

Физички факултет
Универзитета у Београду



мастер рад
**ПРОУЧАВАЊЕ ФРОЛИХОВОГ МОДЕЛА
МЕТОДОМ ЗАСНОВАНОМ НА УНИТАРНОЈ
ТРАНСФОРМАЦИЈИ**

Ментори:

др Ненад Вукмировић
др Едиб Добарџић

Кандидат:

Сандра Планинчић
7020/2025

Београд, 2026.

Овај рад је израђен у Лабораторији за примену рачунара у науци (Scientific Computing Laboratory) Института за физику у Београду.

Захваљујем се свом ментору, др Ненаду Вукмировићу, на подршци, саветима и корисним сугестијама током израде овог рада. Посебно сам му захвална што ми је омогућио да се укључим у истраживачки рад Института, упознам начин рада у оквиру научне групе и користим ресурсе који су ми били на располагању. Његово поверење, доступност и ангажовање значајно су допринели не само изради овог рада, већ и развоју мог интересовања за даљи научноистраживачки рад.

Захваљујем се и својој породици и пријатељима на подршци током студија и израде овог рада, а нарочито онима који су били уз мене и на самој одбрани.

Садржај

Увод	5
1 Теоријски увод	6
1.1 Фонони	6
1.2 Електрон-фонон интеракција	7
1.3 Фролихов модел и поларони	8
2 Метод унитарне трансформације	10
2.1 Мотивација	10
2.2 Дефиниција унитарне трансформације	10
2.3 Трансформација хамилтонијана	11
2.3.1 Трансформација електронског члана	12
2.3.2 Трансформација фононског члана	13
2.3.3 Трансформација интеракционог члана	14
2.3.4 Коначни израз за трансформисани хамилтонијан	15
3 Енергија основног стања	17
3.1 Очекивана вредност трансформисаног хамилтонијана	18
3.1.1 Очекивана вредност електронског дела	18
3.1.2 Очекивана вредност фононског дела	19
3.1.3 Очекивана вредност интеракционог дела	20
3.1.4 Коначни израз очекиване вредности	20
3.2 Минимизација варијационог функционала	21
3.3 Нумеричка имплементација	23
4 Слободна енергија на коначној температури	25
4.1 Израчунавање средње вредности резидуалне интеракције $\langle V \rangle_0$	28
4.2 Прва апроксимација слободне енергије	32
4.3 Друга апроксимација слободне енергије	35

5	Значај унитарне трансформације	43
5.1	Прва апроксимација за нетрансформисани хамилтонијан	43
5.2	Друга апроксимација за нетрансформисани хамилтонијан	44
	Закључак	47
	Литература	49
	Биографија	50

Увод

Интеракција носилаца наелектрисања са вибрацијама кристалне решетке представља један од основних проблема физике кондензоване материје. При кретању кроз поларни кристал електрон поларизује околну средину, док настала деформација и поларизационо поље повратно утичу на његово кретање. Квазичестица која се састоји од електрона и пратеће деформације решетке назива се *поларон*. Формирање поларона може значајно изменити енергију, ефективну масу, покретљивост и спектралне особине носилаца наелектрисања ^{[1][2]}.

Један од најзначајнијих модела за опис овог ефекта јесте Фролихов модел, који описује интеракцију електрона са дуготаласним лонгитудиналним оптичким фононима у поларном кристалу ^[3]. Карактеристична особина овог модела је дугодометна електрон–фононска спрега. Иако је хамилтонијан модела формално једноставан, истовремено присуство електронских и фононских степена слободе онемогућава његово тачно аналитичко решавање за произвољну јачину спреге. Због тога се за одређивање енергије основног стања, слободне енергије и динамичких особина поларона примењују различите варијационе, пертурбативне и нумеричке методе ^[4].

У овом раду Фролихов модел се проучава методом заснованом на унитарној трансформацији хамилтонијана. Основна идеја трансформације јесте да се део електрон–фононске интеракције укључи у сам облик пробног стања, посредством помераја фононских координата који прати кретање електрона. На тај начин се почетни хамилтонијан преводи у облик у коме су поларонско везивање и деформација фононског поља делимично укључени већ у нулти део проблема, док преостали чланови представљају резидуалну интеракцију ^{[5][6]}.

Први задатак рада је извођење трансформације Фролиховог хамилтонијана и одређивање енергије основног стања. Добијени резултати се упоређују са познатим резултатима ^{[5][6]}, при чему се посебна пажња посвећује преласку између различитих варијационих грана и зависности енергије основног стања од бездимензионог параметра електрон–фононске спреге α .

Други део посвећен је проучавању слободне енергије на коначним температурама. Температурна зависност потиче од термалних средњих вредности фононских оператора и Бозеовог окупационог броја. Пошто средња вредност појединих делова резидуалне интеракције не обухвата све њихове флукуације, разматра се и други ред кумулантног развоја слободне енергије ^{[7][8]}. На тај начин у прорачун се укључују корелационе функције резидуалне интеракције у имагинарном времену, које описују термалне и квантне флукуације фононског поља.

Да би се испитала стварна улога унитарне трансформације, исти поступак примењује се и директно на нетрансформисани Фролихов хамилтонијан. Поређењем трансформисаног и нетрансформисаног приступа демонстрира се мотивација и значај метода заснованог на унитарној трансформацији.

Главни циљ рада је, према томе, да се испита у којој мери унитарна трансформација омогућава ефикаснији опис Фролиховог поларона у различитим режимима спреге и температуре. Аналитичка извођења праћена су нумеричком имплементацијом, минимизацијом варијационих функционала и поређењем добијених резултата са доступним референтним резултатима. Посебна пажња посвећена је домену важења примењених апроксимација и утицају резидуалне интеракције која остаје након трансформације.

1 Теоријски увод

1.1 Фонони

Кристална решетка није статичан систем, већ атоми у њој осцилују око својих равнотежних положаја. У класичној слици ове осцилације могу се посматрати као механички таласи који се простиру кроз кристал. Међутим, у квантном опису енергија ових осцилација није континуална, већ је квантизована. Кванти нормалних модова осциловања кристалне решетке називају се фонони ^[1].

Фонон представља квазичестицу која описује елементарну побуду вибрација кристалне решетке. Аналогно фотонима, који су кванти електромагнетног поља, фонони су кванти поља помераја атома у кристалу. Иако фонони нису честице у смислу слободних честица у вакууму, њихово увођење омогућава да се сложено колективно кретање великог броја атома опише помоћу једноставнијих побуда са одређеном енергијом и импулсом.

У хармонијској апроксимацији, кристална решетка се може описати као систем међусобно повезаних хармонијских осцилатора. Након преласка на нормалне координате, хамилтонијан вибрација решетке добија облик збира независних осцилатора:

$$H_{\text{ph}} = \sum_q \omega_q \left(b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2} \right), \quad (1)$$

где је ω_q фреквенција фононског мода са таласним вектором q , док су $b_q^\dagger$ и b_q оператори креације и анихилације фонона. Оператор $b_q^\dagger$ повећава број фонона у моду q за један, док оператор b_q смањује број фонона у том моду за један ^[2].

Оператори креације и анихилације задовољавају бозонске комутационе релације

$$[b_q, b_{q'}^\dagger] = \delta_{q,q'}, \quad (2)$$

док су

$$[b_q, b_{q'}] = [b_q^\dagger, b_{q'}^\dagger] = 0. \quad (3)$$

Због тога фонони имају бозонску природу, па више фонона може заузимати исти квантни мод. У зависности од облика дисперзионе релације ω_q , фонони се деле на акустичке и оптичке. Акустички фонони имају фреквенцију која тежи нули када $q \rightarrow 0$, док оптички фонони имају коначну фреквенцију и у граници малих таласних вектора. У Фролиховом моделу ^[3], који ће бити коришћен у овом раду, разматра се интеракција електрона са лонгитудиналним оптичким фононима, при чему се најчешће узима да је фреквенција фонона независна од импулса:

$$\omega_q = \omega_0. \quad (4)$$

Ова апроксимација поједностављује опис и омогућава да се фононски део хамилтонијана запише као

$$H_{\text{ph}} = \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q, \quad (5)$$

при чему је нулта енергија осцилатора изостављена јер не утиче на динамику система. Фонони су посебно важни у физици чврстог стања јер утичу на топлотна, оптичка и транспортна својства материјала. Поред тога, они имају кључну улогу у процесима расејања електрона и у формирању квазичестица као што су поларони ^[1].

1.2 Електрон-фонон интеракција

Електрони у кристалу не крећу се кроз потпуно непокретну решетку. Пошто атоми решетки осцилују око равнотежних положаја, електрон осећа потенцијал који зависи од тренутне конфигурације решетки. Другим речима, помераји јона мењају електростатички потенцијал кроз који се електрон креће. Управо та зависност електронске енергије од вибрација решетки доводи до електрон-фононске интеракције [1].

У квантном опису, вибрације решетки представљамо фононима, па се електрон-фононска интеракција може схватити као процес у коме електрон емитује или апсорбује фонон. При таквом процесу електрон мења свој импулс, док се број фонона у одговарајућем моду повећава или смањује за један. Због тога интеракциони члан у хамилтонијану садржи операторе креације и анихилације фонона, као и операторе који мењају електронско стање.

Општи облик електрон-фононског интеракционог члана може се записати као

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_{kq} g(q) |k+q\rangle \langle k| \left(b_q + b_{-q}^\dagger \right), \quad (6)$$

где је $g(q)$ константа електрон-фононске спреге. Овакав интеракциони члан описује два основна процеса: апсорпцију фонона, при чему електрон прелази из стања k у стање $k+q$, и емисију фонона, при чему се број фонона у одговарајућем моду повећава. Оба процеса мењају импулс електрона, али је укупан импулс система електрон-решетка очуван [2].

Због присуства електрон-фононске интеракције, сопствена стања укупног система више се не могу посматрати као потпуно независна електронска и фононска стања. Чак и када не долази до реалне емисије или апсорпције фонона, виртуелни фононски процеси могу довести до померања енергије електрона и промене његове дисперзионе релације. Последица тога је ренормализација ефективне масе електрона, док реални процеси расејања при коначној температури доводе до коначног времена живота електронског стања и ширења одговарајућег спектралног максимума. На тај начин електрон-фононска интеракција не утиче само на вероватноћу прелаза између електронских стања, већ мења и саме особине електронских побуда у кристалу [2].

Јачина и облик електрон-фононске интеракције зависе од типа материјала и од природе фононских модова који учествују у расејању. У различитим системима ова интеракција може потицати од промене локалног потенцијала, деформације кристалне решетки или дугодометног електричног поља које настаје услед помераја јона. Због тога се у теоријском опису користе различити модели електрон-фононске спреге, у зависности од тога који је физички механизам доминантан.

Електрон-фононска интеракција има важну улогу у физици чврстог стања, јер утиче на транспортна, оптичка и термодинамичка својства материјала. Она је један од главних механизма расејања носилаца наелектрисања, па утиче на покретљивост електрона и електричну проводност. Поред тога, у одређеним режимима довољно јака спрега између електрона и фонона може довести до формирања нових квазичестичних стања [2][4].

У овом раду посебно је важан случај поларних кристала, где је електрон најјаче спрегнут са лонгитудиналним оптичким фононима. Тај случај се описује Фролиховим моделом, који ће бити уведен у наредном одељку [3].

1.3 Фролихов модел и поларони

Један од фундаменталних модела за описивање интеракције између носилаца наелектрисања и вибрација решетке у поларним материјалима јесте Фролихов модел. Модел описује појединачни електрон у интеракцији са лонгитудиналним оптичким фононима кроз дугодометну Кулонову интеракцију. Он представља стандардни теоријски оквир за проучавање великих поларона у јонским кристалима и поларним полупроводницима.

У поларним кристалима, померање позитивно и негативно наелектрисаних јона доводи до формирања макроскопског поларизационог поља. Када се електрон креће кроз такву средину, он локално деформише кристалну решетку и изазива поларизацију околних јона. Ово поље поларизације затим повратно делује на електрон, што доводи до формирања квазичестице која се састоји од електрона и њему придруженог облака фонона. Овај сложени објект назива се поларон [3][2].

Фролихов хамилтонијан се може записати у облику:

$$H = \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q + \sum_{kq} g(q) |k+q\rangle \langle k| (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad (7)$$

где први члан описује кинетичку енергију електрона. Овде ϵ_k означава дисперзију електрона, док $|k\rangle$ представља електронско стање са импулсом k . У случају слободног електрона, дисперзиона релација дата је изразом

$$\epsilon_k = \frac{k^2}{2m}, \quad (8)$$

где m представља ефективну масу електрона [5][6].

Други члан одговара фононском подсистему. Оператори b_q и $b_q^\dagger$ су бозонски оператори креације и анихилације, за фононе таласног вектора q , који задовољавају бозонске комутационе релације. Фреквенција оптичког фонона је означена са ω_0 . У склопу Фролиховог модела, фонони су најчешће третирани тако да фреквенција фонона не зависи од импулса.

Трећи члан описује електрон-фонон интеракцију. Величина $g(q)$ одређује јачину интеракције између електрона и фононског мода, односно колективне вибрације кристалне решетке, са импулсом q . Оператор $|k+q\rangle \langle k|$ описује расејање електрона из импулсног стања k у импулсно стање $k+q$, што је пропраћено или анихилацијом фонона импулса q путем оператора b_q или креацијом фонона импулса $-q$ оператором $b_{-q}^\dagger$. На овај начин, описана је размена импулса између електрона и фонона.

У Фролиховом моделу, функција спреге $g(q)$ има карактеристичан дугодометни облик пропорционалан $\frac{1}{q}$, где се огледа Кулонова интеракција између електрона и

поларизационог поља које генерише решетка. Јачина електрон-фонон интеракције је најчешће окарактерисана бездимензионом константом спреге α . Функција $g(q)$ је са константом спреге повезана на следећи начин:

$$|g(q)|^2 = \frac{4\pi\alpha\omega_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{2}Vq^2}. \quad (9)$$

Мале вредности α одговарају режиму слабе спреге, у ком је електрон слабо окружен облаком фонона, док високе вредности α говоре о јачим ефектима поларизације решетке и израженијем "поларонском" понашању [5][6].

У наставку рада користићемо систем јединица прилагођен Фролиховом моделу. Карактеристична јединица енергије је енергија лонгитудиналног оптичког фонона

$$E_0 = \hbar\omega_0, \quad (10)$$

док се за јединицу дужине узима

$$l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}. \quad (11)$$

Према томе, таласни вектори се изражавају у јединицама

$$k_0 = \frac{1}{l_0} = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}, \quad (12)$$

док одговарајућа јединица температуре износи

$$T_0 = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}. \quad (13)$$

Јединица времена је $t_0 = 1/\omega_0$, док је за величине са димензијом инверзне енергије, као што су β и имагинарно време τ , природна јединица $(\hbar\omega_0)^{-1}$. У аналитичким извођењима параметри m , ω_0 и k_B биће задржани експлицитно ради прегледности, док се користи конвенција $\hbar = 1$. Величине у одговарајућим јединицама су наведене у табели 1. При приказу бездимензионих и нумеричких резултата све величине су изражене у претходно дефинисаним јединицама, осим ако није другачије наглашено.

Величина	Ознака	Јединица	Величина	Ознака	Јединица
енергија	E	$\hbar\omega_0$	импулс	p	$\sqrt{m\hbar\omega_0}$
фреквенција	ω	ω_0	време	t	$\frac{1}{\omega_0}$
дужина	r	$l_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega_0}}$	температура	T	$\frac{\hbar\omega_0}{k_B}$
таласни вектор	k, q	$l_0^{-1} = \sqrt{\frac{m\omega_0}{\hbar}}$	инверзна енергија	β, τ	$\frac{1}{\hbar\omega_0}$

Табела 1: Карактеристичне јединице коришћене у проучавању Фролиховог модела.

2 Метод унитарне трансформације

2.1 Мотивација

Фролихов хамилтонијан не може сам по себи бити егзактно решен, као последица чињенице да садржи чланове електрон-фонон интеракције, чиме долази до спрезања електронских и фононских степена слободе. Како бисмо поједноставили проблем, корисно је применити унитарну трансформацију која ће делимично инкорпорирати ефекте интеракције у трансформисане степене слободе квазичестице (поларона). Главна идеја оваквог приступа јесте да се деформација решетке и електрон описују заједно, насупрот третирању електрона и фонона као два засебна подсистема. На овај начин, део интеракције је апсорбован у трансформисан хамилтонијан, што даје бољу почетну тачку за даље испитивање основног стања и температурно-зависних особина система. Методе засноване на унитарној трансформацији се често користе при проучавању поларона и електрон-фонон система јер омогућавају делимичну дијагонализацију хамилтонијана и често побољшавају прецизност и стабилност апроксимативних рачуна у поређењу са обичном теоријом пертурбације [5][6].

