

Verallgemeinerungen und Anwendungen der Fulton-Goutherman-Transformation

Von der Fakultät Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von Matthias Rapp aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Wagner

Mitberichter: Prof. Dr. D. Schweitzer

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 2000

Institut für theoretische Physik Teil III der Universität Stuttgart

2000

*In der Hoffnung, dass sich das
folgende Zitat von CHRISTIAN
MORGENSTERN nicht auf meine
Arbeit anwenden lässt:*

Es gibt viele Theorien,
Die sich jedem Check entziehen.
Diese aber kann man checken:
Elend wird sie dann verrecken.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	4
Abbildungsverzeichnis	7
Kurzfassung	9
1 Einleitung	10
2 Die Fulton-Goutherman-Transformation (FGT)	17
2.1 Das Dimer-Modell	18
2.2 Unitäre Transformationen	20
2.3 Die Fulton-Goutherman-Transformation	22
2.4 Antagonistische physikalische Tendenzen in den FG-Gleichungen . .	24
2.5 Exponentielle Formulierungen der FGT	26
3 Die Mehrband-Formulierung der GFGT (MFGT)	27
4 Anwendungen der MFGT	33
4.1 Anwendung der MFGT auf einen allgemeinen Hamiltonoperator . . .	33
4.2 Die MFGT in translationssymmetrischen Systemen	37
4.3 Der Ein-Band-Fall	41
4.4 Ein archetypischer Elektron-Phonon-Hamiltonoperator	43
4.5 Die Fulton-Goutherman-Gleichungen	49
4.6 Näherungsweise Vereinfachung der MFG-Gleichungen	49

4.7	Zusammenfassung und Perspektiven dieses Kapitels	51
5	Die Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT)	52
5.1	Die LLPT und der Fröhlich-Hamiltonoperator	53
5.2	Die Projektive Beschreibung der LLPT	55
6	Kontrastierung der MFGT und der LLPT	57
6.1	Archetypischer allgemeiner Elektron-Phonon-Hamiltonoperator	57
6.1.1	Transformation mit der MFGT	58
6.1.2	Transformation mit der LLPT	59
6.1.3	Kontrast zwischen MFGT und LLPT	60
6.1.4	Resumée	62
6.2	Speziellerer Hamiltonoperator: Konstantes elektronisches Potential (CP)	63
6.2.1	Transformation mit der MFGT	64
6.2.2	Transformation mit der LLPT	64
6.2.3	Vergleich der MFGT mit der LLPT	65
6.3	Der Fröhlich Hamiltonoperator	66
6.4	Viel-Teilchen-Aspekte	67
6.5	Zusammenfassung und Perspektiven dieses Kapitels	69
7	Erfassung der antagonistischen Tendenzen	72
7.1	Einleitung	72
7.2	Erzeugung von Versuchsfunktionen mit unitären Transformationen . .	75
7.3	Die Verschiebungs-Transformation T_d	76
7.4	Transformation T_r mit reflektiven Elementen	78
7.5	Die Produkt-Transformation $T_d : T_r$	79
7.5.1	Kleine Kopplung ($D \ll 1$). Beliebiger Transfer	80
7.5.2	Großer Transfer ($T \gg 1$). Endliche Kopplung ($D \ll T$)	82
7.5.3	Beliebige Parameter. Versuchs-Wellenfunktion	82
7.5.4	Kleiner Transfer ($T \ll 1$). Beliebige Kopplung	83

7.5.5	Graphischer Vergleich mit dem numerisch exakten Ergebnis	85
7.6	Alternative Produkt-Transformation, $T_{ar} : T_d$	88
7.6.1	Alternative Reflexions-Transformation $T_{ar}^{(0)}$	90
7.6.2	Analytisches Grenzverhalten	92
7.7	Die Antisquashing-Transformation	93
7.7.1	Grundlagen	93
7.7.2	Kombination mit der Verschiebungs-Transformation	94
7.7.3	Kleine Kopplung ($D \ll 1$). Beliebiger Transfer	95
7.7.4	Kleiner Transfer ($T \ll 1$). Beliebige Kopplung	96
7.8	Zusammenfassung und Perspektiven dieses Kapitels	97
8	Zusammenfassung und Ausblick	100
A	Operator-Umformungen	104
B	Invarianten	106
	Literaturverzeichnis	113
	Danksagung	115

