100**, 134106 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.134106

Samenvatting: We modelleren een eerder experiment uitgevoerd door de onderzoeksgroep van Silvera. In dit experiment werd getracht metallisch waterstof te maken door een combinatie van ultrahoge druk en gepulste laserverhitting.

- M. Houtput, N. Van den Broeck, F. Brosens, M. Morshed Behbahani, and J. Tempere, *Alternative derivation of Mie theory with electromagnetic potentials for diffuse particles*. Phys. Rev. B **100**, 235409 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevB.100.235409

Samenvatting: Een uitbreiding van Mie verstrooiing wordt afgeleid, die een niet-uniforme elektrondichtheid in rekening brengt. Met deze uitbreiding wordt het effect van elektron spill-out op de absorptie werkzame doorsnede van nanosferen bestudeerd.

- M. Houtput and J. Tempere, *Beyond the Fröhlich Hamiltonian: Path-integral treatment of large polarons in anharmonic solids*. Phys. Rev. B **103**, 184306 (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.184306

Samenvatting: Het effect van anharmoniciteit op grote polaronen wordt bestudeerd. Er wordt een vereenvoudigde 2-fonon-1-elektron interactieterm aan de Fröhlich

Hamiltoniaan toegevoegd, die afhangt van slechts één extra materiaalparameter. We onderzoeken het effect van deze term op de grondtoestandsenergie van het polaron. We hebben ook het effect van de anharmonische term op de conductiviteit en bipolaronvorming bestudeerd: dit zal gepubliceerd worden in verdere artikels.

Preprints

- M. Houtput and J. Tempere, *Revisiting the Maxwell multipoles for vectorized angular functions*. arXiv:2110.06732 (2021)

Samenvatting: Tijdens mijn doctoraatsresearch (in het bijzonder tijdens het oplossen van integraalvergelijking (D.23) die uit de Lee-Low-Pines methode volgt) herondekte en onderzocht ik Maxwell multipoles, een alternatief voor bolfuncties. In dit artikel worden een aantal nieuwe theorema's aangetoond. Daarnaast dient het artikel als inleiding tot hoe de Maxwell multipolen in de praktijk kunnen gebruikt worden, aangezien zo'n handleiding niet aanwezig was in de literatuur.

Conferentiebijdragen

Ik heb mijn werk gepresenteerd op de volgende conferenties:

- M. Houtput, *Beyond-Fröhlich theory of large polarons in anharmonic solids*. Posterpresentatie op: *Polarons in the 21st Century*; 9-13 december 2019; Wenen, Oostenrijk
- M. Houtput, *Beyond-Fröhlich theory of large polarons in anharmonic solids*. Posterpresentatie op: *CMD 2020 GEFES Online*; 31 augustus - 4 september 2020; Online (Zoom)
- M. Houtput, *Understanding the effect of beyond-Fröhlich interactions on large polarons*. Posterpresentatie op: *Jaarlijkste wetenschappelijke bijeenkomst 2021 van de Belgian Physical Society*; 2 december 2021; Hasselt, België
- M. Houtput, *Understanding the effect of beyond-Fröhlich interactions on large polarons*. Mondelinge presentatie op: *APS March Meeting*; 14-18 maart 2022; Chicago, IL, Verenigde staten

Prijzen

- Tweede prijs op de Beste Poster wedstrijd van de *Jaarlijkste wetenschappelijke bijeenkomst 2021 van de Belgian Physical Society*; 2 december 2021, voor de poster *Understanding the effect of beyond-Fröhlich interactions on large polarons*

Mobiliteit

- Stage bij de onderzoeksgroep van Silvera; 4-11 februari en 1 juli - 5 augustus, 2017; Universiteit Harvard, Cambridge, MA, Verenigde staten

Het werk van deze stage en onze verdere samenwerking heeft uiteindelijk geleid tot de publicatie *Finite-element simulation of the liquid-liquid phase transition to metallic hydrogen*, die eerder vermeld werd.

Zomerscholen

- *Artificial photosynthesis*, aan de Universiteit Leiden, juni 2015
- *Introduction to Complex systems*, aan de Universiteit Utrecht, augustus 2015
- *Theoretical physics*, aan de Universiteit Utrecht, augustus 2016

Lesopdrachten en studentenbegeleiding

Ik heb de volgende vakken geassisteerd aan de Universiteit Antwerpen:

- *Computerpracticum*, eerste bachelor in de opleidingen Wiskunde en Fysica, academiejaren 2018-2019 en 2019-2020
- *Fysica I*, eerste bachelor in de opleidingen Chemie en Bio-ingenieurswetenschappen, academiejaren 2019-2020, 2020-2021, en 2021-2022
- *Fysica II*, tweede bachelor in de opleidingen Chemie en Bio-ingenieurswetenschappen, academiejaren 2019-2020, 2020-2021, en 2021-2022

Van 18 februari tot 1 maart 2019 heb ik vier middelbare school studenten begeleid, die stage liepen in onze onderzoeksgroep. Het onderwerp van deze stage was *Shadow banking en de Pareto verdeling*.