2.2 Дефиниција унитарне трансформације

Почетни Фролихов хамилтонијан садржи линеарни електрон-фононски члан који директно спаја електронска стања различитих импулса са фононским операторима креације и анихилације. Због тога је директно решавање овог хамилтонијана отежано, јер електрон и фононски степени слободе нису раздвојени. Један од начина да се проблем учини погоднијим за варијациони поступак јесте примена унитарне трансформације, којом се део електрон-фононске интеракције уграђује у нову базу стања [6].

Физички, ова трансформација описује прелазак у слику у којој електрон није посматран као слободна честица, већ као честица окружена деформисаним фононским облаком. На тај начин се део интеракције пребацује у статички померај фононског поља, док преостали чланови представљају резидуалну интеракцију. Овај приступ је погодан јер омогућава да се већ у трансформисаном хамилтонијану издвоје чланови који ће касније ући у варијациони део, као и чланови који се могу третирати пертурбативно [4].

Трансформисани хамилтонијан се добија користећи трансформацију облика [6]:

$$\tilde{H} = U^{-1} H U, \quad (14)$$

где је унитарна трансформација $U = e^S$, а S је дато са

$$S = \sum_{kq} B_q |k + a_q q\rangle \langle k|, \quad B_q = h_q b_q - h_{-q}^* b_{-q}^\dagger. \quad (15)$$

Параметар h_q одређује амплитуду померања фононског мода импулса q и на тај начин описује допринос тог мода поларонском облаку. Параметар a_q одређује део импулса фонона који се преноси на електронско стање при трансформацији. У разматраном приступу оба параметра су варијациона, а њихове оптималне вредности

одређују се минимизацијом одговарајућег израза за енергију основног стања или слободну енергију система [5][6].

У случају једнозонског Фролиховог модела, додатно се може искористити симетрија у односу на промену из q у $-q$. Пошто фононски модови са импулсима q и $-q$ имају исту фреквенцију, а јачина Фролихове спреге зависи само од модула импулса, тј. од $|q|$, природно је изабрати симетричан облик варијационих параметара. Због тога се узима $h_q = h_{-q}$. Користећи слободу избора фазе фононских оператора, може се изабрати конвенција у којој је електрон-фононска спрега реална. Тада се и варијациони параметар h_q може узети реалним, односно $h_q = h_q^*$. У том случају генератор унитарне трансформације добија једноставнији облик:

$$S = \sum_{kq} h_q (b_q - b_{-q}^\dagger) |k + a_q q\rangle \langle k|. \quad (16)$$

Оваква форма јасно показује да трансформација описује померање фононских координата, односно формирање фононског облака који прати електрон.

У овом раду ће трансформација бити примењена појединачно на електронски, фононски и интеракциони део. Као последица нетривијалних комутационих релација између оператора хамилтонијана и оператора који се појављују у самој трансформацији, трансформисани израз ће имати додатне чланове. Трансформисани електронски допринос добија корекције које зависе од фонона и потичу од спреге између импулса електрона и побуђења кристалне решетке. Слично томе, фононски подсистем постаје померен за чланове који су пропорционални варијационим параметрима уведеним у трансформацији. Интеракциони члан је делимично редукован, док преостали доприноси интеракције остају присутни у трансформисаном хамилтонијану. Овако дефинисана унитарна трансформација представља полазну тачку за добијање ефективног описа Фролиховог поларона. Њена улога је да део електрон-фонон интеракције укључи у трансформисане степене слободе, односно да опише електрон заједно са фононским облаком који га прати. У наставку се ова трансформација примењује на Фролихов хамилтонијан, при чему се посебно анализирају трансформације електронског, фононског и интеракционог члана.

2.3 Трансформација хамилтонијана

Након дефинисања генератора S , приступа се примени унитарне трансформације на Фролихов хамилтонијан. Циљ ове трансформације је да се почетни хамилтонијан препише у облик у коме је део електрон-фонон интеракције укључен у трансформисане електронске и фононске степене слободе. На тај начин се добија погоднији облик хамилтонијана за даљу анализу основног стања и слободне енергије на коначној температури [4].

Коришћењем Бејкер–Кембел–Хаусдорфовог развоја [6], трансформисани хамилтонијан се може записати у облику

$$e^{-S} H e^S = H + [H, S] + \frac{1}{2!} [[H, S], S] + \dots \quad (17)$$

Трансформација се примењује посебно на сваки од три члана хамилтонијана: електронски, фононски и интеракциони део,

$$H = H_{el} + H_{ph} + H_{el-ph}. \quad (18)$$

У наставку се редом разматрају доприноси који настају трансформацијом сваког од ових чланова.

2.3.1 Трансформација електронског члана

За почетак, трансформисаћемо електронски члан хамилтонијана који је дефинисан као

$$H_{el} = \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k|. \quad (19)$$

Као и сваку наредну трансформацију, почећемо са применом Бејкер–Кембел–Хаусдорфовог развоја (17).

$$\tilde{H}_{el} = e^{-S} H_{el} e^S = H_{el} + [H_{el}, S] + \frac{1}{2} [[H_{el}, S], S] + \dots \quad (20)$$

Можемо израчунати први комутатор

$$[H_{el}, S] = H_{el} S - S H_{el} = \sum_{kk'q} \epsilon_{k'} B_q |k'\rangle \langle k'| |k + a_q q\rangle \langle k| - \sum_{kk'q} \epsilon_{k'} B_q |k + a_q q\rangle \langle k| |k'\rangle \langle k'|, \quad (21)$$

где $\langle k'| |k + a_q q\rangle$ и $\langle k| |k'\rangle$ дају $\delta_{k', k+a_q q}$ и $\delta_{k', k}$ респективно, што нам омогућава да укинемо суму по k' . Добијамо

$$[H_{el}, S] = \sum_{kq} (\epsilon_{k+a_q q} - \epsilon_k) B_q |k + a_q q\rangle \langle k|. \quad (22)$$

Затим, можемо прећи на следећи комутатор

$$\begin{aligned} [[H_{el}, S], S] &= \sum_{kk'qq'} (\epsilon_{k+a_q q} - \epsilon_k) B_{q'} B_q |k' + a_{q'} q'\rangle \langle k'| |k + a_q q\rangle \langle k| \\ &\quad - \sum_{kk'qq'} (\epsilon_{k+a_q q} - \epsilon_k) B_q B_{q'} |k + a_q q\rangle \langle k| |k' + a_{q'} q'\rangle \langle k'|. \end{aligned} \quad (23)$$

Аналогно, појављују се $\delta_{k', k+a_q q}$ и $\delta_{k, k'+a_{q'} q'}$, који укидају суму по k' и коначни израз је

$$[[H_{el}, S], S] = \sum_{kqq'} (\epsilon_{k+a_q q+a_{q'} q'} + \epsilon_k - \epsilon_{k+a_q q} - \epsilon_{k+a_{q'} q'}) B_q B_{q'} |k + a_q q + a_{q'} q'\rangle \langle k|. \quad (24)$$

Пошто је електронска дисперзија ϵ_k квадратна функција таласног вектора, развој се завршава после другог комутатора. Први комутатор садржи прву коначну разлику енергије, $\epsilon_{k+q} - \epsilon_k$, док се у другом комутатору појављује друга коначна разлика. Трећи комутатор би садржао трећу коначну разлику функције ϵ_k . Међутим, за параболничну дисперзију (8) она је једнака нули, као што је и трећи извод квадратне функције једнак нули. Због тога важи

$$[[[H_{el}, S], S], S] = 0, \quad (25)$$

а самим тим су једнаки нули и сви наредни комутатори. Према томе, трансформисани електронски хамилтонијан се завршава на члану другог реда. Коначно, на основу (19), (22) и (24), израз за трансформисани електронски део хамилтонијана је

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{\text{el}} = & \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| \\ & + \sum_{kq} (\varepsilon_{k+a_qq} - \varepsilon_k) B_q |k + a_qq\rangle \langle k| \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kqq'} \left(\varepsilon_{k+a_qq+a_{q'}q'} + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+a_qq} - \varepsilon_{k+a_{q'}q'} \right) B_q B_{q'} |k + a_qq + a_{q'}q'\rangle \langle k|. \quad (26)\end{aligned}$$

2.3.2 Трансформација фононског члана

На исти начин, трансформисаћемо следећи члан хамилтонијана

$$H_{ph} = \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q, \quad (27)$$

што је фононски члан. На основу (17) имамо

$$\tilde{H}_{ph} = e^{-S} H_{ph} e^S = H_{ph} + [H_{ph}, S] + \frac{1}{2} [[H_{ph}, S], S] + \dots \quad (28)$$

Други члан развоја можемо записати као

$$\begin{aligned}[H_{ph}, S] &= \omega_0 \sum_{q'} [b_{q'}^\dagger b_{q'}, S] \\ &= \omega_0 \sum_{q'} \left([b_{q'}^\dagger, S] b_{q'} + b_{q'}^\dagger [b_{q'}, S] \right) \\ &= \omega_0 \left[\sum_{kqq'} h_q |k + a_qq\rangle \langle k| \left([b_{q'}^\dagger, b_q] + [b_{q'}^\dagger, b_{-q}^\dagger] \right) b_{q'} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{kqq'} h_q |k + a_qq\rangle \langle k| b_{q'}^\dagger \left([b_{q'}, b_q] + [b_{q'}, b_{-q}^\dagger] \right) \right]. \quad (29)\end{aligned}$$

где комутатори $[b_{q'}^\dagger, b_q]$, $[b_{q'}^\dagger, b_{-q}^\dagger]$, $[b_{q'}, b_q]$ и $[b_{q'}, b_{-q}^\dagger]$ дају $-\delta_{q',q}$, 0 , 0 и $\delta_{q',-q}$, респективно. Када то уврстимо и укинемо одговарајуће суме, добијамо израз

$$[H_{ph}, S] = -\omega_0 \sum_q h_q (b_q^\dagger A_{-q} + A_q b_q), \quad (30)$$

где је

$$A_q = \sum_k |k + a_qq\rangle \langle k|. \quad (31)$$

Слично, за трећи члан развоја можемо писати

$$[[H_{ph}, S], S] = -\omega_0 \sum_{qq'} h_q h_{q'} (A_{q'} A_q [b_{q'}, b_q] - A_{q'} A_q [b_{q'}, b_{-q}^\dagger] + A_{-q'} A_q [b_{q'}^\dagger, b_q] - A_{-q'} A_q [b_{q'}^\dagger, b_{-q}^\dagger]), \quad (32)$$

где комутатори који не нестају дају $[b_{q'}, b_{-q}^\dagger] = \delta_{q', -q}$ и $[b_{q'}^\dagger, b_q] = -\delta_{q', q}$, а $A_q A_{-q} = 1$. Коначно,

$$[[H_{ph}, S], S] = 2\omega_0 \sum_q h_q^2. \quad (33)$$

За фононски део хамилтонијана Бејкер–Кембел–Хаусдорфов развој се завршава већ после другог комутатора. Разлог је тај што генератор S садржи фононске операторе само линеарно, па први комутатор са H_{ph} даје линеарне чланове, док други комутатор даје само електронски оператор, односно константан померај пропорционалан h_q^2 . Пошто тај други комутатор више не садржи фононске операторе са којима би S могао да да нови ненулти комутатор, сви наредни комутатори су једнаки нули. На основу (27), (30) и (33), трансформисани фононски део се онда може записати као

$$\tilde{H}_{ph} = \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q - \omega_0 \sum_q h_q (b_q^\dagger A_{-q} + A_q b_q) + \omega_0 \sum_q h_q^2. \quad (34)$$

2.3.3 Трансформација интеракционог члана

По еквивалентном поступку, трансформисаћемо још и интеракциони члан који је дефинисан са

$$H_{el-ph} = \sum_{kq} g(q) |k+q\rangle \langle k| (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad (35)$$

који можемо записати и у облику

$$H_{el-ph} = \sum_q \rho_q (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad (36)$$

где је

$$\rho_q = \sum_k g(q) |k+q\rangle \langle k|. \quad (37)$$

Трансформисани израз је

$$\tilde{H}_{el-ph} = e^{-S} H_{el-ph} e^S = H_{el-ph} + [H_{el-ph}, S] + \frac{1}{2} [[H_{el-ph}, S], S] + \dots \quad (38)$$

и први комутатор можемо записати као

$$[H_{el-ph}, S] = \sum_q \rho_q ([b_q, S] + [b_{-q}^\dagger, S]). \quad (39)$$

Даље можемо писати

$$\begin{aligned} [H_{el-ph}, S] &= \sum_{qq'} \rho_q h_{q'} [b_q + b_{-q}^\dagger, (b_{q'} - b_{-q'}^\dagger) A_{q'}] \\ &= \sum_{qq'} \rho_q h_{q'} ([b_q, b_{q'}] - [b_q, b_{-q'}^\dagger] + [b_{-q}^\dagger, b_{q'}] - [b_{-q}^\dagger, b_{-q'}^\dagger]) A_{q'} \\ &= \sum_{qq'} \rho_q h_{q'} (0 - \delta_{q, -q'} - \delta_{-q, q'} - 0) A_{q'} \\ &= -2 \sum_{qq'} \rho_q h_{q'} \delta_{q, -q'} A_{q'} \\ &= -2 \sum_q \rho_q h_q A_{-q}. \end{aligned} \quad (40)$$

Даљи чланови у развоју за електрон-фононски члан нестају након првог комутатора. Разлог је тај што први комутатор трансформише само фононске операторе b_q и $b_q^\dagger$, при чему се добијају електронски оператори A_q и A_{-q} . Добијени члан више не садржи фононске операторе, већ само електронске операторе. Пошто су ρ_q и A_q оператори померања импулса електрона и међусобно комутирају, њихов наредни комутатор са генератором S је једнак нули. Због тога је

$$[[H_{el-ph}, S], S] = 0, \quad (41)$$

а самим тим и сви даљи чланови развоја.

Дакле, трансформисани интеракциони члан је

$$\tilde{H}_{el-ph} = \sum_q \rho_q (b_q + b_{-q}^\dagger) - 2 \sum_q h_q \rho_q A_{-q}, \quad (42)$$

на основу (36) и (40).

2.3.4 Коначни израз за трансформисани хамилтонијан

Када су извршене трансформације свих чланова хамилтонијана, коначно можемо оформити потпуно унитарно трансформисани хамилтонијан за Фролихов модел. На основу добијених једначина (26), (34) и (42), имамо

$$\begin{aligned} \tilde{H} = & \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| \\ & + \sum_{kq} (\epsilon_{k+a_qq} - \epsilon_k) B_q A_q \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kqq'} (\epsilon_{k+a_qq+a_{q'}q'} + \epsilon_k - \epsilon_{k+a_qq} - \epsilon_{k+a_{q'}q'}) B_q B_{q'} A_q A_{q'} \\ & + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q \\ & - \omega_0 \sum_q h_q (b_q^\dagger A_{-q} + A_q b_q) \\ & + \omega_0 \sum_q h_q^2 \\ & + \sum_q \rho_q (b_q + b_{-q}^\dagger) \\ & - 2 \sum_q h_q \rho_q A_{-q}. \end{aligned} \quad (43)$$

Добијени трансформисани хамилтонијан раздваја почетни електрон-фононски проблем на неколико физички различитих доприноса. Електронски део након трансформације садржи чланове до другог реда у операторима B_q , док виши редови нестају због квадратне дисперзије електрона. Фононски део добија облик помереног хармонијског осцилатора, при чему се појављују слободни фононски члан, линеарни резидуални чланови и статички енергетски допринос пропорционалан h_q^2 . Електрон-фононски члан се такође модификује тако да поред почетне интеракције садржи и

додатне електронске чланове који зависе од варијационог параметра h_q [5][6].