Symbolverzeichnis

H	Hamiltonoperator
H_{el}	elektronischer Hamiltonoperator
H_{ep}	Kopplungs-Hamiltonoperator
H_{ph}	phononischer Hamiltonoperator
H_{anh}	Hamiltonoperator phononischer Anharmonizitäten
\hat{H}	allgemeiner Hamiltonoperator
H_0	ungestörter Hamiltonoperator
W	Störoperator
W_d	Diagonaleil des Störoperators
W_{nd}	Nicht-Diagonaleil des Störoperators
Ω, Ω_l	Frequenz der Phononen
Q, P	ungerade Phononenkoordinaten im Dimer-Modell
T	Transfer-Parameter
D	Kopplungsparameter
$ l\rangle, r\rangle$	elektronische Zustände des Dimer-Modells
$b, b_\gamma, b_q, b_{\mathbf{q}}$	Vernichtungsoperatoren des Phononenfeldes
$b^\dagger, b_\gamma^\dagger, b_q^\dagger, b_{\mathbf{q}}^\dagger$	Erzeugungsoperatoren des Phononenfeldes
$R, R^{(el)}, R^{(ph)}, R_{\mathbf{m}}$	Symmetrieoperatoren, Gruppenelemente
$ \Phi(Q)\rangle, \phi_n^{(p)}(Q)\rangle$	Phononen-Wellenfunktionen
U	unitärer Operator
S	antihermitescher Operator

A, B, C	Operatoren
$ \psi\rangle$	Gesamtwellenfunktion
T	unitäre Transformation
p	Parität
$E_n^{(p)}$	Energieerwartungswert
$ r\rangle$	elektronische Ein-Teilchen-Basis
a	Gitterabstand
\mathbf{q}	elektronischer Wellenvektor
\mathbf{m}	diskrete elektronische Ortsvektoren
Γ	irreduzible Darstellungen
G	Gruppe
χ_Γ, R_r	Charakter des Gruppenelementes R_r zur Darstellung Γ
$N + 1$	Teilchenzahl
$Q_{\Gamma,k}, P_{\Gamma,k}$	Normalkoordinaten des Phononenfeldes
$\delta_{\Gamma,\Gamma'}, \delta_{\lambda,\lambda'}$	Kronecker-Delta
$I, I^{(el)}, I^{(ph)}$	Einselement
$F^{(ph)}(Q, P)$	Phononenfunktion
$h^{(ph)}, h^{(ep)}, h^{(el)}$	im phononischen Unterraum wirkende Hamiltonoperatoren
λ	elektronischer Bandindex
$ \mathbf{q}, \lambda\rangle$	Bloch-Funktionen
$u(\mathbf{q}, \lambda; \mathbf{r})$	periodischer Anteil der Bloch-Funktionen
$Q_{\mathbf{q}}, P_{\mathbf{q}}, Q_{\mathbf{m}}, P_{\mathbf{m}}$	Phononen-Koordinaten
$\Omega(\mathbf{q})$	Frequenzen des Phononenfeldes
s	Index der Atome/Ionen in der Einheitszelle
M_s	Masse der Atome/Ionen
$\mathbf{r}_{\mathbf{m}s} = \mathbf{m} + \mathbf{d}_s$	Gleichgewichtslage der Atome/Ionen
\mathbf{e}_j	kartesische Einheitsvektoren
m_e	Ruhemasse des Elektrons
\hbar	Planck'sches Wirkungsquantum