Niet-professionele wetenschappelijke activiteiten

In mijn vrije tijd heb ik deelgenomen aan de organisatie van verscheidene wetenschaps-populariserende activiteiten, die mijn netwerk hebben uitgebreid buiten TQC en de Universiteit Antwerpen. Deze activiteiten zijn:

- *Wetenschapsquiz*, een jaarlijkse quiz met mensen met een wetenschappelijke achtergrond als doelpubliek. Deze quiz wordt georganiseerd door Jong-KVCV, ie-net Jongeren, en de Antwerp Young Minds.

- *Koud, Kouder, Koudst*, een jaarlijkse workshop georganiseerd door onze onderzoeksgroep aan de Universiteit Antwerpen. Deze workshop introduceert middelbare school studenten in het onderwerp van ultrakoude bose- en fermi gassen.
- Ontwikkeling en presentatie van *qCraft* en *ElementaryCraft*, twee Minecraft mods die respectievelijk de basis van kwantummechanica en elementaire deeltjesfysica uitleggen aan een jong publiek tussen 8 en 14 jaar. Deze mods werden gepresenteerd op de volgende wetenschapstentoonstellingen:
 - *Sound of Science*, 24-25 mei 2019, Mortselsel, België
 - *Dag van de Wetenschap*, 24 november 2019, Antwerpen, België
 - *Studio STEM*, 3-7 februari 2020, Universiteit Antwerpen, België
- Demonstratie van levitatie met de *levitron* magnetische tol (magnetische levitatie) en met een supergeleider (Meissner effect). Deze demonstratie werd gepresenteerd op de volgende wetenschapstentoonstellingen:
 - *Kinderuniversiteit*, 17 maart 2019, Antwerpen, België
 - *Fusieshow*, 18-22 november 2019, Antwerpen, België

Naast deze activiteiten ben ik sinds 2019 actief als lid van de Antwerp Young Minds (een deel van het EPS Young Minds programma). Sinds 2021 ben ik schatbewaarder van deze vereniging.

Bibliografie

- ¹L. D. Landau, „Electron motion in crystal lattices”, *Phys. Z. Sowjet* **3**, 664 (1933).
- ²H. Fröhlich, „Electrons in lattice fields”, *Advances in Physics* **3**, 325–361 (1954).
- ³F. Giustino, „Electron-phonon interactions from first principles”, *Rev. Mod. Phys.* **89**, 015003 (2017).
- ⁴A.-G. Kussow, „Large polaron in an anharmonic crystal lattice”, *International Journal of Modern Physics B* **23**, 19–38 (2009).
- ⁵I. Errea, M. Calandra, C. J. Pickard, J. Nelson, R. J. Needs, Y. Li, H. Liu, Y. Zhang, Y. Ma en F. Mauri, „High-Pressure Hydrogen Sulfide from First Principles: A Strongly Anharmonic Phonon-Mediated Superconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **114**, 157004 (2015).
- ⁶A. Kumar, V. I. Yudson en D. L. Maslov, „Quasiparticle and Nonquasiparticle Transport in Doped Quantum Paraelectrics”, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 076601 (2021).
- ⁷T. Holstein, „Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model”, *Annals of Physics* **8**, 325–342 (1959).
- ⁸A. S. Alexandrov en J. T. Devreese, *Advances in Polaron Physics* (2009).
- ⁹C. Franchini, M. Reticcioli, M. Setvin en U. Diebold, „Polarons in materials”, *Nature Reviews Materials* **6**, 560–586 (2021).
- ¹⁰N. W. Ashcroft en N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt-Saunders, 1976).
- ¹¹C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8ste ed. (Wiley, 2004).
- ¹²P. Drude, „Zur Elektronentheorie der Metalle”, *Annalen der Physik* **306**, 566–613 (1900).
- ¹³P. Drude, „Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte”, *Annalen der Physik* **308**, 369–402 (1900).
- ¹⁴A. Sommerfeld, „Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik”, *Zeitschrift für Physik* **47**, 1–32 (1928).
- ¹⁵J. Devreese en R. Evrard, „On the excited states of a symmetrical polaron model”, *Physics Letters* **11**, 278–279 (1964).
- ¹⁶I. Errea, M. Calandra en F. Mauri, „First-Principles Theory of Anharmonicity and the Inverse Isotope Effect in Superconducting Palladium-Hydride Compounds”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 177002 (2013).
- ¹⁷I. Errea, M. Calandra en F. Mauri, „Anharmonic free energies and phonon dispersions from the stochastic self-consistent harmonic approximation: Application to platinum and palladium hydrides”, *Phys. Rev. B* **89**, 064302 (2014).
- ¹⁸R. Bianco, I. Errea, L. Paulatto, M. Calandra en F. Mauri, „Second-order structural phase transitions, free energy curvature, and temperature-dependent anharmonic phonons in the self-consistent harmonic approximation: Theory and stochastic implementation”, *Phys. Rev. B* **96**, 014111 (2017).