На овај начин унитарна трансформација пребацује део електрон-фононске интеракције у статички, варијациони део хамилтонијана. То омогућава да се већ у најнижој варијационој апроксимацији слободне енергије добије нетривијалан допринос везивању поларона, што није случај код нетрансформисаног хамилтонијана. Преостали чланови, који садрже фононске операторе или недијагоналне електронске прелазе, могу се затим третирати као резидуална интеракција у даљем варијационом или пертурбативном поступку.

Због тога потпуно трансформисани хамилтонијан представља погодну полазну тачку за раздвајање на пробни део, чија се слободна енергија може непосредно израчунати, и резидуалну интеракцију, која садржи преостале електрон-фононске чланове. Овакво раздвајање омогућава примену Гибс-Богољубовљеве неједнакости, као и накнадно укључивање корекција вишег реда потребних за потпунији опис температурне зависности слободне енергије. Овај поступак биће детаљније размотрен у наредним поглављима [4].

3 Енергија основног стања

Након извођења потпуно трансформисаног хамилтонијана, следећи природни корак је одређивање енергије основног стања поларона. У овом делу посматра се гранични случај $T = 0$, тако да се проблем своди на минимизацију очекиване вредности трансформисаног хамилтонијана у изабраном варијационом стању. На тај начин се одређује како електрон-фононска интеракција снижава енергију система у односу на слободни електрон и фононе.

Пошто је унитарном трансформацијом део интеракције већ укључен у статички померај фононског поља, енергија основног стања зависи од варијационих параметара h_q и a_q , као и од коефицијената t_k који одређују облик електронске пробне таласне функције. У општем случају електронско пробно стање може се записати као линеарна комбинација импулсних стања, при чему су коефицијенти t_k варијациони параметри. Задатак је да се израчуна функционал енергије у зависности од ових параметара, а затим да се минимизацијом добије најбоља процена енергије основног стања [6].

Уколико се за електронску таласну функцију изабере Гаусова функција, зависност од скупа коефицијената t_k замењује се зависношћу од једног варијационог параметра λ , који описује ширину електронске расподеле у импулсном простору. На тај начин се варијациони проблем поједностављује, јер се уместо минимизације по свим коефицијентима t_k врши минимизација по параметру локализације λ , заједно са параметрима h_q и a_q .

У наставку се зато прво рачуна очекивана вредност сваког члана трансформисаног хамилтонијана у фононском вакууму и изабраном електронском пробном стању. Након тога се добијени израз минимизује по варијационим параметрима, чиме се добија зависност енергије основног стања од јачине електрон-фононске спреге α .

Користићемо Гаусов пробни облик електронске таласне функције у импулсном простору [5]. Таква претпоставка је погодна јер омогућава аналитичко рачунање преклапања између стања чији су импулси померени за q , што се директно појављује у трансформисаном хамилтонијану. Параметар λ има улогу варијационог параметра који одређује ширину електронске расподеле у импулсном простору, односно степен локализације електрона у реалном простору. Већа вредност параметра одговара широј расподели у импулсном простору и јаче локализованом електрону, док мања вредност описује слабије локализовано стање.

У циљу одређивања енергије основног стања користи се варијациони принцип. Према овом принципу, очекивана вредност хамилтонијана у произвољном пробном стању увек представља горњу границу за тачну енергију основног стања. Због тога се бира пробно стање које зависи од варијационих параметара, а затим се очекивана вредност хамилтонијана минимизује по тим параметрима [6].

У нашем случају пробно стање зависи од параметара који описују електронски део таласне функције, померај фононског облака и пренос импулса између електрона и фонона. Зато се енергија основног стања апроксимира изразом

$$E_g \leq E = \min_{t_k, h_q, a_q} \frac{\langle \Psi_{t_k, a_q, h_q} | H | \Psi_{t_k, a_q, h_q} \rangle}{\langle \Psi_{t_k, a_q, h_q} | \Psi_{t_k, a_q, h_q} \rangle}. \quad (44)$$

Полазећи од овог варијационог принципа, следећи корак је да се израчуна очекивана вредност сваког дела трансформисаног хамилтонијана у изабраном пробном стању. Пошто се у овом поглављу посматра енергија основног стања, фононски део се усредњава у односу на фононски вакуум, док се електронски део усредњава у односу на пробну електронску таласну функцију одређену коефицијентима t_k . На тај начин се сваки члан трансформисаног хамилтонијана своди на допринос енергетском функционалу који зависи од варијационих параметара t_k , h_q и a_q .

3.1 Очекивана вредност трансформисаног хамилтонијана

У наставку се посебно разматрају електронски, фононски и електрон-фононски део трансформисаног хамилтонијана. За сваки од њих рачуна се одговарајућа очекивана вредност, након чега се добијени доприноси сабирају у укупан функционал енергије. Уколико се касније уведе Гаусов пробни облик електронске таласне функције за електронско стање, скуп коефицијената t_k биће замењен једним параметром λ , што омогућава практичнију минимизацију добијеног израза.

3.1.1 Очекивана вредност електронског дела

Прво разматрамо очекивану вредност електронског дела трансформисаног хамилтонијана. За електронско пробно стање у општем случају узимамо линеарну комбинацију импулсних стања

$$|\psi\rangle = \sum_k t_k |k\rangle,$$

где коефицијенти t_k представљају варијационе параметре који одређују облик електронске таласне функције. Очекивана вредност електронског дела хамилтонијана се затим рачуна у односу на ово пробно стање, док се фононски оператори усредњавају у односу на фононски вакуум [6]. Да би се варијациони проблем поједноставио, у наставку се користи Гаусов анзац за коефицијенте t_k . У том случају се уместо независне минимизације по свим коефицијентима t_k уводи један варијациони параметар λ , који описује ширину електронске расподеле у импулсном простору. Зато пишемо

$$t_k = N \exp\left(-\frac{k^2}{2\lambda}\right),$$

где је N нормализациона константа. Овај избор је погодан јер омогућава аналитичко рачунање матричних елемената оператора померања импулса који се јављају у трансформисаном хамилтонијану [5].

Почнимо од првог члана електронског дела трансформисаног хамилтонијана (26). Како је овај члан искључиво електронски, имамо

$$\langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H}_{el} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle_0 = \left\langle \sum_k \varepsilon_k |k\rangle \langle k| \right\rangle = \sum_k \varepsilon_k |t_k|^2 \quad (45)$$

Сада можемо уврстити Гаусов облик таласне функције. Из услова нормирања

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(k)|^2 d^3k = 1, \quad (46)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |N|^2 e^{-\frac{x^2}{\lambda}} d^3x = |N|^2 (\pi\lambda)^{\frac{3}{2}} = 1, \quad (47)$$

добиамо

$$|\psi(k)|^2 = (\pi\lambda)^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{k^2}{\lambda}}. \quad (48)$$

Сада можемо писати

$$\langle \tilde{H}_{el} \rangle_0 = \int \frac{k^2}{2m} |\psi(k)|^2 d^3k = \frac{1}{2m} (\pi\lambda)^{-\frac{3}{2}} \int k^2 e^{-\frac{k^2}{\lambda}} d^3k. \quad (49)$$

Решавањем овог интеграла добијамо

$$\langle \tilde{H}_{el} \rangle_0 = \frac{3}{4} \lambda. \quad (50)$$

Следећи члан у (26) је линеаран по B_q , где је B_q дефинисано са (15). Како за фононске операторе важи

$$\langle 0_{ph} | b_q | 0_{ph} \rangle = \langle 0_{ph} | b_q^\dagger | 0_{ph} \rangle = 0, \quad (51)$$

следи да је

$$\langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H}_{el} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle_1 = 0. \quad (52)$$

Последњи члан (26) садржи $B_q B'_q$. Очекивана вредност овог члана у фононском вакууму је

$$\langle 0_{ph} | B_q B'_q | 0_{ph} \rangle = -h_q^2 (2n_0 + 1) \delta_{q',-q}, \quad (53)$$

што је у случају $T = 0$ и $n_0 = 0$, па је

$$\langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H}_{el} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle_2 = \sum_q \frac{a_q^2 q^2}{2m} h_q^2. \quad (54)$$

Са Гаусовом пробном функцијом, очекивана вредност електронског дела трансформисаног хамилтонијана је

$$\langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H}_{el} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle = \frac{3}{4} \lambda + \sum_q \frac{a_q^2 q^2}{2} h_q^2. \quad (55)$$

3.1.2 Очекивана вредност фононског дела

Следећи члан који разматрамо је трансформисани фононски део хамилтонијана. Он има облик (34). Након развијања добија се

$$\tilde{H}_{ph} = \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q - \omega_0 \sum_q h_q b_q^\dagger A_{-q} - \omega_0 \sum_q h_q A_q b_q + \omega_0 \sum_q h_q^2 A_q A_{-q}. \quad (56)$$

Аналогно претходном случају, чланови линеарни по b_q и $b_q^\dagger$ ће дати нулту очекивану вредност у фононском вакууму, као и члан који садржи $b_q^\dagger b_q$ јер је $\langle 0_{ph} | b_q^\dagger b_q | 0_{ph} \rangle = 0$.

Једини члан који преостаје, даје очекивану вредност

$$\langle \omega_0 \sum_q h_q^2 \rangle = \omega_0 \sum_q h_q^2, \quad (57)$$

и самим тим

$$\langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H}_{ph} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle = \omega_0 \sum_q h_q^2. \quad (58)$$

3.1.3 Очекивана вредност интеракционог дела

Преостаје нам још да израчунамо очекивану вредност интеракционог члана трансформисаног хамилтонијана који је дат са (42). Као и до сад, чланови линеарни по b_q и $b_q^\dagger$ дају очекивану вредност 0 у фононском вакууму. Члан који преостаје је

$$\langle \tilde{H}_{el-ph} \rangle = -2 \sum_q h_q \langle \psi | \rho_q A_{-q} | \psi \rangle. \quad (59)$$

Узевши у обзир (31) и (37), у општем случају

$$\langle \tilde{H}_{el-ph} \rangle = -2 \sum_q h_q g(q) \sum_k t_{k+(1-a_q)q}^* t_k. \quad (60)$$

Сада можемо уврстити Гаусов облик таласне функције, тако добијамо

$$\langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H}_{el-ph} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle = -2 \sum_q h_q g(q) \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{4\lambda} \right). \quad (61)$$

3.1.4 Коначни израз очекиване вредности

Како смо пронашли очекиване вредности за све чланове трансформисаног хамилтонијана (55), (58), (61), сада их можемо све уврстити у коначни израз ^[6]

$$\begin{aligned} \langle \psi | \langle 0_{ph} | \tilde{H} | 0_{ph} \rangle | \psi \rangle &= \frac{3}{4} \lambda + \sum_q \frac{a_q^2 q^2}{2} h_q^2 \\ &+ \omega_0 \sum_q h_q^2 \\ &- 2 \sum_q h_q g(q) \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{4\lambda} \right). \end{aligned} \quad (62)$$

Сабирањем добијених доприноса електронског, фононског и електрон-фононског дела добија се укупан варијациони функционал енергије основног стања. Први члан представља кинетичку енергију електрона у изабраном пробном стању, док чланови пропорционални h_q^2 описују енергетску цену формирања фононског облака и корекцију која потиче од трансформисаног електронског дела. Са друге стране, чланови пропорционални $h_q g(q)$ имају негативан знак и описују снижење енергије услед електрон-фононске спреге. Добијени израз зато има јасну варијациону структуру: позитивни чланови фаворизују мањи фононски померај, док негативни интеракциони чланови фаворизују формирање поларона. Оптимална енергија основног стања добија се минимизацијом овог функционала по варијационим параметрима h_q , a_q и параметрима електронског пробног стања, односно по λ у случају Гаусовог анзаца.

3.2 Минимизација варијационог функционала

Након што је добијен укупан израз за очекивану вредност трансформисаног хамилтонијана, преостало је да се одреде вредности варијационих параметара које минимизују енергију. Према варијационом принципу, најбоља процена енергије основног стања у оквиру изабраног пробног стања добија се минимизацијом енергетског функционала по свим варијационим параметрима.

У општем случају минимизација се врши по параметрима h_q , a_q и коефицијентима t_k електронске таласне функције. Када се електронска таласна функција представи у Гаусовом облику, скуп коефицијената t_k замењује се једним варијационим параметром λ , па се функционал минимизује по h_q , a_q и λ [5].

$$E_0(\alpha) = \min_{\lambda, \{h_q\}, \{a_q\}} E(\lambda, h_q, a_q; \alpha). \quad (63)$$

Почнимо са минимизацијом по параметру h_q , треба да важи

$$\frac{\partial E}{\partial h_q} = 0. \quad (64)$$

Када урадимо парцијални извод енергије по параметру h_q , добијамо

$$\frac{\partial E}{\partial h_q} = 2h_q \left(\frac{a_q^2 q^2}{2} + \omega_0 \right) - 2g(q) \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{4\lambda} \right) = 0, \quad (65)$$

из чега можемо изразити варијациони параметар h_q као

$$h_q = \frac{g(q) \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{4\lambda} \right)}{(\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2)}. \quad (66)$$

Затим, уврштамо добијени параметар назад у израз (62)

$$\begin{aligned} \langle \psi | \langle 0_{\text{ph}} | \tilde{H} | 0_{\text{ph}} \rangle | \psi \rangle &= \frac{3}{4}\lambda + \sum_q \frac{1}{2}a_q^2 q^2 \frac{g(q)^2 \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{2\lambda} \right)}{(\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2)^2} \\ &+ \omega_0 \sum_q \frac{g(q)^2 \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{2\lambda} \right)}{(\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2)^2} \\ &- 2 \sum_q \frac{g(q)^2 \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{2\lambda} \right)}{(\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2)}, \end{aligned} \quad (67)$$

који уз мало сређивања постаје

$$E(\lambda, \{a_q\}) = \frac{3}{4}\lambda - \sum_q \frac{g(q)^2 \exp \left(-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{2\lambda} \right)}{\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2}. \quad (68)$$

На овај начин је варијациони параметар h_q елиминисан аналитички, па се преостала минимизација врши само по параметрима a_q и λ .

Затим, прелазимо на минимизацију по параметру a_q . Услов који важи је

$$\frac{\partial E}{\partial a_q} = 0, \quad (69)$$

односно,

$$\frac{\partial E}{\partial a_q} = -g(q)^2 \frac{\exp\left[-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{2\lambda}\right] \left[\frac{(1-a_q)q^2}{\lambda}(\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2) - a_q q^2\right]}{(\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2)^2} = 0. \quad (70)$$

Када одатле изразимо a_q , добијамо

$$a_q = \frac{\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2}{\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2 + \lambda}. \quad (71)$$

Добијена једначина за a_q не даје експлицитно решење за овај параметар, јер се a_q појављује и на левој и на десној страни израза. Због тога се a_q не елиминише аналитички у потпуности, већ се за сваку вредност импулса q и за дату вредност параметра λ одређује нумерички. На тај начин се добија функција $a_q = a_q(\lambda)$, која се затим користи у изразу за енергију [5].

Након тога преостаје минимизација енергетског функционала по параметру λ . Дакле, параметар h_q је елиминисан аналитички, параметар a_q се одређује нумерички из услова минимума, а коначна енергија основног стања добија се минимизацијом по λ .

Пре него што то урадимо, трансформисаћемо израз (68) тако да је оптимизован за даљи нумерички рачун. Да би се добијени израз могао нумерички анализирати, потребно је прећи са дискретне суме по фононским импулсима на интеграл у континууму. У термодинамичкој граници сума по q замењује се интегралом по импулсном простору, при чему се користи одговарајућа густина стања. На тај начин енергетски функционал постаје погодан за нумеричко рачунање, јер се преостали интеграл по q може израчунати применом стандардних метода нумеричке интеграције.

Поред тога, у изразу за енергију потребно је експлицитно увести облик Фролихове електрон-фононске спреге. За квадрат модула константе спреге користи се (9). На овај начин се зависност енергије од јачине електрон-фононске интеракције уводи преко бездимензионог параметра α . Након ове замене, добијени израз зависи од параметара λ и a_q , при чему се a_q за сваку вредност q одређује из претходно добијене имплицитне једначине, док се коначна минимизација врши по параметру λ .

$$\sum_q \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq. \quad (72)$$

Дакле, израз за енергију који ћемо користити у даљој нумеричкој анализи је

$$E(\lambda) = \frac{3}{4}\lambda - \frac{\sqrt{2}\alpha\omega_0^{3/2}}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\exp\left[-\frac{(1-a_q)^2 q^2}{2\lambda}\right]}{\omega_0 + \frac{1}{2}a_q^2 q^2}, \quad (73)$$

заједно са једначином (71).