\mathbf{r}	Ortsvektor des Elektrons
\mathbf{p}	Impuls des Elektrons
$V_s(\mathbf{r})$	Potential des Atoms/Ions s auf das Elektron am Ort \mathbf{r}
$Q_{\mathbf{m}s_j}$	j -te Komponente der massenreduzierten kartesischen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage des Rumpfes s in der Einheitszelle \mathbf{m}
$\hat{V}(\mathbf{q}, \mathbf{G})$	Fourier-Transformierte des Potentials $V_s(\mathbf{r})$
\mathbf{G}	reziproke Gittervektoren
μ	phononischer Bandindex, Laufvariable
$v(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \lambda), v(\mathbf{q}, \mathbf{G})$	Potential-Ausdruck im Fourierraum
$\varphi_j^{(\mathbf{q}, \lambda)}$	Phononenfunktionen
$\epsilon_j^{(\mathbf{q}, \lambda)}$	phononische Energiewerte
$W_{jj'}^{(\lambda \lambda')}$	Matrixelemente
$V_{\mathbf{q}}, g(\mathbf{q})$	Potentialausdrücke
α, V	Konstanten
$K_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3}^{(\mathbf{G})}$	Anharmonizitätskonstanten
$\Pi, \Pi_0, \Pi^{(F)}, \Pi_0^{(F)}$	Invarianten
T_{el}	kinetische Energie des Elektrons
$\alpha, \beta, \delta, \tau$	Transformations-Parameter
$c_l^\dagger, c_l, c_r^\dagger, c_r$	elektronische Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren
\hat{T}	Debye-Waller-gewichteter Transfer-Parameter

Abbildungsverzeichnis

4.1	Verschiedene Energiebänder zum selben q -Vektor	50
7.1	Die numerisch berechneten Eigenwerte und die aus der Produkttransformation $T_d : T_r$: folgenden Eigenwerte	86
7.2	Die numerisch berechneten Eigenwerte und die aus der Produkttransformation $T_d : T_r$: folgenden Eigenwerte	87

Kurzfassung

In dieser Arbeit betrachten wir unitäre Transformationen in gekoppelten Elektron-Phonon-Systemen, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie die Symmetrie des Systems in optimaler Weise instrumentalisieren. Dadurch wird der Hamiltonoperator bezüglich des elektronischen Subsystems diagonalisiert und das Problem auf einen effektiven Phononen-Hamiltonoperator reduziert.

Das Schwergewicht unserer Untersuchung liegt auf der Behandlung verallgemeinerter Formen der Fulton-Goutherman-Transformation (*Generalised FGT*, GFGT). Insbesondere diskutieren wir eine Erweiterung der GFGT auf mehr als ein elektronisches Band (Mehrband-Formulierung der GFGT, MFGT) und kontrastieren die MFGT mit der Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT). Wir geben auch eine exponentielle Form der MFGT für zyklische Symmetrie an. Diese exponentielle Form kann als Ausgangspunkt für zukünftige Behandlungen von Vielteilchen-Systemen dienen.

Um die erfolgreiche Wirkungsweise der MFGT in translatorischen Gittersystemen zeigen zu können, führen wir einen hinreichend allgemeinen Elektron-Phonon-Hamiltonoperator ein, der die Diskretheit der periodischen Gitterstruktur und die phononische Anharmonizität inkorporiert. Dadurch werden Umklapp-Prozesse sowohl in der Elektron-Phonon-Kopplung wie auch in der phononischen Anharmonizität impliziert. Bei der kontrastierenden Anwendung der MFGT und der LLPT auf einen solchen Hamiltonoperator stellt sich eine Überlegenheit der MFGT heraus, abgesehen von dem Fall der Fröhlich'schen Spezialisierung des Hamiltonoperators, wo die LLPT vorteilhafter ist.

Nach der Reduktion des Systems (durch die GFGT) auf ein rein phonisches werden die beiden antagonistischen Tendenzen des Systems in den Eigenwert-Gleichungen in besonderer Weise evident. Der **Transfer** bewirkt eine Delokalisierung des Elektrons, während die **Kopplung** zwischen Elektron und Phononen eine Lokalisierung begünstigt. Diese Tendenzen legen es nahe, Versuchswellenfunktionen mithilfe eines Produktes zweier unitärer Operatoren zu erzeugen, so dass jeder Faktor des Produktes eine der beiden Tendenzen repräsentiert. Wir exemplifizieren dies am Dimer-Modell und analysieren das Verhalten der Energiewerte für die beiden entgegengesetzten Grenzfälle kleiner Kopplung und kleinen Transfers. Wir zeigen, dass die eine Produkttransformation, bestehend aus Verschiebungs- und Reflexions-Transformation, die Energieerwartungswerte in den entgegengesetzten Grenzfällen (kleine Kopplungskonstante bzw. kleiner Transfer) bis zur jeweils zweiten Ordnung exakt wiedergibt. Insbesondere wird dabei die sogenannte **Debye-Waller-Anomalie** im Grenzfall kleinen Transfers korrekt erfasst, während die manchmal in der Literatur benutzte Produkttransformation aus Verschiebungs- und Squeezing-Konstituenten dies nicht erlaubt.