- ¹⁹L. Monacelli, I. Errea, M. Calandra en F. Mauri, „Pressure and stress tensor of complex anharmonic crystals within the stochastic self-consistent harmonic approximation”, *Phys. Rev. B* **98**, 024106 (2018).
- ²⁰L. Monacelli, R. Bianco, M. Cherubini, M. Calandra, I. Errea en F. Mauri, „The stochastic self-consistent harmonic approximation: calculating vibrational properties of materials with full quantum and anharmonic effects”, **33**, 363001 (2021).
- ²¹J. A. Barker, „A quantum-statistical Monte Carlo method; path integrals with boundary conditions”, *J. Chem. Phys.* **70**, 2914–2918 (1979).
- ²²B. G. A. Brito, L. C. DaSilva, G.-Q. Hai en L. Cândido, „Anharmonic Quantum Effects in Cubic Boron Nitride Crystal by Path Integral Monte Carlo Simulations”, *physica status solidi (b)* **256**, 1900164 (2019).
- ²³E. Wigner en H. B. Huntington, „On the possibility of a metallic modification of hydrogen”, *The Journal of Chemical Physics* **3**, 764–770 (1935).
- ²⁴N. W. Ashcroft, „Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?”, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748–1749 (1968).
- ²⁵R. P. Dias en I. F. Silvera, „Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen”, *Science* **355**, 715–718 (2017).
- ²⁶A. Drozdov, M. Eremets, I. Troyan, V. Ksenofontov en S. I. Shylin, „Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system”, *Nature* **525**, 73–76 (2015).
- ²⁷H. K. Mao en R. J. Hemley, „Optical Studies of Hydrogen above 200 Gigapascals: Evidence for Metallization by Band Overlap”, *Science* **244**, 1462–1465 (1989).
- ²⁸M. Eremets en I. Troyan, „Conductive dense hydrogen”, *Nature materials* **10**, 927–931 (2011).
- ²⁹P. Loubeyre, F. Occelli en P. Dumas, „Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen”, *Nature* **577**, 631–635 (2020).
- ³⁰M. I. Eremets en A. P. Drozdov, *Comments on the claimed observation of the Wigner-Huntington Transition to Metallic Hydrogen*, 2017.
- ³¹P. Loubeyre, F. Occelli en P. Dumas, *Comment on: Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen*, 2017.
- ³²X.-D. Liu, P. Dalladay-Simpson, R. T. Howie, B. Li en E. Gregoryanz, „Comment on ‘Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen’”, *Science* **357**, eaan2286 (2017).
- ³³H. Kamerlingh Onnes, „The superconductivity of mercury”, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* **122**, 122–124 (1911).
- ³⁴J. G. Bednorz en K. A. Müller, „Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system”, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189–193 (1986).
- ³⁵M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra, Z. M. Geballe, M. Baldini, Y. Meng, V. V. Struzhkin en R. J. Hemley, „Evidence for Superconductivity above 260 K in Lanthanum Superhydride at Megabar Pressures”, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 027001 (2019).
- ³⁶E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Venkatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat en R. P. Dias, „Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride”, *Nature* **586**, 373–377 (2020).