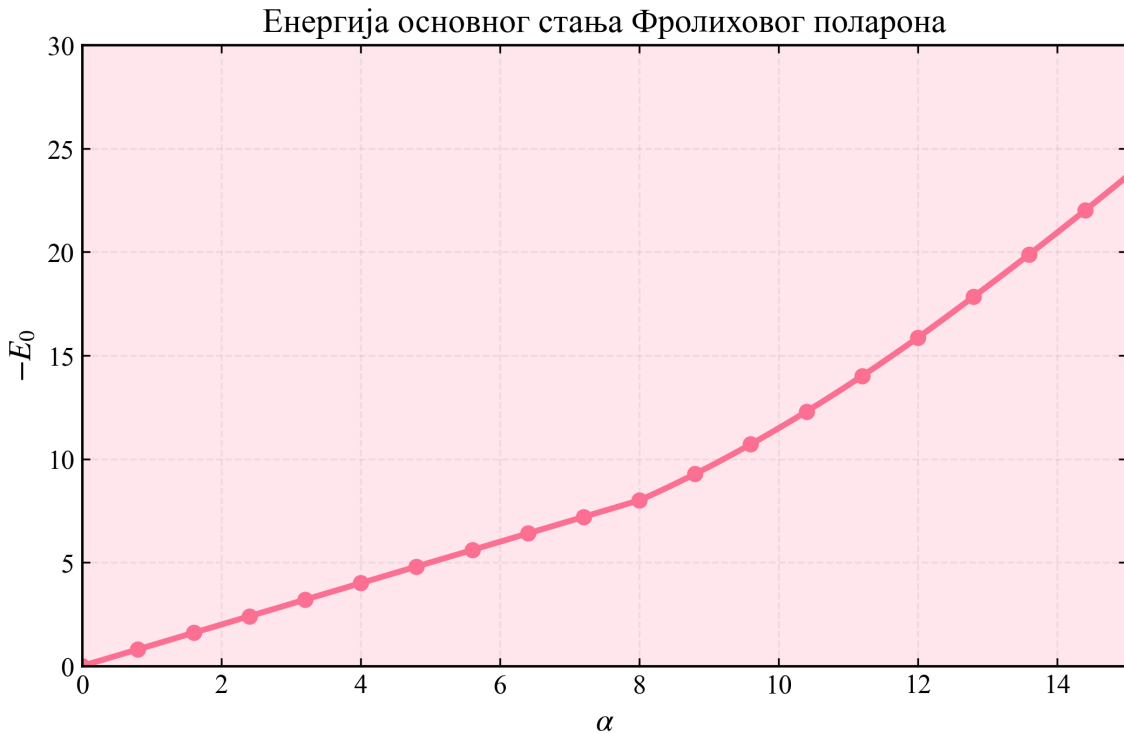
3.3 Нумеричка имплементација

Након добијања варијационог израза за енергију, преостала минимизација није спроведена аналитички, већ нумерички. За сваку задату вредност параметра λ и за сваку вредност импулса q , параметар a_q је одређен решавањем имплицитне једначине (71). Пошто је решење ограничено на интервал $0 \leq a_q \leq 1$, једначина је решавана методом бисекције, што обезбеђује стабилно нумеричко решење за сваку вредност q . Треба нагласити да услов стационарности по параметру λ , $\frac{dE}{d\lambda} = 0$, може у принципу имати више решења. Та решења одговарају различитим стационарним тачкама варијационе енергије, од којих неке могу бити локални минимуми или максимуми. Због тога је за дату вредност α бирана најнижа вредност енергије пронађена унутар разматраног интервала и изабране нумеричке мреже за λ .

Након одређивања a_q , израчунат је интеграл који улази у функцију $F(\lambda)$ [5], а затим је енергија рачуната у облику

$$E(\alpha, \lambda) = \frac{3}{4}\lambda - \alpha F(\lambda).$$

Интеграл по импулсу је израчунат нумерички, методом трапеза на логаритамској мрежи за q , како би се боље обухватио допринос малих импулса. За сваку вредност јачине спреге α извршена је минимизација по параметру λ за $\lambda > 0$. Поред ове варијационе гране, разматрана је и грана $\lambda = 0$, за коју енергија има облик $E = -\alpha$. Пошто варијациони принцип захтева избор решења са најнижом енергијом, енергија основног стања за дату вредност α одређена је као мања вредност између минимума добијеног за $\lambda > 0$ и вредности на грани $E = -\alpha$. Добијени резултати за енергију основног стања су представљени графички, на слици 1.



Слика 1: График зависности енергије основног стања од константе спреге α

Са графика се види да за мале вредности јачине спреге α енергија основног стања прати линеарно понашање. У овом делу је оптимална вредност варијационог параметра λ једнака нули, што одговара слабо везаном, односно слабо локализованом електронском стању. То значи да у области мале спреге енергијски најповољније решење не захтева формирање јако локализованог поларонског стања.

За веће вредности α појављује се минимум са ненултом вредношћу параметра λ . Пошто λ описује ширину електронске расподеле у импулсном простору, његова ненулта оптимална вредност указује на јачу локализацију електрона у реалном простору и на израженије формирање фононског облака. У овој области енергија постаје негативнија од линеарне гране, што показује да варијационо стање са формираном полароном постаје енергетски повољније.

Прелаз између ова два режима видљив је као промена нагиба криве, односно као "прелом" у зависности $-E_0(\alpha)$. Овај прелом представља границу између слабо спрегнутог режима, у коме систем практично прати грану $E_0 = -\alpha$, и режима јаче спреге, где варијациони параметри описују локализованије поларонско стање. Добијени резултат је у складу са очекивањем да пораст електрон-фононске спреге доводи до све већег снижења енергије основног стања.

На основу добијених резултата може се закључити да варијациони приступ са унитарно трансформисаним хамилтонијаном даје физички смислен опис енергије основног стања Фролиховог поларона. Унитарна трансформација омогућава да се део електрон-фононске интеракције укључи већ у избор пробног стања, док се варијациони параметри h_q , a_q и λ прилагођавају тако да описују оптимално формирање фононског облака око електрона.

Посебно је важно то што параметар λ омогућава праћење промене карактера поларонског стања. За слабу спрегу оптимално решење одговара делокализованијем електрону, док се са порастом α јавља ненулта вредност λ , што указује на локализацију електрона и јаче везивање за фононску деформацију. На тај начин добијена зависност енергије основног стања од α показује постепени прелаз из слабо спрегнутог у јаче спрегнути поларонски режим.

Овај резултат представља важну проверу примене унитарне трансформације, јер показује да добијени енергетски функционал репродукује очекивано понашање енергије основног стања. Након анализе случаја $T = 0$, исти формализам се може проширити на коначне температуре, где се уместо енергије основног стања разматра слободна енергија система.

Добијени резултати су изведени на основу и упоређени са референтним резултатима из радова [5][6], при чему је показано да нумеричка имплементација успешно репродукује одговарајућу зависност енергије од јачине спреге.

4 Слободна енергија на коначној температури

Након анализе енергије основног стања, природан следећи корак је проширење поступка на коначне температуре. У том случају више није довољно посматрати само најниже енергетско стање система, већ је потребно узети у обзир и термално побуђе-на стања. Због тога се уместо енергије основног стања разматра слободна енергија, која представља термодинамички потенцијал погодан за опис система у контакту са топлотним резервоаром.

Основна разлика у односу на претходно поглавље је у томе што се очекиване вредно-сти више не рачунају само у фононском вакууму, већ се врши термално усредњавање по фононским и електронским степенима слободе. На тај начин у изразе улази Бозе-ов окупациони број фонона, који носи експлицитну температурну зависност. Управо ова температурна зависност омогућава да се испита како се поларонско стање мења са порастом температуре.

У наставку ће се користити трансформисани хамилтонијан добијен у претходном делу рада, али ће се сада он раздвојити на погодан нулти део H_0 и резидуалну интеракцију V . Затим ће се применити Гибс-Богољубовљева неједнакост, која да-је варијациону горњу границу за слободну енергију. Пошто се показује да први ред овог поступка не садржи довољну температурну зависност, биће размотрен и следећи члан у развоју слободне енергије, односно други кумулант резидуалне интеракције [4][7].

За почетак, трансформисани хамилтонијан се раздваја на два дела,

$$\tilde{H} = H_0 + V.$$

Овде се H_0 бира тако да представља део хамилтонијана чија се партициона функција може израчунати аналитички, док V садржи преостале чланове који се третирају као резидуална интеракција. У нашем случају у H_0 улазе слободни електронски део, слободни фононски део и скаларни допринос који потиче од помераја фононског поља. Преостали чланови, који садрже операторе B_q , линеарне фононске операторе или недијагоналне електронске прелазе, улазе у V .

Тако се за нулти хамилтонијан узима

$$H_0 = \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q + \omega_0 \sum_q h_q^2, \quad (74)$$

док је резидуална интеракција дата са

$$\begin{aligned} V = & \sum_{kq} (\epsilon_{k+a_qq} - \epsilon_k) B_q |k + a_qq\rangle \langle k| \\ & + \frac{1}{2} \sum_{kqq'} (\epsilon_{k+a_qq+a_{q'}q'} + \epsilon_k - \epsilon_{k+a_qq} - \epsilon_{k+a_{q'}q'}) B_q B_{q'} |k + a_qq + a_{q'}q'\rangle \langle k| \\ & - \omega_0 \sum_q h_q (b_q^\dagger A_{-q} + A_q b_q) \\ & + \sum_q \rho_q (b_q + b_{-q}^\dagger) \\ & - 2 \sum_q h_q \rho_q A_{-q}. \end{aligned} \quad (75)$$

Овакав избор омогућава да се термално усредњавање врши у односу на једноставан систем слободних електрона и фонона, док се утицај преосталих чланова укључује преко члана $\langle V \rangle_0$.

Након раздвајања трансформисаног хамилтонијана на H_0 и резидуалну интеракцију V , може се применити Гибс-Богољубовљева неједнакост. Она представља варијациони принцип за слободну енергију и омогућава да се слободна енергија пуног система апроксимира помоћу слободне енергије једноставнијег, пробног система описаног хамилтонијаном H_0 .

Слободна енергија система дефинише се као

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z, \quad (76)$$

где је

$$Z = \text{Tr } e^{-\beta \tilde{H}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (77)$$

Пошто је тачну партициону функцију за цео хамилтонијан тешко израчунати, уводи се пробни хамилтонијан H_0 , за који се партициона функција може добити аналитички:

$$F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z_0, \quad Z_0 = \text{Tr } e^{-\beta H_0}. \quad (78)$$

Гибс-Богољубовљева неједнакост ^[4] може се записати на следећи начин: ако је ρ_t произвољна пробна матрица густине, онда важи

$$-k_B T \ln \text{Tr } e^{-\beta \tilde{H}} \leq \text{Tr}(\rho_t \tilde{H}) + k_B T \text{Tr}(\rho_t \ln \rho_t). \quad (79)$$

Лева страна представља тачну слободну енергију система, док десна страна представља варијациони функционал слободне енергије израчунат у односу на пробну матрицу густине ρ_t . Први члан описује средњу енергију, а други члан представља ентропијски допринос.

Уколико се за пробну густинску матрицу изабере

$$\rho_t = \frac{e^{-\beta H_0}}{\text{Tr } e^{-\beta H_0}}, \quad (80)$$

где је H_0 пробни хамилтонијан, претходна неједнакост прелази у познати облик

$$F \leq F_0 + \langle \tilde{H} - H_0 \rangle_0. \quad (81)$$

Пошто је $\tilde{H} = H_0 + V$, добија се

$$F \leq F_0 + \langle V \rangle_0, \quad (82)$$

где је

$$\langle V \rangle_0 = \frac{\text{Tr}(V e^{-\beta H_0})}{\text{Tr}(e^{-\beta H_0})}. \quad (83)$$

Очекивана вредност $\langle V \rangle_0$ се, дакле, не рачуна у односу на пуни хамилтонијан, већ у односу на пробни систем описан са H_0 .

Почнимо са рачунањем F_0 . Како је H_0 дато са (74), можемо писати

$$F_0 = F_{el} + F_{ph} + \omega_0 \sum_q h_q^2, \quad (84)$$

где се F_0 рачуна по формули датој у (78). Како бисмо га израчунали, потребно је да прво нађемо

$$Z_0 = \text{Tr}(e^{-\beta H_{el}} e^{-\beta H_{ph}} e^{-\beta \omega_0 \sum_q h_q^2}), \quad (85)$$

или другачије записано,

$$Z_0 = Z_{el} Z_{ph} e^{-\beta \omega_0 \sum_q h_q^2}. \quad (86)$$

Израчунајмо експлицитно Z_{el} и Z_{ph} :

$$Z_{el} = \text{Tr} e^{-\beta \sum_k \varepsilon_k |k\rangle \langle k|}, \quad Z_{ph} = \text{Tr} e^{-\beta \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q}, \quad (87)$$

Како су $|k\rangle$ својствена стања H_{el} ,

$$Z_{el} = \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} \quad (88)$$

или

$$Z_{el} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int e^{-\beta \varepsilon_k} d^3 k \quad (89)$$

и ако уврстимо (8), добијамо

$$Z_{el} = V \left(\frac{m}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (90)$$

као и електронски допринос слободној енергији

$$F_{el} = -\frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (91)$$

Фононски део нултог хамилтонијана представља збир независних хармонијских осцилатора, $H_{ph,0} = \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q$. Пошто је $b_q^\dagger b_q$ оператор броја фонона, његове сопствене вредности су $n_0 = 0, 1, 2, \dots$. Због тога је партициона функција једног фононског мода

$$Z_q = \sum_{n_0=0}^{\infty} e^{-\beta \omega_0 n_0}.$$

Ова сума је геометријски ред, па се добија

$$Z_q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_0}}.$$

Пошто су различити фононски модови независни, укупна фононска партициона функција је производ по свим модовима:

$$Z_{ph} = \prod_q \frac{1}{1 - e^{-\beta \omega_0}}.$$

Одатле следи да је фононски допринос слободној енергији

$$F_{\text{ph}} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{\text{ph}} = \frac{1}{\beta} \sum_q \ln (1 - e^{-\beta\omega_0}).$$

Дакле, укупна слободна енергија пробног система је

$$F_0 = -\frac{1}{\beta} \ln \left(V \left(\frac{m}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{1}{\beta} \sum_q \ln (1 - e^{-\beta\omega_0}) + \omega_0 \sum_q h_q^2. \quad (92)$$

4.1 Израчунавање средње вредности резидуалне интеракције $\langle V \rangle_0$

Након израчунавања слободне енергије пробног система F_0 , потребно је израчунавати средњу вредност резидуалне интеракције V у односу на пробну матрицу густине ρ_0 . Према томе,

$$\langle V \rangle_0 = \frac{\text{Tr} (V e^{-\beta H_0})}{\text{Tr} (e^{-\beta H_0})}.$$

Ова средња вредност се рачуна члан по члан, користећи чињеницу да је H_0 збир слободног електронског и слободног фононског дела. Због тога се термално усредњавање може раздвојити на електронски и фононски део.

За фононске операторе важе релације [2]

$$\langle b_q \rangle_0 = \langle b_q^\dagger \rangle_0 = 0,$$

$$\langle b_q^\dagger b_q \rangle_0 = n_0, \quad \langle b_q b_q^\dagger \rangle_0 = n_0 + 1,$$

где је

$$n_0 = \frac{1}{e^{\beta\omega_0} - 1}$$

Бозеов окупациони број фонона.