Kapitel 1

Einleitung

Im Zentrum dieser Arbeit stehen **unitäre Transformationen**. Diese stellen ein mächtiges Hilfsmittel dar, um auf analytischem Weg der Lösung quantenmechanischer Probleme näherzukommen. Durch die Transformation der Schrödinger-Gleichung des gegebenen Problems in ein mathematisch anderes Bild kann diese eine einfachere Gestalt erhalten und dadurch ganz oder teilweise lösbar werden. Die mit den Eigenwert-Gleichungen des transformierten Bildes gefundenen Lösungen können dann mittels der Umkehrtransformation wieder ins Originalbild zurückgebracht werden. Damit hat man auch die Lösung des Problems im Originalbild gefunden. Da in der Physik ein Vorankommen schon bei relativ einfachen Problemen ohne Näherungen nicht praktikabel ist, sind Vereinfachungen der zu lösenden Gleichungen höchst wünschenswert. Ausgehend von den vereinfachten Gleichungen lassen sich oft gewinnbringende Näherungen oder weitere unitäre Transformationen anschließen. Betont werden muss aber, dass die Anwendung unitärer Transformationen stets exakte Transkriptionen des Problems darstellen, wenn sie komplett durchgeführt werden. Bei geschickter Wahl unitärer Transformationen erreicht man eine mathematische Reduktion der Gleichungen, eine (teilweise) Entkopplung verschiedener Untersysteme bzw. deren Gleichungen oder gar eine vollständige Diagonalisierung des Gesamtproblems. Die Kunst besteht darin, die richtigen d.h. nutzbringenden unitären Transformatio-

nen zu finden. Wir verweisen auf das Buch über unitäre Transformationen in der Festkörperphysik von WAGNER [1].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Anwendung unitärer Transformationen auf verschiedene gekoppelte Elektron-Phonon-Systeme (Polaronen-Probleme). Das Polaronen-Problem wurde zuerst von LANDAU im Jahre 1933 [2] betrachtet. Seitdem war es stets im Blickfeld der Festkörperphysiker. LANDAU zeigte damals, dass die Wechselwirkung zwischen Elektron und Gitter-Moden zu selbstlokalisierten elektronischen Zuständen (Polaronen-Zuständen) führt, die energetisch niedriger liegen als die entsprechenden freien Elektronenzustände. Hinzu kommt die Verengung des elektronischen Bandes durch einen sogenannten Debye-Waller-Faktor (*Debye-Waller screening*).

Zu den Meilensteinen der Polaronentheorie gehören u.a. die Arbeiten von HOLSTEIN [3, 4], FRÖHLICH [5], TOYOZAWA [6], MOTT [7], PEKAR [8, 9], LEE, LOW und PINES [10, 11] und KNOX [12].

Ein Polaronen-ähnliches Verhalten findet auch in gekoppelten Exziton-Phonon-Systemen statt. Die von FRENKEL 1931 postulierten wechselwirkenden Elektron-Loch-Paare, die Exzitonen [14], [15], spielen bei der Beschreibung elektronischer Anregungen sowohl in organischen [16] als auch in anorganischen Materialien [12, 17, 18, 19, 20] eine wichtige Rolle. Die von FRENKEL betrachteten Exzitonen sind im Ortsraum stark lokalisiert (meist an einem einzigen Molekül) und werden heute als „Frenkel-Exzitonen“ bezeichnet. Daneben gibt es noch wenig lokalisierte Exzitonen, wie sie von WANNIER [21] und MOTT [22, 25] betrachtet wurden.