- ³⁷P. J. Ray, *Master's thesis: Structural investigation of $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}$ - Following staging as a function of temperature*, feb 2016.
- ³⁸N. W. Ashcroft, „Hydrogen Dominant Metallic Alloys: High Temperature Superconductors?“, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187002 (2004).
- ³⁹J. Hirsch en F. Marsiglio, „Unusual width of the superconducting transition in a hydride“, *Nature* **596**, E9–E10 (2021).
- ⁴⁰X. Huang, X. Wang, D. Duan, B. Sundqvist, X. Li, Y. Huang, H. Yu, F. Li, Q. Zhou, B. Liu en T. Cui, „High-temperature superconductivity in sulfur hydride evidenced by alternating-current magnetic susceptibility“, *National Science Review* **6**, 713–718 (2019).
- ⁴¹T. Holstein, „Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron“, *Annals of Physics* **8**, 343–389 (1959).
- ⁴²W. H. Sio, C. Verdi, S. Poncé en F. Giustino, „Polarons from First Principles, without Supercells“, *Phys. Rev. Lett.* **122**, 246403 (2019).
- ⁴³G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, 3de ed. (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000).
- ⁴⁴R. G. Lerner en G. L. Trigg, *Encyclopedia of Physics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- ⁴⁵E. L. Nagaev, „Spin Polaron Theory for Magnetic Semiconductors with Narrow Bands“, *Phys. Status Solidi B* **65**, 11–60 (1974).
- ⁴⁶O. Verzelen, R. Ferreira en G. Bastard, „Excitonic Polarons in Semiconductor Quantum Dots“, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 146803 (2002).
- ⁴⁷J. Koepsell, J. Vijayan, P. Sompet, F. Grusdt, T. A. Hilker, E. Demler, G. Salomon, I. Bloch en C. Gross, „Imaging magnetic polarons in the doped Fermi–Hubbard model“, *Nature* **572**, 358–362 (2019).
- ⁴⁸A. Schirotzek, C.-H. Wu, A. Sommer en M. W. Zwierlein, „Observation of Fermi Polarons in a Tunable Fermi Liquid of Ultracold Atoms“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 230402 (2009).
- ⁴⁹J. Tempere, W. Casteels, M. K. Oberthaler, S. Knoop, E. Timmermans en J. T. Devreese, „Feynman path-integral treatment of the BEC-impurity polaron“, *Phys. Rev. B* **80**, Erratum: [160], 184504 (2009).
- ⁵⁰F. Grusdt, Y. E. Shchadilova, A. N. Rubtsov en E. Demler, „Renormalization group approach to the Fröhlich polaron model: application to impurity-BEC problem“, *Nature* **5**, 12124 (2015).
- ⁵¹N. B. Jørgensen, L. Wacker, K. T. Skalmstang, M. M. Parish, J. Levinsen, R. S. Christensen, G. M. Bruun en J. J. Arlt, „Observation of Attractive and Repulsive Polarons in a Bose-Einstein Condensate“, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 055302 (2016).
- ⁵²M. Berciu, „Green's Function of a Dressed Particle“, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 036402 (2006).
- ⁵³C. Verdi en F. Giustino, „Fröhlich electron-phonon vertex from first principles“, *Physical review letters* **115**, 176401 (2015).
- ⁵⁴G. Goldberg, „A rule for the combinatoric factors of Feynman diagrams“, *Phys. Rev. D* **32**, 3331–3333 (1985).
- ⁵⁵T. Matsubara, „A New Approach to Quantum-Statistical Mechanics“, *Progress of Theoretical Physics* **14**, 351–378 (1955).

- ⁵⁶L. V. Keldysh e.a., „Diagram technique for nonequilibrium processes”, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018–1026 (1965).
- ⁵⁷T. Hahn, S. Klimin, J. Tempere, J. T. Devreese en C. Franchini, „Diagrammatic Monte Carlo study of Fröhlich polaron dispersion in two and three dimensions”, *Phys. Rev. B* **97**, 134305 (2018).
- ⁵⁸B. Gerlach en M. A. Smondyrev, „Upper and lower bounds for the large polaron dispersion in 1, 2, or 3 dimensions”, *Phys. Rev. B* **77**, 174303 (2008).
- ⁵⁹M. A. Smondyrev, „Diagrams in the polaron model”, *Theoretical and Mathematical Physics* **68**, 653 (1986).
- ⁶⁰T. D. Lee, F. E. Low en D. Pines, „The Motion of Slow Electrons in a Polar Crystal”, *Phys. Rev.* **90**, 297–302 (1953).
- ⁶¹L. D. Landau en S. Pekar, „Effective mass of a polaron”, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **18**, 419–423 (1948).
- ⁶²W. Casteels, T. Van Cauteren, J. Tempere en J. T. Devreese, „Strong coupling treatment of the polaronic system consisting of an impurity in a condensate”, *Laser Physics* **21**, 1480 (2011).
- ⁶³R. P. Feynman, „Slow Electrons in a Polar Crystal”, *Phys. Rev.* **97**, 660–665 (1955).
- ⁶⁴N. V. Prokof'ev en B. V. Svistunov, „Polaron Problem by Diagrammatic Quantum Monte Carlo”, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2514–2517 (1998).
- ⁶⁵A. S. Mishchenko, N. V. Prokof'ev, A. Sakamoto en B. V. Svistunov, „Diagrammatic quantum Monte Carlo study of the Fröhlich polaron”, *Phys. Rev. B* **62**, 6317–6336 (2000).
- ⁶⁶H. Finkenrath, N. Uhle en W. Waidelich, „The influence of phonons and polarons on the infrared absorption of cadmium oxide”, *Solid State Communications* **7**, 11–14 (1969).
- ⁶⁷J. L. M. van Mechelen, D. van der Marel, C. Grimaldi, A. B. Kuzmenko, N. P. Armitage, N. Reyren, H. Hagemann en I. I. Mazin, „Electron-Phonon Interaction and Charge Carrier Mass Enhancement in SrTiO₃”, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 226403 (2008).
- ⁶⁸J. T. Devreese, L. F. Lemmens en J. Van Royen, „Sum rule leading to a relation between the effective mass and the optical absorption of free polarons”, *Phys. Rev. B* **15**, 1212–1214 (1977).
- ⁶⁹J. Tempere en J. T. Devreese, „Optical absorption of an interacting many-polaron gas”, *Phys. Rev. B* **64**, 104504 (2001).
- ⁷⁰F. Peeters en J. Devreese, „The 3/2 kT problem in the low-temperature polaron mobility theories”, *physica status solidi (b)* **115**, 539–543 (1983).
- ⁷¹D. C. Langreth en L. P. Kadanoff, „Perturbation Theoretic Calculation of Polaron Mobility”, *Phys. Rev.* **133**, A1070–A1075 (1964).
- ⁷²J. Devreese, J. De Sitter en M. Goovaerts, „Optical Absorption of Polarons in the Feynman-Hellwarth-Iddings-Platzman Approximation”, *Phys. Rev. B* **5**, 2367–2381 (1972).
- ⁷³R. P. Feynman, R. W. Hellwarth, C. K. Iddings en P. M. Platzman, „Mobility of Slow Electrons in a Polar Crystal”, *Phys. Rev.* **127**, 1004–1017 (1962).
- ⁷⁴F. M. Peeters en J. T. Devreese, „Impedance function of large polarons: An alternative derivation of the Feynman-Hellwarth-Iddings-Platzman theory”, *Phys. Rev. B* **28**, 6051–6060 (1983).