Почнимо од рачунања средње вредности за први члан (75)

$$V_1 = \sum_{kq} (\varepsilon_{k+a_qq} - \varepsilon_k) B_q |k + a_qq\rangle \langle k|. \quad (93)$$

Његова средња вредност у односу на пробни хамилтонијан H_0 је

$$\langle V_1 \rangle_0 = \sum_{kq} (\varepsilon_{k+a_qq} - \varepsilon_k) \langle B_q \rangle_{\text{ph},0} \langle |k + a_qq\rangle \langle k| \rangle_{\text{el},0}. \quad (94)$$

Први члан резидуалне интеракције је линеаран по оператору B_q , односно по фононским операторима b_q и $b_{-q}^\dagger$. Пошто је термална средња вредност појединачних фононских оператора у односу на слободни фононски хамилтонијан једнака нули, важи $\langle B_q \rangle_{\text{ph},0} = 0$. Због тога овај члан не даје допринос у првом реду Гибс-Богољубовљеве неједнакости:

$$\langle V_1 \rangle_0 = 0.$$

Следећи члан резидуалне интеракције који разматрамо садржи $B_q B_{q'}$:

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{kqq'} \Delta \varepsilon_{k,q,q'} B_q B_{q'} |k + a_q q + a_{q'} q'\rangle \langle k|, \quad (95)$$

где је уведена ознака

$$\Delta \varepsilon_{k,q,q'} = \varepsilon_{k+a_q q+a_{q'} q'} + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+a_q q} - \varepsilon_{k+a_{q'} q'}. \quad (96)$$

Средња вредност овог члана у односу на пробни хамилтонијан H_0 дата је са

$$\langle V_2 \rangle_0 = \frac{1}{2} \sum_{kqq'} \Delta \varepsilon_{k,q,q'} \langle B_q B_{q'} |k + a_q q + a_{q'} q'\rangle \langle k| \rangle_0. \quad (97)$$

Пошто је H_0 збир слободног електронског и слободног фононског дела, матрица густине се факторизује, па се и средња вредност може раздвојити на фононски и електронски део:

$$\langle V_2 \rangle_0 = \frac{1}{2} \sum_{kqq'} \Delta \varepsilon_{k,q,q'} \langle B_q B_{q'} \rangle_{\text{ph},0} \langle |k + a_q q + a_{q'} q'\rangle \langle k| \rangle_{\text{el},0}. \quad (98)$$

Сада користимо дефиницију оператора (15). Тада је

$$\begin{aligned} \langle B_q B_{q'} \rangle_{\text{ph},0} &= h_q h_{q'} \left\langle (b_q - b_{-q}^\dagger) (b_{q'} - b_{-q'}^\dagger) \right\rangle_{\text{ph},0} \\ &= h_q h_{q'} \left[\langle b_q b_{q'} \rangle_{\text{ph},0} - \langle b_q b_{-q'}^\dagger \rangle_{\text{ph},0} - \langle b_{-q}^\dagger b_{q'} \rangle_{\text{ph},0} + \langle b_{-q}^\dagger b_{-q'}^\dagger \rangle_{\text{ph},0} \right]. \end{aligned} \quad (99)$$

У термалном стању слободних фонона важи

$$\langle b_q b_{q'} \rangle_{\text{ph},0} = 0, \quad \langle b_{-q}^\dagger b_{-q'}^\dagger \rangle_{\text{ph},0} = 0. \quad (100)$$

док су ненулте средње вредности

$$\langle b_q b_{-q'}^\dagger \rangle_{\text{ph},0} = (n_0 + 1) \delta_{q,-q'}, \quad (101)$$

и

$$\langle b_{-q}^\dagger b_{q'} \rangle_{\text{ph},0} = n_0 \delta_{q',-q}. \quad (102)$$

Пошто је за оптичке фононе $\omega_q = \omega_0$, важи $n_{-q} = n_0$.

Зато добијамо

$$\begin{aligned} \langle B_q B_{q'} \rangle_{\text{ph},0} &= -h_q h_{q'} [(n_0 + 1) \delta_{q,-q'} + n_0 \delta_{q',-q}] \\ &= -h_q h_{q'} (2n_0 + 1) \delta_{q',-q}. \end{aligned} \quad (103)$$

Уз симетрију

$$h_{-q} = h_q, \quad (104)$$

ово постаје

$$\langle B_q B_{q'} \rangle_{\text{ph},0} = -h_q^2 (2n_0 + 1) \delta_{q',-q}. \quad (105)$$

Због присуства Кронекерове делте, доприносе само чланови са $q' = -q$. Ако је $a_{-q} = a_q$, електронски оператор постаје

$$|k + a_q q + a_{-q}(-q)\rangle \langle k| = |k\rangle \langle k|. \quad (106)$$

Због тога је електронски део дијагоналан и његова средња вредност је

$$\langle |k\rangle \langle k| \rangle_{\text{el},0} = p_k, \quad (107)$$

где је p_k термална вероватноћа електронског стања k , при чему важи

$$\sum_k p_k = 1. \quad (108)$$

Преостаје да израчунамо енергетску разлику за $q' = -q$:

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{k,q,-q} &= \varepsilon_{k+a_q q+a_{-q}(-q)} + \varepsilon_k - \varepsilon_{k+a_q q} - \varepsilon_{k+a_{-q}(-q)} \\ &= 2\varepsilon_k - \varepsilon_{k+a_q q} - \varepsilon_{k-a_q q}. \end{aligned} \quad (109)$$

За параболичну дисперзију

$$\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m}, \quad (110)$$

добива се

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{k,q,-q} &= \frac{2k^2}{2m} - \frac{(k + a_q q)^2}{2m} - \frac{(k - a_q q)^2}{2m} \\ &= \frac{1}{2m} [2k^2 - (k + a_q q)^2 - (k - a_q q)^2] \\ &= \frac{1}{2m} [2k^2 - (k^2 + 2a_q k \cdot q + a_q^2 q^2) - (k^2 - 2a_q k \cdot q + a_q^2 q^2)] \\ &= -\frac{a_q^2 q^2}{m}. \end{aligned} \quad (111)$$

Сада све замењујемо у израз за $\langle V_2 \rangle_0$:

$$\begin{aligned} \langle V_2 \rangle_0 &= \frac{1}{2} \sum_{kq} \left(-\frac{a_q^2 q^2}{m} \right) [-h_q^2 (2n_0 + 1)] p_k \\ &= \frac{1}{2m} \sum_{kq} a_q^2 q^2 h_q^2 (2n_0 + 1) p_k. \end{aligned} \quad (112)$$

Пошто је електронска расподела нормализована,

$$\sum_k p_k = 1, \quad (113)$$

добивамо

$$\langle V_2 \rangle_0 = \frac{1}{2} \sum_q a_q^2 q^2 h_q^2 (2n_0 + 1). \quad (114)$$

Следећи члан који разматрамо је

$$V_3 = -\omega_0 \sum_q h_q (b_q^\dagger A_{-q} + A_q b_q). \quad (115)$$

Његова средња вредност у односу на пробни хамилтонијан H_0 дата је са

$$\langle V_3 \rangle_0 = -\omega_0 \sum_q h_q \langle b_q^\dagger A_{-q} + A_q b_q \rangle_0. \quad (116)$$

Пошто је H_0 збир слободног електронског и слободног фононског дела, матрица густине се факторизује, па се средња вредност може раздвојити на фононски и електронски део:

$$\langle V_3 \rangle_0 = -\omega_0 \sum_q h_q \left[\langle b_q^\dagger \rangle_{\text{ph},0} \langle A_{-q} \rangle_{\text{el},0} + \langle A_q \rangle_{\text{el},0} \langle b_q \rangle_{\text{ph},0} \right]. \quad (117)$$

У термалном стању слободних фонона средње вредности појединачних фононских оператора су једнаке нули и због тога оба доприноса у претходном изразу нестају, независно од вредности електронских средњих вредности $\langle A_q \rangle_{\text{el},0}$ и $\langle A_{-q} \rangle_{\text{el},0}$. Дакле,

$$\langle V_3 \rangle_0 = 0. \quad (118)$$

Овај резултат је последица чињенице да је V_3 линеаран по фононским операторима b_q и $b_q^\dagger$.

Следећи члан је

$$V_4 = \sum_q \rho_q (b_q + b_{-q}^\dagger). \quad (119)$$

Пошто је и овај члан линеаран по фононским операторима, његова средња вредност у односу на слободни фононски део нестаје:

$$\langle V_4 \rangle_0 = 0. \quad (120)$$

Последњи члан чију ћемо средњу вредност рачунати је

$$V_5 = -2 \sum_q h_q \rho_q A_{-q}. \quad (121)$$

Овај члан не садржи фононске операторе, па се његова средња вредност своди само на електронски део:

$$\langle V_5 \rangle_0 = -2 \sum_q h_q \langle \rho_q A_{-q} \rangle_{\text{el},0}. \quad (122)$$

Пробни електронски хамилтонијан H_0 је дијагоналан у импулсној бази, па је и термална матрица густине дијагонална. Због тога средња вредност оператора који мења импулс електрона нестаје:

$$\langle |k + (1 - a_q)q \rangle \langle k| \rangle_{\text{el},0} = 0, \quad (1 - a_q)q \neq 0. \quad (123)$$

Према томе, за општи случај $a_q \neq 1$ добија се

$$\langle V_5 \rangle_0 = 0. \quad (124)$$

Посебно је важно размотрити шта се дешава у случају када се узме $a_q = 1$. У том случају оператор $\rho_q A_{-q}$ постаје дијагоналан у импулсној бази. Заиста, користећи

$$\rho_q = g(q) \sum_k |k + q \rangle \langle k|, \quad A_{-q} = \sum_k |k - a_q q \rangle \langle k|,$$

добија се

$$\rho_q A_{-q} = g(q) \sum_k |k + (1 - a_q)q\rangle \langle k|.$$

Ако је $a_q = 1$, овај израз постаје

$$\rho_q A_{-q} = g(q) \sum_k |k\rangle \langle k| = g(q) \hat{I}.$$

Због тога члан

$$V_5 = -2 \sum_q h_q \rho_q A_{-q}$$

у овом случају није недијагоналан и не нестаје при електронском усредњавању. Његова средња вредност је

$$\langle V_5 \rangle_0 = -2 \sum_q h_q g(q).$$

Према томе, избор $a_q = 1$ омогућава да се део електрон-фононске интеракције појави већ у првом реду неједнакости као статички допринос везивању поларона. Уколико би се a_q оставио произвољним, овај члан би у општем случају био недијагоналан у импулсној бази и његова средња вредност би нестала. Зато избор $a_q = 1$ представља посебан случај у коме се резидуална интеракција делимично претвара у дијагоналан, енергетски допринос.

4.2 Прва апроксимација слободне енергије

У наставку се користи избор $a_q = 1$. Овај избор даје најједноставнију нетривијалну апроксимацију слободне енергије. У том случају, горња граница слободне енергије је

$$F_{\text{ub}}^{(1)} = F_0 + \frac{1}{2m} \sum_q q^2 h_q^2 (2n_0 + 1) - 2 \sum_q h_q g(q). \quad (125)$$

Односно, замењивањем израза за F_0 добија се

$$F_{\text{ub}}^{(1)} = F_{\text{el}} + F_{\text{ph}} + \sum_q \left[\omega_0 + \frac{q^2}{2m} (2n_0 + 1) \right] h_q^2 - 2 \sum_q h_q g(q). \quad (126)$$

Желимо да испитамо како се слободна енергија поларона мења са температуром и јачином електрон-фононске спреге. Због тога посматрамо разлику

$$\Delta F(\alpha, T) = F(\alpha, T) - F(0, T), \quad (127)$$

где $F(\alpha, T)$ представља слободну енергију система са електрон-фононском интеракцијом, док је $F(0, T)$ слободна енергија система без интеракције. Ова разлика је погодна јер се у њој скраћују доприноси који не зависе од параметра спреге α , као што су слободни електронски и слободни фононски допринос.

У случају $a_q = 1$, прва апроксимација добијена применом Гибс-Богољубовљеве неједнакости даје (126). У разлици $F(\alpha, T) - F(0, T)$ чланови F_{el} и F_{ph} се скраћују, па остаје

$$\Delta F_{\text{ub}}^{(1)} = \sum_q \left[\omega_0 + \frac{q^2}{2m}(2n_0 + 1) \right] h_q^2 - 2 \sum_q h_q g(q). \quad (128)$$

Да бисмо добили најбољу вредност у оквиру ове апроксимације, минимизујемо израз по варијационом параметру h_q . Уводимо ознаку

$$\phi_q(T) = \omega_0 + \frac{q^2}{2m}(2n_0 + 1), \quad (129)$$

тако да се претходни израз може написати као

$$\Delta F_{\text{ub}}^{(1)} = \sum_q \phi_q(T) h_q^2 - 2 \sum_q h_q g(q). \quad (130)$$

Услов минимума је

$$\frac{\partial \Delta F_{\text{ub}}^{(1)}}{\partial h_q} = 0. \quad (131)$$

Одатле добијамо

$$2\phi_q(T)h_q - 2g(q) = 0, \quad (132)$$

па је оптимална вредност

$$h_q = \frac{g(q)}{\phi_q(T)} = \frac{g(q)}{\omega_0 + \frac{q^2}{2m}(2n_0 + 1)}. \quad (133)$$

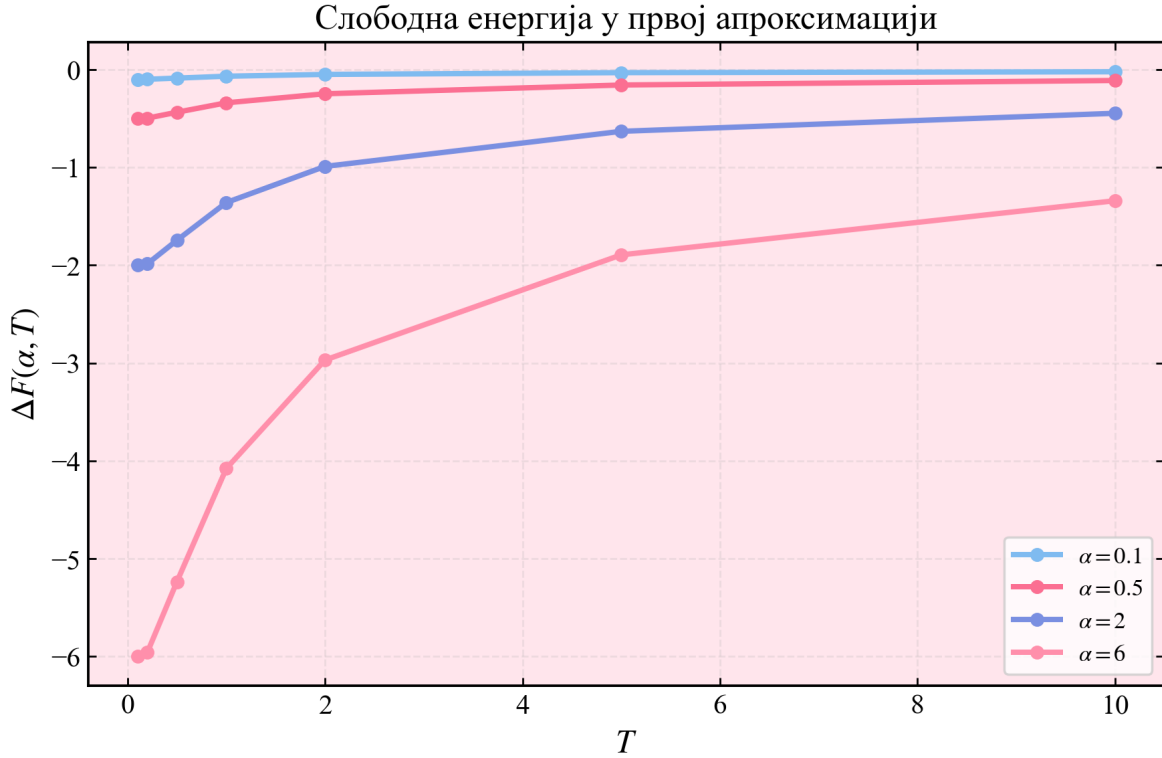
Замењивањем овог резултата назад у израз за $\Delta F_{\text{ub}}^{(1)}$ добија се

$$\Delta F_{\text{ub}}^{(1)} = - \sum_q \frac{g(q)^2}{\omega_0 + \frac{q^2}{2m}(2n_0 + 1)}. \quad (134)$$

У одговарајућим јединицама, овај израз постаје

$$\Delta F_{\text{ub}}^{(1)} = - \sum_q \frac{g(q)^2}{\omega_0 + \frac{1}{2}q^2(2n_0 + 1)}. \quad (135)$$

Овај резултат показује да температурна зависност у првој апроксимацији улази преко фактора $2n_0 + 1$ у имениоцу. Пошто се n_0 повећава са температуром, именилац постаје већи, па апсолутна вредност негативне слободне енергије постаје мања. Другим речима, ова апроксимација предвиђа да ΔF са порастом температуре постаје мање негативна. То указује на ограничење ове апроксимације. Чињеница да се фактор налази у имениоцу, говори да са порастом температуре допринос везивању постаје слабији. Физички, међутим, пораст температуре повећава флукуације фононског поља, па се очекује да термалне фононске корелације имају значајан допринос слободној енергији [2][7].