In jüngster Zeit gewinnt das Polaronen Problem erneut an Interesse im Zusammenhang mit der Hoch- T_c -Supraleitung [23, 24]. Die stark dielektrische Natur der Hoch- T_c -Supraleitungs-Materialien suggeriert die Betrachtung eines entarteten Gases von Polaronen oder Bi-Polaronen [25]. Eine Einführung in eine Polaronen-Theorie für die Supraleitung findet man in dem von MOTT mit herausgegebenen Büchern [7] und [26]. Die Bose-Einstein-Kondensation von Bi-Polaronen, ursprünglich von MOTT be-

handelt, führt nach den Arbeiten von ALEXANDROV und RANNINGER [27] zu einer Supraleitung der von SCHAFROTH [28] vorgeschlagenen Art. Ob eine solche theoretische Beschreibung alle experimentellen Befunde erfassen kann, ist noch offen. Wir erwähnen, dass auch in der konventionellen Theorie der Supraleitung von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER [13] die Elektron-Phonon-Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt. In diesem Fall führt sie zu einer effektiven Wechselwirkung zweier Elektronen (Cooper-Paarung), die sich als Folge der ursprünglichen Wechselwirkung von Elektronen und Gitterschwingungen ergibt.

Eine weitere Anwendung findet das Polaronen-Konzept in dem dynamischen Problem der räumlichen Selbstlokalisierung einer ursprünglich ausgedehnten Anregung in kristallinen Systemen. Aus Untersuchungen der retardierten Lumineszenz in Edelgaskristallen [29] und Alkali-Halogeniden [30] wissen wir, dass ein freies Exziton, das durch optische Anregung erzeugt wurde, durch Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen „selbsteingefangen“ (*selftrapping*) werden kann. Das Exziton bleibt dann auf wenige, eventuell nur zwei Plätze in seiner Bewegung beschränkt (Dimerisation).

Eines der einfachsten Modellsysteme für die Untersuchung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist das sogenannte Dimer-Modell (auch *two-site model* genannt). Dabei handelt es sich um ein System von einem spinlosen Elektron (Exziton), welches sich an zwei räumlich getrennten Plätzen mit jeweils einem elektronischen Orbital befinden kann. Die Übergangstendenz in diesem System von einem Platz zum anderen wird durch einen rein elektronischen Transfer-Term im Hamiltonoperator erfasst. Das Elektron ist außerdem an einen harmonischen Oszillator gekoppelt. Das Dimer-Modell ist ein spiegelsymmetrisches System, dessen Symmetrie durch die Inversionsgruppe dargestellt wird.

Im Jahre 1961 veröffentlichten FULTON und GOUTERMAN eine Arbeit [31], in der

das Dimer-Modell auf völlig neue Art und Weise behandelt wurde. Durch geeignete Ausnutzung der Symmetrie konnten diese Autoren den Hamiltonoperator bezüglich der Elektronen diagonalisieren und dadurch das Problem auf ein rein phononisches zurückführen. SHORE und SANDER [36] haben an diese Arbeit angeknüpft und haben das FG-Restproblem mithilfe eines Variationsansatzes untersucht. Sie stellten fest, daß die unteren Zustände des effektiven Phononenproblems am besten dadurch angenähert werden können, dass man verschobene und verbreiterte Oszillatorwellenfunktionen mit ihrem gewichteten Spiegelbild überlagert. Bei diesem neuen Ansatz tritt mit zunehmender Kopplungsstärke zwischen dem elektronischen und dem phononischen Untersystem der polaronische Einfangeffekt auf, jedoch findet der Übergang zum eingefangenen Zustand nicht sprunghaft statt, wie das bei den einfacheren Ansätzen der vorangegangenen Jahre, etwa dem von TOYOZAWA [6], der Fall war. Neue Variationsansätze wurden später von KÖNGETER ET AL [37] und SONNEK ET AL [39] verwendet. Mit deren Hilfe konnten neben dem Grundzustand auch die angeregten Zustände angenähert werden.

Ein äußerst interessantes Phänomen, das ebenfalls in den Rahmen der Polaronen-Phänomene gehört, ist die bereits erwähnte retardierte Lumineszenz. Deren konventionelle Beschreibung beruht auf dem „Barrierenmodell“ von RASHBA [40] und TOYOZAWA [41], dem die adiabatische Näherung [42] zugrunde liegt. KÖNGETER ET AL [43], [44], [45] konnten mithilfe der FGT jedoch zeigen, dass bei der Berechnung nichtadiabatischer Korrekturen in diesem Modell divergierende Terme auftreten, und daher die adiabatische Näherung nicht zulässig ist.

Auch bei der Behandlung des dynamischen E-e-Jahn-Teller-Effekts durch EIERMANN ET AL [47] spielte die FGT eine wichtige Rolle.