- ⁷⁵A. S. Mishchenko, N. Nagaosa, N. V. Prokof'ev, A. Sakamoto en B. V. Svistunov, „Optical Conductivity of the Fröhlich Polaron”, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 236401 (2003).
- ⁷⁶J. Franck en E. G. Dymond, „Elementary processes of photochemical reactions”, *Trans. Faraday Soc.* **21**, 536–542 (1926).
- ⁷⁷E. Condon, „A Theory of Intensity Distribution in Band Systems”, *Phys. Rev.* **28**, 1182–1201 (1926).
- ⁷⁸J. Bardeen, L. N. Cooper en J. R. Schrieffer, „Theory of Superconductivity”, *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- ⁷⁹G. Eliashberg, „Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor”, *Sov. Phys. JETP* **11**, 696–702 (1960).
- ⁸⁰D. Emin, „Formation, motion, and high-temperature superconductivity of large bipolarons”, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1544–1547 (1989).
- ⁸¹G. Verbist, F. M. Peeters en J. T. Devreese, „Large bipolarons in two and three dimensions”, *Phys. Rev. B* **43**, 2712–2720 (1991).
- ⁸²D. Emin, „Large-bipolaron transport and cuprate superconductors”, *Phys. Rev. B* **45**, 5525–5529 (1992).
- ⁸³M. H. Cohen, E. N. Economou en C. M. Soukoulis, „Small-bipolaron formation”, *Phys. Rev. B* **29**, 4496–4499 (1984).
- ⁸⁴J. Bonca, T. Katrasnik en S. A. Trugman, „Mobile Bipolaron”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3153–3156 (2000).
- ⁸⁵A. Macridin, G. A. Sawatzky en M. Jarrell, „Two-dimensional Hubbard-Holstein bipolaron”, *Phys. Rev. B* **69**, 245111 (2004).
- ⁸⁶M. R. Schafroth, „Superconductivity of a Charged Ideal Bose Gas”, *Phys. Rev.* **100**, 463–475 (1955).
- ⁸⁷A. Alexandrov en J. Ranninger, „Bipolaronic superconductivity”, *Phys. Rev. B* **24**, 1164–1169 (1981).
- ⁸⁸M. Jourdan en H. Adrian, „Possibility of unconventional superconductivity of $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ ”, *Physica C: Superconductivity* **388-389**, Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics (LT23), 509–510 (2003).
- ⁸⁹B. K. Chakraverty, J. Ranninger en D. Feinberg, „Experimental and Theoretical Constraints of Bipolaronic Superconductivity in High T_c Materials: An Impossibility”, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 433–436 (1998).
- ⁹⁰A. S. Alexandrov, „Comment on “Experimental and Theoretical Constraints of Bipolaronic Superconductivity in High T_c Materials: An Impossibility””, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2620–2620 (1999).
- ⁹¹A. Akhieser, „On the absorption of sound in solids”, *J. Phys.(Ussr)* **1**, 277 (1939).
- ⁹²P. G. Klemens, „Anharmonic Decay of Optical Phonons”, *Phys. Rev.* **148**, 845–848 (1966).
- ⁹³G. P. Srivastava, *The physics of phonons* (Routledge, 2019).
- ⁹⁴C. Setty, M. Baggioli en A. Zaccone, „Anharmonic phonon damping enhances the T_c of BCS-type superconductors”, *Phys. Rev. B* **102**, 174506 (2020).
- ⁹⁵Q. Wang, Z. Zeng en Y. Chen, „Revisiting phonon transport in perovskite SrTiO_3 : Anharmonic phonon renormalization and four-phonon scattering”, *Phys. Rev. B* **104**, 235205 (2021).