Слика 2: Температурна зависност слободне енергије у првој апроксимацији у случају $a_q = 1$

Разлог за овај недостатак је у томе што прва апроксимација неједнакости садржи само средњу вредност резидуалне интеракције $\langle V \rangle_0$. Чланови који су линеарни по фононским операторима имају нулту средњу вредност, али њихове флуктуације нису нула. Управо те флуктуације, описане корелационим функцијама облика $\langle V(\tau)V(0) \rangle_0$, појављују се у следећем, другом кумуланту. Због тога је за исправнији опис температурне зависности потребно укључити други ред развоја слободне енергије [4][7].

Са графика се јасно види да у првој апроксимацији слободна енергија има супротан температурни тренд од очекиваног. За све приказане вредности параметра α , вредност $\Delta F(\alpha, T)$ са порастом температуре постаје мање негативна и приближава се нули. Ово је директна последица тога што се фактор $2n_0 + 1$ у добијеном изразу налази у имениоцу. Како се Бозеов окупациони број n_0 повећава са температуром, именилац расте, па се модул негативног доприноса слободној енергији смањује. Због тога ова апроксимација предвиђа слабљење електрон-фононског доприноса на вишим температурама, што указује да први ред није довољан за потпун опис температурне зависности.

4.3 Друга апроксимација слободне енергије

Претходни резултат показује да најнижа апроксимација није довољна за исправан опис температурне зависности слободне енергије. Разлог је у томе што се у изразу $F_0 + \langle V \rangle_0$ појављују само средње вредности резидуалне интеракције. Међутим, велики број чланова у V је линеаран по фононским операторима, па њихова средња вредност нестaje:

$$\langle b_q \rangle_0 = \langle b_q^\dagger \rangle_0 = 0. \quad (136)$$

То, ипак, не значи да ови чланови немају физички утицај. Њихове флуктуације нису једнаке нули, јер важи [2]

$$\langle b_q^\dagger b_q \rangle_0 = n_0, \quad \langle b_q b_q^\dagger \rangle_0 = n_0 + 1. \quad (137)$$

Због тога се температурно зависни доприноси који потичу од фононских корелација могу појавити тек у наредном члану развоја слободне енергије.

Да бисмо укључили овај ефекат, посматрамо други кумулант резидуалне интеракције [8]. Полази се од партиционе функције у интеракционој слици у односу на H_0 , при чему се утицај V третира пертурбативно. Слободна енергија се тада може записати као

$$F = F_0 - \frac{1}{\beta} \ln \left\langle T_\tau \exp \left[- \int_0^\beta V(\tau) d\tau \right] \right\rangle_0, \quad (138)$$

где је T_τ оператор уређења по имагинарном времену, а

$$V(\tau) = e^{\tau H_0} V e^{-\tau H_0}. \quad (139)$$

Развијањем логаритма до другог реда добија се

$$F \approx F_0 + \langle V \rangle_0 - \frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \langle T_\tau V(\tau) V(0) \rangle_0^c, \quad (140)$$

где последњи члан представља другу апроксимацију за слободну енергију и садржи корелације резидуалне интеракције у различитим имагинарним временима [7], а индекс c означава повезани, односно кумулантни део корелационе функције:

$$\langle T_\tau V(\tau) V(0) \rangle_0^c = \langle T_\tau V(\tau) V(0) \rangle_0 - \langle V \rangle_0^2. \quad (141)$$

Увођењем флуктуације резидуалне интеракције око њене средње вредности,

$$\delta V = V - \langle V \rangle_0, \quad (142)$$

добија се

$$\begin{aligned} \langle T_\tau \delta V(\tau) \delta V(0) \rangle_0 &= \langle T_\tau [V(\tau) - \langle V \rangle_0] [V(0) - \langle V \rangle_0] \rangle_0 \\ &= \langle T_\tau V(\tau) V(0) \rangle_0 - \langle V \rangle_0^2, \end{aligned} \quad (143)$$

и повезана корелациона функција може се записати као

$$\langle T_\tau V(\tau) V(0) \rangle_0^c = \langle T_\tau \delta V(\tau) \delta V(0) \rangle_0. \quad (144)$$

Пошто је резидуална интеракција збир више чланова,

$$V = \sum_i V_i, \quad (145)$$

следи

$$\delta V = \sum_i (V_i - \langle V_i \rangle_0) = \sum_i \delta V_i. \quad (146)$$

Зато се корелациона функција развија као

$$\langle T_\tau \delta V(\tau) \delta V(0) \rangle_0 = \sum_{ij} \langle T_\tau \delta V_i(\tau) \delta V_j(0) \rangle_0. \quad (147)$$

Према томе, издвојени допринос другог реда слободној енергији има облик

$$\Delta F^{(2)} = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \sum_{ij} \langle T_\tau \delta V_i(\tau) \delta V_j(0) \rangle_0. \quad (148)$$

Овај облик је важан јер управо у њему линеарни фононски оператори, који су у првој апроксимацији давали нулту средњу вредност, могу дати ненулти допринос преко својих корелационих функција. На тај начин се у израз за слободну енергију укључује температурна зависност која потиче од реалних флуктуација фононског поља, а не само од статичког усредњавања. Због тога се очекује да друга апроксимација боље описује понашање $\Delta F(\alpha, T)$ на коначним температурама.

Израчунајмо сада допринос сваког дела резидуалне интеракције. Члан V_2 садржи производ два оператора $B_q B_{q'}$ и већ даје ненулти допринос у првој апроксимацији. Његов допринос другом кумуланту био би облика

$$\langle T_\tau \delta V_2(\tau) \delta V_2(0) \rangle_0. \quad (149)$$

Међутим, пошто је V_2 већ другог реда по параметру помераја h_q , овај допринос би био вишег реда у односу на водеће корекције које потичу од линеарних фононских чланова. Због тога се у даљој апроксимацији овај члан не задржава у другом кумуланту.

Члан V_5 за избор $a_q = 1$ постаје скаларни допринос,

$$V_5 = -2 \sum_q h_q g(q). \quad (150)$$

Пошто је овај члан константа, његова флуктуација је једнака нули:

$$\delta V_5 = V_5 - \langle V_5 \rangle_0 = 0. \quad (151)$$

Због тога V_5 не даје допринос другом кумуланту, већ улази само у први ред преко $\langle V \rangle_0$.

Најважнији доприноси другом реду потичу од чланова који су линеарни по фононским операторима. Иако су њихове средње вредности једнаке нули,

$$\langle V_i \rangle_0 = 0, \quad (152)$$

њихове корелационе функције нису нула. Управо због тога они могу да допринесу слободној енергији тек у другом реду.

У најједноставнијој другој апроксимацији задржава се водећи линеарни електрон-фононски члан

$$V_4 = \sum_q \rho_q \left(b_q + b_{-q}^\dagger \right). \quad (153)$$

Избор члана V_4 као водећег доприноса другом кумуланту има јасно физичко оправдање. Овај члан представља резидуалну електрон-фононску интеракцију која је линеарна по фононским операторима и описује процесе емисије и апсорпције фонона од стране електрона. У првој апроксимацији његов допринос нестаје, јер су средње вредности линеарних фононских оператора једнаке нули. Међутим, у другом реду се не појављује више само средња вредност овог члана, већ његова корелациона функција у имагинарном времену. Због тога V_4 даје ненулт допринос слободној енергији преко флуктуација фононског поља.

Додатни разлог за издвајање члана V_4 јесте то што он не садржи варијациони параметар h_q . Параметар h_q описује статичко померање фононских координата које је већ укључено у најнижу апроксимацију кроз избор пробног хамилтонијана и минимизацију слободне енергије. Насупрот томе, V_4 описује динамичке флуктуације електрон-фононске интеракције које нису обухваћене самим статичким померањем. Зато његов други кумулант представља природну прву корекцију на варијациони резултат.

Формално, потпун други ред би садржао све корелационе функције између различитих делова резидуалне интеракције. Међутим, задржавање само члана V_4 представља најједноставнију апроксимацију која укључује водећи физички ефекат: ненулте фононске флуктуације и њихову температурну зависност. Због тога се очекује да овај члан поправи резултат прве апроксимације, нарочито на коначним температурама, где је број термички побуђених фонона већи. Исправност ове апроксимације се затим проверава нумерички, поређењем са нумерички егзактним резултатима.

Средња вредност члана V_4 је нула, али је корелациона функција

$$\langle T_\tau V_4(\tau) V_4(0) \rangle_0 \quad (154)$$

ненулта. Зато се други допринос слободној енергији узима као

$$\Delta F^{(2)} = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \langle T_\tau V_4(\tau) V_4(0) \rangle_0. \quad (155)$$

Члан V_4 има облик (153). Убацавањем овог израза у други кумулант добија се

$$\begin{aligned} \Delta F^{(2)} = & -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \sum_{qq'} \langle T_\tau \rho_q(\tau) \rho_{q'}(0) \rangle_{\text{el},0} \\ & \times \left\langle T_\tau \left(b_q(\tau) + b_{-q}^\dagger(\tau) \right) \left(b_{q'}(0) + b_{-q'}^\dagger(0) \right) \right\rangle_{\text{ph},0}. \end{aligned} \quad (156)$$

Пошто је пробни хамилтонијан H_0 збир електронског и фононског дела, средња вредност се факторизује на електронски и фононски допринос. Фононски део је

ненулт само када је $q' = -q$, па се сума по q' елиминише. Зато можемо писати

$$\Delta F^{(2)} = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \sum_q |g(q)|^2 C_q(\tau) D_q(\tau), \quad (157)$$

где је $C_q(\tau)$ електронски корелациони фактор, а $D_q(\tau)$ фононска корелациона функција.

Фононска корелациона функција је

$$D_q(\tau) = \left\langle T_\tau \left(b_q(\tau) + b_{-q}^\dagger(\tau) \right) \left(b_{-q}(0) + b_q^\dagger(0) \right) \right\rangle_{\text{ph},0}. \quad (158)$$

За $0 < \tau < \beta$ важи

$$b_q(\tau) = e^{-\omega_0 \tau} b_q, \quad b_q^\dagger(\tau) = e^{\omega_0 \tau} b_q^\dagger. \quad (159)$$

Зато добијамо

$$D_q(\tau) = \langle b_q(\tau) b_q^\dagger(0) \rangle_{\text{ph},0} + \langle b_{-q}^\dagger(\tau) b_{-q}(0) \rangle_{\text{ph},0} = (n_0 + 1) e^{-\omega_0 \tau} + n_0 e^{\omega_0 \tau}. \quad (160)$$

За оптичке фононе је $\omega_q = \omega_0$, па је $n_q = n_0$. Овај израз се може написати и у симетричном облику

$$D_q(\tau) = \frac{\cosh \left[\omega_0 \left(\frac{\beta}{2} - \tau \right) \right]}{\sinh \left(\frac{\beta \omega_0}{2} \right)}. \quad (161)$$

Електронски део описује слободно кретање електрона између два расејања. Уводимо електронски корелациони фактор

$$C_q(\tau) = \langle e^{\tau H_{\text{el}}} A_q e^{-\tau H_{\text{el}}} A_{-q} \rangle_{\text{el},0}, \quad (162)$$

знајући (26) и (31). Средња вредност се рачуна у односу на слободни електронски део пробног хамилтонијана, па је

$$C_q(\tau) = \frac{1}{Z_{\text{el}}} \sum_k e^{-\beta \varepsilon_k} \langle k | e^{\tau H_{\text{el}}} A_q e^{-\tau H_{\text{el}}} A_{-q} | k \rangle. \quad (163)$$

Пошто оператор A_{-q} пребацује стање $|k\rangle$ у стање $|k - q\rangle$, а оператор A_q га затим враћа у стање $|k\rangle$, добија се

$$C_q(\tau) = \frac{1}{Z_{\text{el}}} \sum_k e^{-(\beta - \tau) \varepsilon_k} e^{-\tau \varepsilon_{k-q}}. \quad (164)$$

Преласком на континуум, овај израз постаје

$$C_q(\tau) = \frac{\int d^3 k e^{-(\beta - \tau) \varepsilon_k} e^{-\tau \varepsilon_{k-q}}}{\int d^3 k e^{-\beta \varepsilon_k}}. \quad (165)$$

За параболичну дисперзију

$$\varepsilon_k = \frac{k^2}{2m}, \quad (166)$$

интеграл је Гаусов.

Комплетирањем квадрата у експоненту добија се

$$(\beta - \tau)k^2 + \tau(k - q)^2 = \beta \left(k - \frac{\tau}{\beta} q \right)^2 + q^2 \tau \left(1 - \frac{\tau}{\beta} \right). \quad (167)$$

Зато се Гаусов интеграл по k скраћује са електронском партиционом функцијом у имениоцу, па остаје

$$C_q(\tau) = \exp \left[-\frac{q^2}{2m} \tau \left(1 - \frac{\tau}{\beta} \right) \right]. \quad (168)$$

Други допринос слободној енергији постаје [7][8]

$$\Delta F^{(2)} = -\frac{1}{2} \int_0^\beta d\tau \sum_q |g(q)|^2 \frac{\cosh \left[\omega_0 \left(\frac{\beta}{2} - \tau \right) \right]}{\sinh \left(\frac{\beta \omega_0}{2} \right)} \exp \left[-\frac{q^2}{2m} \tau \left(1 - \frac{\tau}{\beta} \right) \right]. \quad (169)$$

Сада прелазимо са суме на интеграл:

$$\sum_q \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3 q = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 dq. \quad (170)$$

Убацујемо Фролихов облик спреге, који има зависност $|g(q)|^2 \propto \frac{\alpha}{q^2}$. Због фактора q^2 из мере интеграције и фактора $1/q^2$ из $|g(q)|^2$, интеграл по импулсу се своди на Гаусов интеграл облика

$$\int_0^\infty dq \exp \left[-\frac{q^2}{2m} \tau \left(1 - \frac{\tau}{\beta} \right) \right]. \quad (171)$$

Користећи

$$\int_0^\infty e^{-Aq^2} dq = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A}}, \quad (172)$$

где је

$$A = \frac{1}{2m} \tau \left(1 - \frac{\tau}{\beta} \right), \quad (173)$$

добија се коначни једнодимензиони интеграл по имагинарном времену. Други допринос слободној енергији може се записати као

$$\Delta F^{(2)}(\alpha, T) = -\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\beta d\tau \frac{\cosh \left(\frac{\beta}{2} - \tau \right)}{\sinh \left(\frac{\beta}{2} \right)} \frac{1}{\sqrt{\tau \left(1 - \frac{\tau}{\beta} \right)}}. \quad (174)$$

Овај израз представља допринос другог реда који потиче од корелација члана V_4 . За разлику од прве апроксимације, где су линеарни фононски оператори давали нулту средњу вредност, овде они доприносе преко фононске корелационе функције. Управо зато други ред уноси температурну зависност која потиче од флукуација фононског поља. Добијени израз за други допринос слободној енергији није даље рачунат аналитички, већ је израчунат нумерички. Циљ нумеричке имплементације је да се за различите вредности температуре T и јачине електрон-фононске спреге α упореде три резултата: прва апроксимација, резултат након укључивања другог реда и нумерички тачни резултати.

Нумерички егзактни резултати су добијени коришћењем Монте Карло методе засноване на интегралима по трајекторијама (path-integral Quantum Monte Carlo) користећи методологију описану у референци [9]. Методологија је имплементирана у коду који је припремио и извршио др Ненад Вукмировић.