- ⁹⁶Y. Guo, Z. Zhang, M. Bescond, S. Xiong, M. Nomura en S. Volz, „Anharmonic phonon-phonon scattering at the interface between two solids by nonequilibrium Green’s function formalism”, *Phys. Rev. B* **103**, 174306 (2021).
- ⁹⁷R. Yang, S. Yue, Y. Quan en B. Liao, „Crystal symmetry based selection rules for anharmonic phonon-phonon scattering from a group theory formalism”, *Phys. Rev. B* **103**, 184302 (2021).
- ⁹⁸S. Paul, S. Karak, A. Mathew, A. Ram en S. Saha, „Electron-phonon and phonon-phonon anharmonic interactions in $2H\text{-MoX}_2$ ($X = \text{S, Te}$): A comprehensive resonant Raman study”, *Phys. Rev. B* **104**, 075418 (2021).
- ⁹⁹P. Wu, K. Xia, K. Peng, T. Honda, K. Ikeda, F. Liu, P. Vallobra, F. Fan, J. Song, D. Zhang, F. Yu, J. Ying, F. Zhu, T. Otomo, T. Kamiyama en W. Zhao, „Strong anharmonicity in tin monosulfide evidenced by local distortion, high-energy optical phonons, and anharmonic potential”, *Phys. Rev. B* **103**, 195204 (2021).
- ¹⁰⁰M. Bernardi, „First-principles dynamics of electrons and phonons”, *The European Physical Journal B* **89**, 1–15 (2016).
- ¹⁰¹A. Debernardi, „Anharmonic effects in the phonons of III–V semiconductors: first principles calculations”, *Solid State Communications* **113**, 1–10 (1999).
- ¹⁰²M. Houtput en J. Tempere, „Beyond the Fröhlich Hamiltonian: Path-integral treatment of large polarons in anharmonic solids”, *Phys. Rev. B* **103**, 184306 (2021).
- ¹⁰³V. L. Gurevich, *Transport in phonon systems* (Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986).
- ¹⁰⁴A. A. Maradudin en S. H. Vosko, „Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal”, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 1–37 (1968).
- ¹⁰⁵M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge Topics in Mineral Physics and Chemistry (Cambridge University Press, 1993).
- ¹⁰⁶M. Born en K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* (Oxford University Press, London, New York, 1954).
- ¹⁰⁷G. Leibfried, *Handbuch der Physik*, deel 7.1 (Springer-Verlag, Berlin, 1955), p. 104.
- ¹⁰⁸B. Guster, P. Melo, B. A. A. Martin, V. Brousseau-Couture, J. C. de Abreu, A. Miglio, M. Giantomassi, M. Côté, J. M. Frost, M. J. Verstraete en X. Gonze, „Erratum: Fröhlich polaron effective mass and localization length in cubic materials: Degenerate and anisotropic electronic bands [Phys. Rev. B 104, 235123 (2021)]”, *Phys. Rev. B* **105**, 119902 (2022).
- ¹⁰⁹J.-S. Wang, J. Wang en N. Zeng, „Nonequilibrium Green’s function approach to mesoscopic thermal transport”, *Phys. Rev. B* **74**, 033408 (2006).
- ¹¹⁰M. Luisier, „Atomistic modeling of anharmonic phonon-phonon scattering in nanowires”, *Phys. Rev. B* **86**, 245407 (2012).
- ¹¹¹Y. Lee, M. Bescond, D. Logoteta, N. Cavassilas, M. Lannoo en M. Luisier, „Anharmonic phonon-phonon scattering modeling of three-dimensional atomistic transport: An efficient quantum treatment”, *Phys. Rev. B* **97**, 205447 (2018).
- ¹¹²R. H. Lyddane, R. G. Sachs en E. Teller, „On the Polar Vibrations of Alkali Halides”, *Phys. Rev.* **59**, 673–676 (1941).
- ¹¹³K. Persson, *Materials Data on BN (SG:216) by Materials Project*, nov 2014.
- ¹¹⁴K. Persson, *Materials Data on BP (SG:216) by Materials Project*, nov 2014.

- ¹¹⁵K. Persson, *Materials Data on AlN (SG:216) by Materials Project*, nov 2014.
- ¹¹⁶K. Persson, *Materials Data on AlP (SG:216) by Materials Project*, nov 2014.
- ¹¹⁷F. Ricci, W. Chen, U. Aydemir, G. J. Snyder, G.-M. Rignanese, A. Jain en G. Hautier, „An ab initio electronic transport database for inorganic materials”, *Scientific data* **4**, 1–13 (2017).
- ¹¹⁸C. Verdi, L. Ranalli, G. Kresse en C. Franchini, Internal communication, 2021.
- ¹¹⁹M. Veltman, *Diagrammatica: the path to Feynman diagrams*, 4 (Cambridge University Press, 1994).
- ¹²⁰K. S. Thorne, „Multipole expansions of gravitational radiation”, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 299–339 (1980).
- ¹²¹M. Houtput en J. Tempere, „Revisiting the Maxwell multipoles for vectorized angular functions”, arXiv preprint arXiv:2110.06732 (2021).
- ¹²²M. Zaghoo, A. Salamat en I. F. Silvera, „Evidence of a first-order phase transition to metallic hydrogen”, *Phys. Rev. B* **93**, 155128 (2016).
- ¹²³J. Devreese, W. Huybrechts en L. Lemmens, „On the optical absorption of free polarons at weak coupling”, *physica status solidi (b)* **48**, 77–86 (1971).
- ¹²⁴L. Zhang en Z.-J. Tang, „Polaron relaxation and variable-range-hopping conductivity in the giant-dielectric-constant material $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ”, *Phys. Rev. B* **70**, 174306 (2004).
- ¹²⁵Z. M. Geballe en R. Jeanloz, „Origin of temperature plateaus in laser-heated diamond anvil cell experiments”, *Journal of applied physics* **111**, 123518 (2012).
- ¹²⁶J. A. Montoya en A. F. Goncharov, „Finite element calculations of the time dependent thermal fluxes in the laser-heated diamond anvil cell”, *Journal of applied physics* **111**, 112617 (2012).
- ¹²⁷M. Houtput, J. Tempere en I. F. Silvera, „Finite-element simulation of the liquid-liquid transition to metallic hydrogen”, *Phys. Rev. B* **100**, 134106 (2019).
- ¹²⁸R. Kubo, „Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems”, *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 570–586 (1957).
- ¹²⁹R. Kubo, M. Yokota en S. Nakajima, „Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. II. Response to Thermal Disturbance”, *Journal of the Physical Society of Japan* **12**, 1203–1211 (1957).
- ¹³⁰S. Klimin, J. Tempere, J. T. Devreese, C. Franchini en G. Kresse, „Optical response of an interacting polaron gas in strongly polar crystals”, *Applied Sciences* **10**, 2059 (2020).
- ¹³¹P. Carruthers, „Resonance in Phonon-Phonon Scattering”, *Phys. Rev.* **125**, 123–125 (1962).
- ¹³²S. Ushioda en J. McMullen, „Measurement of the frequency dependence of the phonon damping function by Raman scattering from polaritons in GaP”, *Solid State Communications* **11**, 299–304 (1972).
- ¹³³D. Lockwood, G. Yu en N. Rowell, „Optical phonon frequencies and damping in AlAs, GaP, GaAs, InP, InAs and InSb studied by oblique incidence infrared spectroscopy”, *Solid State Communications* **136**, 404–409 (2005).
- ¹³⁴L. U. Ancarani en H. Jouin, „Efficient technique to evaluate the Lindhard dielectric function”, *The European Physical Journal Plus* **131**, 114 (2016).