Укупна апроксимација за разлику слободне енергије записује се као

$$\Delta F(\alpha, T) \approx \Delta F^{(1)}(\alpha, T) + \Delta F^{(2)}(\alpha, T). \quad (175)$$

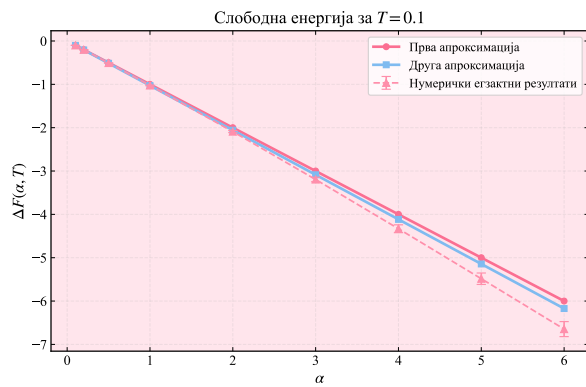
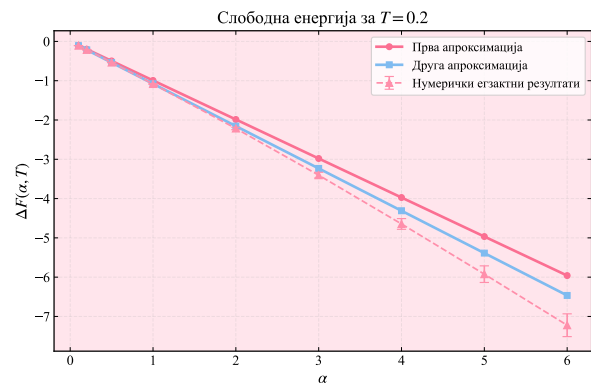
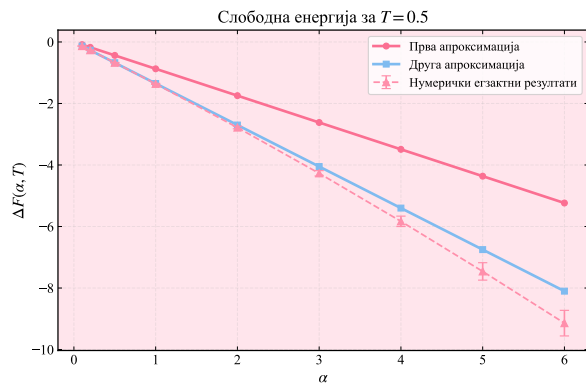
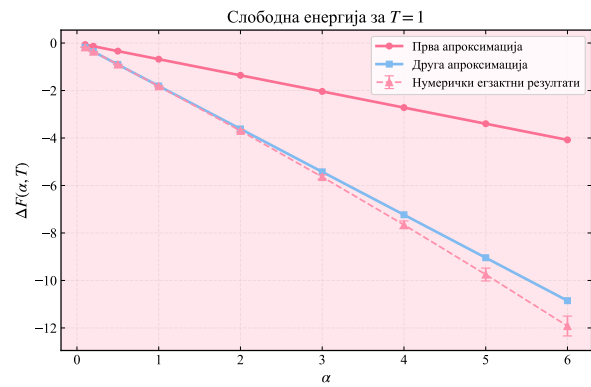
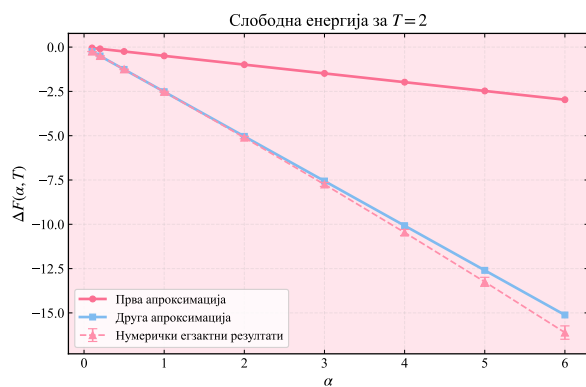
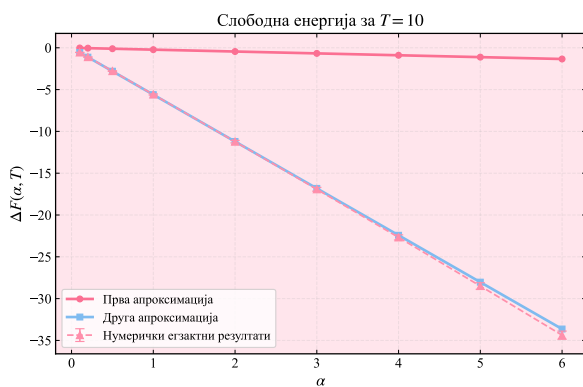
Први члан $\Delta F^{(1)}$ добијен је из најниже апроксимације, док други члан $\Delta F^{(2)}$ потиче од корелационе функције резидуалног електрон-фононског члана V_4 . За сваку вредност температуре најпре се рачуна $\beta = \frac{1}{T}$, а затим се нумерички израчунава интеграл (174) по имагинарном времену τ у интервалу $0 < \tau < \beta$. Пошто интегранд има изражено понашање у близини крајева интервала, у нумеричком рачуну интеграција се врши на коначној мрежи тачака, при чему се крајње тачке избегавају малим одсецањем. Интеграл је затим рачунат стандардном методом нумеричке интеграције, а добијена вредност је сабрана са резултатом прве апроксимације.

Резултати су приказани графички као зависност $\Delta F(\alpha, T)$ од параметра спреге α за више различитих температура на слици 3. На истим графицима приказани су резултати прве апроксимације, резултати са укљученим другим редом и нумерички егзактни резултати. Овакво поређење омогућава да се јасно види колико други ред поправља резултат у односу на прву апроксимацију, као и да ли даје исправан температурни тренд.

Заиста, са приказаних графика види се да најнижа апроксимација не описује довољно добро зависност разлике слободне енергије $\Delta F(\alpha, T)$ од температуре и јачине електрон-фононске спреге. Укључивањем доприноса другог реда резултати се померају ка нумерички егзактним вредностима, што показује да корелације резидуалне интеракције имају значајну улогу у опису слободне енергије на коначним температурама. Побољшање је нарочито уочљиво при већим вредностима параметра α , где одступање најниже апроксимације постаје израженије.

Иако је у другом кумуланту задржан само допринос који потиче од корелационе функције члана V_4 , добијени резултати показују задовољавајуће слагање са нумерички егзактним вредностима. То указује да V_4 садржи значајан део корекције која недостаје у најнижој апроксимацији и оправдава његово издвојено разматрање као први корак у анализи резидуалне интеракције. Ипак, овакво слагање не представља доказ да су остали чланови занемарљиви, већ само показује да апроксимација заснована на члану V_4 даје добар квалитативни, а у разматраном опсегу параметара и задовољавајући квантитативни опис.

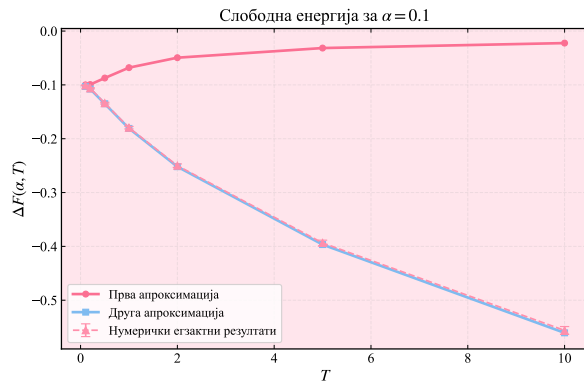
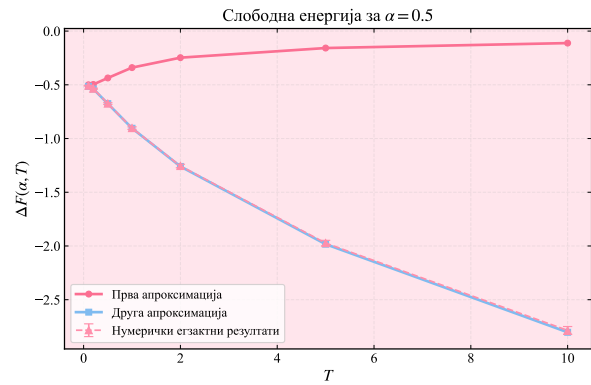
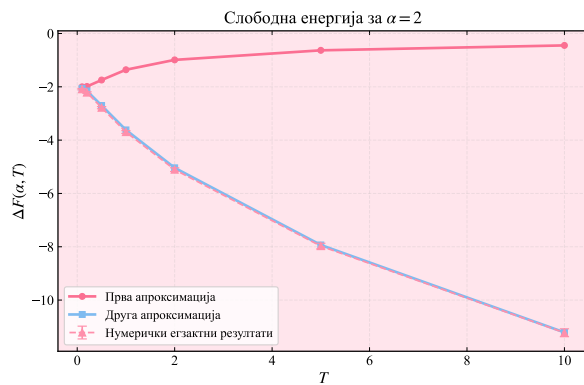
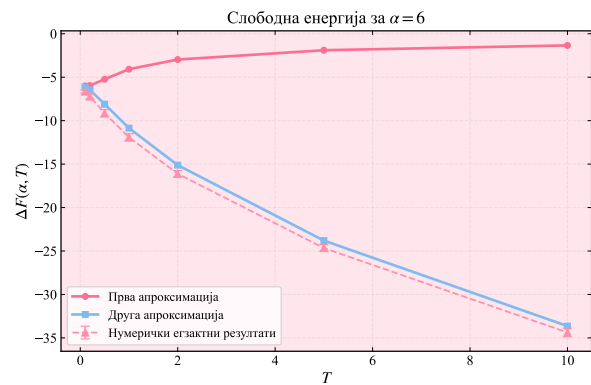
Ипак, ни резултат са укљученим другим редом не поклапа се у потпуности са нумерички егзактним вредностима. Преостало одступање може се повезати са ограничењем кумулантног развоја на други ред, као и са чињеницом да је у овом прорачуну задржан само издвојени допринос корелационе функције резидуалне интеракције. Резултати зато показују да други ред представља значајну корекцију најниже апроксимације, али да је за потпунији квантитативни опис потребно укључити и остале доприносе целокупне резидуалне интеракције.

(а) $T = 0.1$ (б) $T = 0.2$ (в) $T = 0.5$ (г) $T = 1$ (д) $T = 2$ (ђ) $T = 10$

Слика 3: Поређење резултата за различите температуре.

Поред графика на којима је приказана зависност слободне енергије од параметра спреге α за фиксне температуре, корисно је посматрати и обрнуту зависност, односно $\Delta F(\alpha, T)$ као функцију температуре за фиксне вредности α (Слика 4). Овакви графици омогућавају јасније поређење температурног понашања различитих апроксимација.

Са графика се види да прва апроксимација даје погрешан тренд: са порастом температуре ΔF постаје мање негативна и приближава се нули. Насупрот томе, резултат друге апроксимације прати нумерички егзактне резултате знатно боље и показује исправан тренд, при чему слободна енергија постаје негативнија са порастом температуре. Ово потврђује да укључивање другог реда развоја значајно поправља опис температурне зависности и да су фононске корелације, које се јављају тек у другом кумуланту, неопходне за физички смислен опис слободне енергије.

(а) $\alpha = 0.1$ (б) $\alpha = 0.5$ (в) $\alpha = 2$ (г) $\alpha = 6$ Слика 4: Поређење резултата за различите вредности α .

5 Значај унитарне трансформације

У претходним поглављима разматран је Фролихов хамилтонијан након примене унитарне трансформације. Њеном применом део електрон–фононске интеракције укључен је у померај фононског поља које прати електрон. На тај начин добијен је погоднији облик хамилтонијана за варијационо одређивање енергије основног стања и проучавање слободне енергије [5][6].

Да би се јасније испитала улога унитарне трансформације, у овом поглављу разматра се исти модел без њене примене. Почетни Фролихов хамилтонијан непосредно се раздваја на хамилтонијан слободног електрона и фонона и на електрон–фононску интеракцију. На тај начин интеракција се не укључује у пробни систем, већ се у целини третира као резидуална интеракција.

Анализа се спроводи у два корака. Најпре се примењује најнижа апроксимација слободне енергије, $F_0 + \langle V \rangle_0$, како би се утврдило да ли се већ на том нивоу добија допринос који зависи од јачине електрон–фононске спреге. Затим се израчунава други кумулант, који садржи корелациону функцију интеракције у имагинарном времену. Добијени резултати упоређују се са резултатима трансформисаног хамилтонијана и са нумерички егзактним вредностима. Циљ овог поређења је да се утврди у којој мери унитарна трансформација побољшава опис слободне енергије већ у нижим апроксимацијама.

5.1 Прва апроксимација за нетрансформисани хамилтонијан

Полазимо од нетрансформисаног Фролиховог хамилтонијана [3]

$$H = \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q + \sum_{kq} g(q) |k+q\rangle \langle k| \left(b_q + b_{-q}^\dagger \right). \quad (176)$$

За разлику од претходно разматраног приступа, овде се не уводи унитарна трансформација, па не постоје варијациони параметри h_q и a_q који описују померај фононског поља и пренос импулса. Почетни хамилтонијан се непосредно записује у облику

$$H = H_0 + V, \quad (177)$$

где H_0 представља хамилтонијан слободног електрона и слободних фонона, док V садржи целокупну електрон–фононску интеракцију. На ову поделу применићемо исти поступак као и у случају трансформисаног хамилтонијана. Поређењем се може утврдити на који начин унитарна трансформација реорганизује доприносе електрон–фононске интеракције. Дакле, пробни хамилтонијан је

$$H_0 = \sum_k \epsilon_k |k\rangle \langle k| + \omega_0 \sum_q b_q^\dagger b_q, \quad (178)$$

где први члан описује слободно кретање електрона, док други представља систем слободних недисперзивних оптичких фонона. Преостали део хамилтонијана је

$$V = \sum_{kq} g(q) |k+q\rangle \langle k| \left(b_q + b_{-q}^\dagger \right), \quad (179)$$

и представља електрон–фононску интеракцију која се у овом приступу у целини третира као резидуални члан.

Применом неједнакости (79) добија се варијациона горња граница у нетрансформисаном случају

$$F \leq F_{\text{ub,nt}}^{(1)} = F_0 + \langle V \rangle_0, \quad (180)$$

где је F_0 слободна енергија система описаног пробним хамилтонијаном H_0 .

Интеракција V линеарна је по фононским операторима. У термалном стању слободних фонона важи [2]

$$\langle b_q \rangle_0 = 0, \quad \langle b_{-q}^\dagger \rangle_0 = 0. \quad (181)$$

Због тога је средња вредност целокупне интеракције једнака нули,

$$\langle V \rangle_0 = 0. \quad (182)$$

Најнижа апроксимација зато даје само слободну енергију система описаног пробним хамилтонијаном,

$$F_{\text{ub,nt}}^{(1)} = F_0. \quad (183)$$

Пошто F_0 не зависи од параметра електрон–фононске спреге α , у разлици слободне енергије добија се

$$\Delta F_{\text{nt}}^{(1)}(\alpha, T) = F_{\text{ub,nt}}^{(1)}(\alpha, T) - F_{\text{ub,nt}}^{(1)}(0, T) = 0. \quad (184)$$

Ово представља прву јасну разлику у односу на трансформисани приступ. Након унитарне трансформације део интеракције појављује се већ у статичким члановима који зависе од варијационог параметра h_q . Због тога се нетривијалан допринос везивању поларона добија већ у најнижој апроксимацији. Код нетрансформисаног хамилтонијана тај допринос не постоји, па је за добијање првог резултата који зависи од параметра α неопходно прећи на други кумулант слободне енергије.

5.2 Друга апроксимација за нетрансформисани хамилтонијан

Као што је показано у претходном пододељку, $\langle V \rangle_0 = 0$, па прва апроксимација не даје допринос разлици слободне енергије. Први ненулти допринос електрон–фононске интеракције јавља се у другом кумуланту.

У општем случају други кумулант садржи повезану корелациону функцију интеракције у два имагинарна времена [8]:

$$\Delta F_{\text{nt}}^{(2)} = -\frac{1}{2\beta} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \langle T_\tau V(\tau_1) V(\tau_2) \rangle_0^c. \quad (185)$$

Резидуална интеракција у нетрансформисаном случају дата је са

$$V = \sum_q \rho_q (b_q + b_{-q}^\dagger), \quad \rho_q = g(q) \sum_k |k+q\rangle \langle k|. \quad (186)$$

Овај интеракциони члан има исти операторски облик као члан V_4 трансформисаног хамилтонијана, чији је допринос другом кумуланту детаљно изведен у претходном одељку. Због тога су фононска и електронска корелациона функција, као

и поступак преласка са суме на интеграл и израчунавања интеграла по импулсу, идентични већ приказаном поступку.

Према томе, други кумулант нетрансформисаног хамилтонијана има исти облик као допринос који у трансформисаном случају потиче од корелационе функције члана V_4 , па у бездимензионом облику важи

$$\Delta F_{\text{nt}}^{(2)}(\alpha, T) = \Delta F^{(2)}(\alpha, T), \quad (187)$$

где је $\Delta F^{(2)}(\alpha, T)$ дато једначином (174).