- ¹³⁵J. T. Devreese, F. Brosens en L. F. Lemmens, „Dynamical exchange effects on the plasmon dispersion in aluminum”, *physica status solidi (b)* **91**, 349–354 (1979).
- ¹³⁶J. T. Devreese, F. Brosens en L. F. Lemmens, „Dielectric function of the electron gas with dynamical-exchange decoupling. I. Analytical treatment”, *Phys. Rev. B* **21**, 1349–1362 (1980).
- ¹³⁷F. Brosens, J. T. Devreese en L. F. Lemmens, „Dielectric function of the electron gas with dynamical-exchange decoupling. II. Discussion and results”, *Phys. Rev. B* **21**, 1363–1379 (1980).
- ¹³⁸L. P. Kadanoff, „Boltzmann Equation for Polarons”, *Phys. Rev.* **130**, 1364–1369 (1963).
- ¹³⁹H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets*, 5de ed., EBL-Schweitzer (World Scientific, 2009).
- ¹⁴⁰T. Ichmoukhamedov en J. Tempere, „Feynman path-integral treatment of the Bose polaron beyond the Fröhlich model”, *Phys. Rev. A* **100**, 043605 (2019).
- ¹⁴¹T. Ichmoukhamedov en J. Tempere, „Path-integral approach to the thermodynamics of bosons with memory: Partition function and specific heat”, *Phys. Rev. A* **104**, 023322 (2021).
- ¹⁴²R. Rosenfelder en A. Schreiber, „On the best quadratic approximation in Feynman’s path integral treatment of the polaron”, *Physics Letters A* **284**, 63–71 (2001).
- ¹⁴³B. Gerlach, H. Löwen en H. Schliffke, „Functional-integral approach to the polaron mass”, *Phys. Rev. B* **36**, 6320–6324 (1987).
- ¹⁴⁴T. D. Schultz, „Slow Electrons in Polar Crystals: Self-Energy, Mass, and Mobility”, *Phys. Rev.* **116**, 526–543 (1959).
- ¹⁴⁵T. Mitra, A. Chatterjee en S. Mukhopadhyay, „Polarons”, *Physics Reports* **153**, 91–207 (1987).
- ¹⁴⁶L. Lemmens, F. Brosens en J. Devreese, „On the ground state energy of a gas of interacting polarons”, *physica status solidi (b)* **82**, 439–447 (1977).
- ¹⁴⁷W. J. Huybrechts, „Internal excited state of the optical polaron”, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **10**, 3761–3768 (1977).
- ¹⁴⁸Y. E. Shchadilova, F. Grusdt, A. N. Rubtsov en E. Demler, „Polaronic mass renormalization of impurities in Bose-Einstein condensates: Correlated Gaussian-wave-function approach”, *Phys. Rev. A* **93**, 043606 (2016).
- ¹⁴⁹G. Verbist, F. M. Peeters en J. T. Devreese, „Extended stability region for large bipolarons through interaction with multiple phonon branches”, *Ferroelectrics* **130**, 27–34 (1992).
- ¹⁵⁰L. F. Lemmens, F. Brosens en J. T. Devreese, „Many-body diffusion and path integrals for identical particles”, *Phys. Rev. E* **53**, 4467–4476 (1996).
- ¹⁵¹T. Ichmoukhamedov en J. Tempere, „Path-integral approach to the thermodynamics of bosons with memory: Density and correlation functions”, *Phys. Rev. A* **104**, 062201 (2021).
- ¹⁵²A. Levstik, C. Filipič, V. Bobnar en R. Pirc, „Bipolaron dynamics in pure and doped SrTiO₃ and KTaO₃ perovskite systems”, *Applied physics letters* **81**, Erratum: [161], 4046–4048 (2002).
- ¹⁵³A. Levstik, C. Filipič, V. Bobnar en R. Pirc, „(Bi)polaron Dynamics in SrTiO₃, Sr_{1-x}Ca_xTiO₃, and K_{1-x}Li_xTaO₃ Systems”, *Ferroelectrics* **295**, 39–45 (2003).

- ¹⁵⁴L. Lin, P. B. Littlewood en A. Edelman, *Analysis of Fröhlich bipolarons*, 2021.
- ¹⁵⁵J. Scott, A. Jiang, S. Redfern, M. Zhang en M. Dawber, „Infrared spectra and second-harmonic generation in barium strontium titanate and lead zirconate-titanate thin films: “Polaron” artifacts”, *Journal of applied physics* **94**, 3333–3344 (2003).
- ¹⁵⁶W. Burke en R. Pressley, „Stress induced ferroelectricity in SrTiO₃”, *Solid State Communications* **9**, 191–195 (1971).
- ¹⁵⁷A. M. Shipley, M. J. Hutcheon, R. J. Needs en C. J. Pickard, „High-throughput discovery of high-temperature conventional superconductors”, *Phys. Rev. B* **104**, 054501 (2021).
- ¹⁵⁸X. Gonze en C. Lee, „Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory”, *Phys. Rev. B* **55**, 10355–10368 (1997).
- ¹⁵⁹Y. E. Shchadilova, R. Schmidt, F. Grusdt en E. Demler, „Quantum Dynamics of Ultracold Bose Polarons”, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 113002 (2016).
- ¹⁶⁰W. Casteels, J. Tempere, M. K. Oberthaler, S. Knoop, E. Timmermans en J. T. Devreese, „Erratum: Feynman path-integral treatment of the BEC-impurity polaron [Phys. Rev. B 80, 184504 (2009)]”, *Phys. Rev. B* **87**, 099903(E) (2013).
- ¹⁶¹A. Levstik, C. Filipič, V. Bobnar en R. Pirc, „Erratum: “Bipolaron dynamics in pure and doped SrTiO₃ and KTaO₃ perovskite systems” [Appl. Phys. Lett. 81, 4046 (2002)]”, *Applied Physics Letters* **82**, 4843–4843 (2003).