Пошто је допринос прве апроксимације једнак нули, укупна апроксимација разлике слободне енергије до другог реда у нетрансформисаном приступу износи

$$\Delta F_{\text{nt}}(\alpha, T) \approx \Delta F_{\text{nt}}^{(2)}(\alpha, T). \quad (188)$$

Коначно,

$$\Delta F_{\text{nt}}(\alpha, T) \approx \Delta F_{\text{nt}}^{(1)}(\alpha, T) + \Delta F_{\text{nt}}^{(2)}(\alpha, T) = \Delta F_{\text{nt}}^{(2)}(\alpha, T). \quad (189)$$

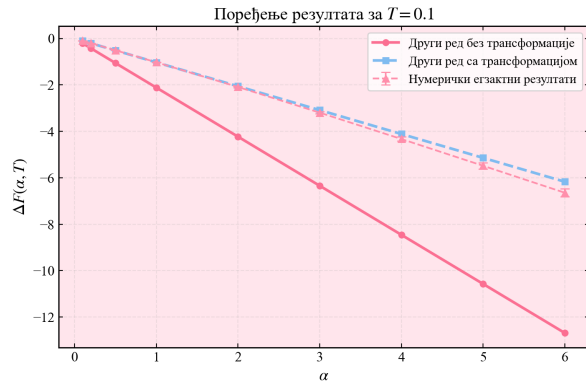
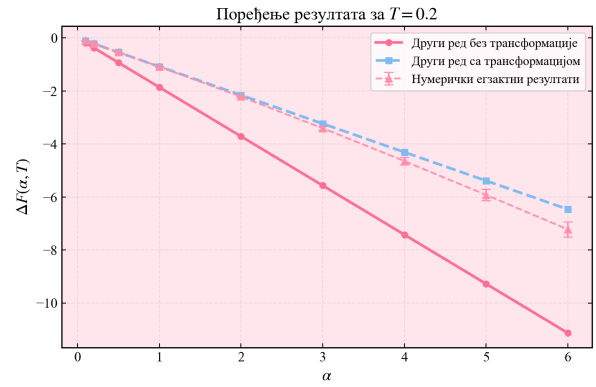
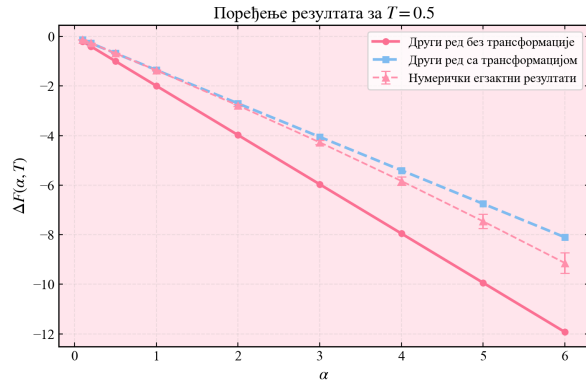
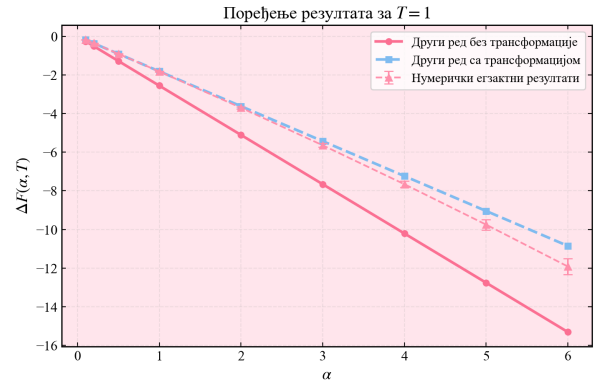
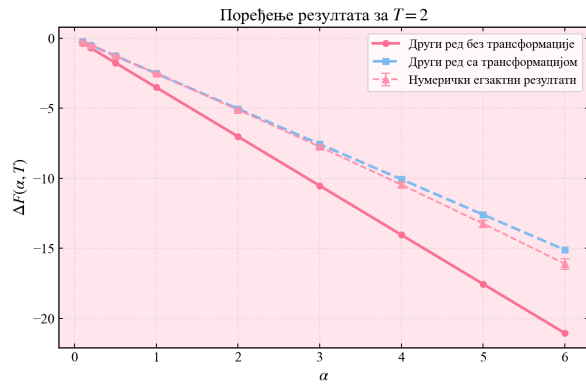
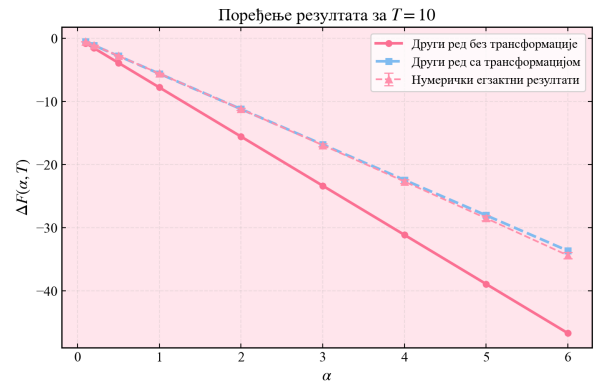
Добијени израз има исти облик као допринос који у трансформисаном случају потиче од корелационе функције члана V_4 ,

$$\langle T_\tau V_4(\tau) V_4(0) \rangle_0. \quad (190)$$

Иако је математички облик овог доприноса исти у оба приступа, његова улога у апроксимационом поступку није иста. У трансформисаном приступу већ најнижа апроксимација слободне енергије садржи нетривијалан допринос електрон–фононске интеракције. Она зависи од варијационог параметра h_q , који се одређује минимизацијом слободне енергије и описује оптимално статичко померање фононског поља око електрона. На тај начин је део поларонског везивања укључен већ у пробни систем. Други кумулант се затим додаје на овај варијациони резултат и описује додатне динамичке и термалне флуктуације резидуалне електрон–фононске интеракције.

Код нетрансформисаног хамилтонијана ситуација је другачија. Пошто је интеракција линеарна по фононским операторима, њена средња вредност у односу на пробни систем нестаје, $\langle V \rangle_0 = 0$. Због тога најнижа апроксимација не садржи допринос поларонском везивању и не зависи од параметра спреге α . Први ненулти допринос електрон–фононске интеракције јавља се тек у другом кумуланту. Иако је овај допринос истог облика као $V_4 V_4$ корекција у трансформисаном приступу, у нетрансформисаном случају он мора сам да опише ефекат интеракције који је након унитарне трансформације већ делимично укључен у најнижу апроксимацију. Због тога једнакост доприноса другог реда не подразумева и једнак квалитет коначног резултата.

Према томе, унитарна трансформација не мења сам физички систем, већ реорганизује апроксимациони поступак: статички део електрон–фононских корелација укључује се већ у најнижем реду, док други ред затим описује преостале флуктуације. Поређење резултата добијених са унитарном трансформацијом и без ње са нумерички егзактним вредностима приказано је на слици 5. У разматраном опсегу температура и јачина спреге резултати добијени након унитарне трансформације показују боље слагање са референтним вредностима. Приступ без трансформације правилно описује општи тренд зависности од параметра α , али његово одступање расте са повећањем јачине спреге. Ови резултати показују да укључивање дела електрон–фононских корелација у пробни хамилтонијан омогућава прецизнији опис слободне енергије већ у нижим апроксимацијама.

(a) $T = 0.1$ (б) $T = 0.2$ (в) $T = 0.5$ (г) $T = 1$ (д) $T = 2$ (ђ) $T = 10$

Слика 5: Поређење резултата ΔF са и без унитарне трансформације за различите температуре.

Закључак

У овом раду проучаван је Фролихов модел електрон–фононске интеракције применом метода заснованог на унитарној трансформацији хамилтонијана. Основна идеја овог приступа била је да се део електрон–фононске интеракције укључи већ у дефиницију трансформисаних степени слободе, односно да се електрон не посматра као потпуно слободна честица, већ заједно са деформацијом фононског поља која га прати. На овај начин почетни проблем се реорганизује тако да се део поларонског везивања укључује у пробни део хамилтонијана, док преостали чланови чине резидуалну интеракцију.

Најпре је изведен потпуно унитарно трансформисани Фролихов хамилтонијан. Трансформација је примењена посебно на електронски, фононски и електрон–фононски део, при чему су добијени додатни чланови који зависе од варијационих параметара h_q и a_q . Параметар h_q описује померање фононског мода и формирање фононског облака, док a_q одређује део импулса који се преноси на електронско стање при трансформацији. На тај начин је добијен облик хамилтонијана који омогућава систематско раздвајање статичких варијационих доприноса и преосталих динамичких флуктуација.

У случају нулте температуре одређена је енергија основног стања поларона. За електронски део пробног стања коришћена је Гаусова пробна функција, чиме је варијациони проблем сведен на параметре h_q , a_q и λ . Параметар h_q елиминисан је аналитички, док је a_q одређиван решавањем имплицитне једначине за сваку вредност таласног вектора q . Преостала минимизација по параметру λ извршена је нумерички.

Добијена зависност енергије основног стања од јачине спреге α показује очекивану промену карактера поларонског стања. У области слабе спреге оптимално решење одговара $\lambda = 0$, односно слабије локализованом електрону, док се са повећањем јачине електрон–фононске интеракције појављује минимум са ненултом вредношћу параметра λ . Ово решење описује локализованије стање и израженије формирање фононског облака. Нумеричка имплементација на тај начин репродукује карактеристично понашање познато из претходних примена овог варијационог приступа на Фролихов модел [5][6].

Метод је затим проширен на коначне температуре, где се уместо енергије основног стања разматра слободна енергија система. Трансформисани хамилтонијан је раздвојен на пробни део H_0 , чија се партициона функција може израчунати аналитички, и резидуалну интеракцију V . Применом Гибс–Богољубовљеве неједнакости добијена је прва апроксимација слободне енергије. За избор $a_q = 1$, део електрон–фононске интеракције постаје дијагоналан и даје ненулти статички допринос већ у најнижем реду. Минимизацијом ове апроксимације по параметру h_q , одређено је оптимално температурно зависно померање фононског поља.

Показано је, међутим, да сама најнижа апроксимација није довољна за задовољавајући опис температурне зависности слободне енергије. Разлог је у томе што она садржи само средње вредности резидуалне интеракције, док чланови који су линеарни по фононским операторима имају нулту средњу вредност, али ненулте флуктуације. Због тога је у прорачун укључен и други ред кумулантног развоја [8]. У оквиру разматране апроксимације задржан је допринос члана V_4 , који директно описује процесе емисије и апсорпције фонона. Његова корелациона функција у имагинарном времену уноси у слободну енергију температурно зависне фононске флуктуације које нису обухваћене статичким варијационим померањем.

Нумерички резултати показују да укључивање овог доприноса значајно поправља

результат најниже апроксимације и доводи га ближе референтним вредностима. Истовремено, преостало одступање показује ограничење примењене апроксимације, јер потпун други кумулант у општем случају садржи корелације свих делова резидуалне интеракције, а не само издвојеног члана V_4 . Добијени резултат зато не треба тумачити као доказ да су остали чланови занемарљиви, већ као показатељ да већ водећи динамички допринос садржи значајан део корекције која недостаје у првом реду.

Посебан увид у улогу унитарне трансформације добијен је применом истог апроксимационог поступка на нетрансформисани Фролихов хамилтонијан. У том случају целокупна електрон–фононска интеракција остаје у резидуалном делу хамилтонијана, па је њена средња вредност у најнижој апроксимацији једнака нули. Због тога први ред не даје никакав допринос разлици слободне енергије који зависи од параметра α , већ се први ненулта електрон–фононски допринос појављује тек у другом кумуланту. Занимљиво је да овај други ред има исти математички облик као допринос корелационе функције члана V_4 у трансформисаном приступу. Међутим, његова физичка улога није иста. Након унитарне трансформације најнижа апроксимација већ одређује варијационо оптимално фононско померање и садржи статички део поларонског везивања, док други ред представља корекцију на такав резултат. Без трансформације овај варијациони допринос недостаје и други кумулант мора сам да представља први нетривијалан опис интеракције. Поређење два приступа зато показује да значај унитарне трансформације није у промени физичког система, већ у погоднијој реорганизацији апроксимационог развоја.

Природан наставак овог рада представља потпуније укључивање резидуалне интеракције и проучавање динамичких особина поларона. Један правац је проширење кумулантног развоја тако да се, поред члана V_4 , систематски размотре и преостале ненулта корелационе функције трансформисаног хамилтонијана. На тај начин било би могуће проценити релативни значај појединачних резидуалних чланова и утврдити домен у коме је задржавање само водећег доприноса оправдано.

Даљи корак представља формулација проблема помоћу Маџубара–Гринових функција на коначној температури. Полазећи од раздвајања $\tilde{H} = H_0 + V$, могуће је одредити сопствену енергију електрона и укључити једнофононске и двофононске процесе који потичу од резидуалне интеракције. Након аналитичког продужења на реалне фреквенције добија се ретардована Гринова функција, а из ње спектрална функција поларона, која садржи информације о енергији, дисперзији и времену живота квазичестичних стања.

Познавање спектралне функције омогућава да се анализа прошири и на транспортна својства поларона. Применом Кубовог формализма могуће је израчунати покретљивост носилаца наелектрисања и испитати како електрон–фононска интеракција и температура утичу на транспорт. На тај начин би се промене у положају и ширини спектралних максимума могле директно повезати са променама у покретљивости носилаца наелектрисања.

Тиме би се у оквиру истог приступа заснованог на унитарној трансформацији повезали енергија основног стања, слободна енергија, динамичке спектралне особине и покретљивост поларона. Овакво проширење представљало би природан следећи корак ка потпунијем опису Фролиховог поларона на коначним температурама и детаљнијој процени могућности и ограничења метода заснованог на унитарној трансформацији.

Литература

- [1] **Simon, S. H. (2013).** The Oxford solid state basics. Oxford University Press.
- [2] **Mahan, G. D. (2000).** Many-particle physics (3rd ed.). Kluwer Academic/Plenum Publishers. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5714-9>
- [3] **Fröhlich, H. (1954).** Electrons in lattice fields. *Advances in Physics*, 3(11), 325–361. <https://doi.org/10.1080/00018735400101213>
- [4] **Prodanović, N., Vukmirović, N. (2019).** Charge carrier mobility in systems with local electron-phonon interaction. *Physical Review B*, 99(10), 104304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.104304>
- [5] **Nagy, P., Markoš, P. (1989).** On the nature of the self-trapping of different types of polarons. *physica status solidi (b)*, 151(2), 571–582. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221510217>
- [6] **Robinson, P. J., Lee, J., Mahajan, A., Reichman, D. R. (2025).** Ab initio polaron wave functions. *Physical Review B*, 111(5), 054304. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.111.054304>
- [7] **Arisawa, K., Saitoh, M. (1983).** Second-order cumulant expansion of the free energy and the effective masses of a polaron at finite temperatures. *physica status solidi (b)*, 120(1), 361–372. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221200137>
- [8] **Kubo, R. (1962).** Generalized cumulant expansion method. *Journal of the Physical Society of Japan*, 17(7), 1100–1120. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.17.1100>
- [9] **Becker, W., Gerlach, B., & Schliffke, H. (1983).** Monte Carlo calculation of the ground-state energy of an optical polaron. *Physical Review B*, 28(10), 5735–5738. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5735>

Биографија

Сандра Планинчић је рођена 11. јула 2002. године у Новом Саду. Основну школу завршила је 2017. године у Основној школи при Гимназији „Јован Јовановић Змај“, где је потом наставила школовање у Гимназији „Јован Јовановић Змај“, похађајући смер за ученике са посебним способностима за физику. Била је добитница дипломе „Вук Караџић“ и у основној и у средњој школи. Основне академске студије физике уписала је 2021. године на Природно-математичком факултету Универзитета у Новом Саду, где је дипломирала 2025. године са просечном оценом 10,00. Исте године уписала је мастер академске студије на Физичком факултету Универзитета у Београду, на студијском програму Примењена и компјутерска физика. Стручну праксу обављала је на Институту за физику у Београду, у Лабораторији за примену рачунара у науци, где је, под менторством др Ненада Вукмировића, израђивала мастер рад.