Die originale FGT bezieht sich speziell auf die Behandlung des Dimer-Modells. Um makroskopische Effekte, wie die Wärmeleitung oder Energie- und Ladungstransport adäquat beschreiben zu können, müssen wir jedoch Systeme mit mehr als zwei elektronischen Orbitalen heranziehen. Mithilfe der Gruppentheorie erlangte WAGNER

1984 eine Verallgemeinerung der FGT (GFGT) auf Systeme mit mehr als zwei elektronischen Orbitalen, wenn ihre räumliche Anordnung einer abelschen Symmetrie genügt [49]. Die Voraussetzung einer abelschen Symmetrie, welche durch die Anwendung der GFGT in optimaler Weise ausgenutzt wird, erwies sich dabei von zentraler Bedeutung für eine erfolgreiche Diagonalisierung des elektronischen Subproblems. Der gruppentheoretische Schlüssel liegt in der Tatsache, dass in abelschen Systemen die Anzahl der Gruppenelemente gleich der Anzahl der irreduziblen Darstellungen ist. Es folgten verschiedene Arbeiten, in denen die verallgemeinerte FGT (*generalised FGT*, GFGT) in Systemen mit entsprechender Symmetrie erfolgreich eingesetzt wurde, so z.B. in der 1987 veröffentlichten Arbeit von WAGNER und VÁZQUEZ-MÁRQUEZ [48] über Quantendiffusion oder bei Betrachtungen der linearen Exziton-Phonon-Kette [38],[39].

In der vorliegenden Arbeit erweitern wir die GFGT auf eine Form, welche die Anwendung auf abelsche Systeme mit mehreren elektronischen Bändern erlaubt. Diese Multi-Band-Formulierung der GFGT kürzen wir künftig mit MFGT ab. Für die wichtigste abelsche Gruppe, die zyklische Gruppe, gelingt es, die MFGT in exponentieller Schreibweise zu formulieren.

Eine bekannte unitäre Transformation in der Festkörperphysik ist die Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT). Die LLPT wurde im Jahre 1952 von LEE, LOW und PINES zur Behandlung des Fröhlich-Modells eingeführt und erzielt ebenfalls eine elektronische Diagonalisierung [10]. Aufgrund der Ähnlichkeit der Eigenschaften der LLPT mit denen der verallgemeinerten FGT, welche im nächsten Abschnitt eingeführt wird, kann man von einer Verwandtschaft der beiden unitären Transformationen sprechen. Eines der Ziele dieser Arbeit ist deshalb der Vergleich der beiden „Schwester-Transformationen“, der bekannteren LLPT mit der Multiband-Formulierung der GFGT. Dazu kontrastieren wir die Wirkungsweisen der beiden unitären Transformationen anhand ausgesuchter Elektron-Phonon-Modelle.

Bisher haben wir stets von Systemen mit einem Elektron bzw. Exziton gesprochen. In der Festkörperphysik haben wir es jedoch mit Systemen großer Teilchenzahlen zu tun. Typischerweise sind diese von der Größenordnung 10^{23} . Wir benötigen also Vielteilchentheorien, um makroskopische Effekte, wie die Supraleitung, Wärmeleitung oder Energietransport, adäquat beschreiben zu können. Wie wir später sehen werden, ist die exponentielle Schreibweise der MFGT für zyklische Systeme der Ausgangspunkt für die erwähnten Erweiterungen. In dieser Arbeit untersuchen wir jedoch ausschließlich Ein-Elektronen-Systeme.

Nach der Umschreibung der Polaronen-Probleme in ein verallgemeinertes Fulton-Gouterman-Bild lassen sich die in jedem Elektron-Phonon-System inhärenten antagonistischen Tendenzen besonders leicht erkennen. Diese können wir durch die Erzeugung von Versuchswellenfunktionen mithilfe von Produkten zweier unitärer Operatoren erfassen. Dabei repräsentiert jeder der beiden Faktoren des Produktes jeweils eine der beiden antagonistischen Tendenzen. Ein Faktor ist ein Operator displaziver Natur, in dem anderen treten die Grundoperationen der vorliegenden Symmetriegruppe auf. Wir illustrieren eine Behandlung dieser Art exemplarisch am Beispiel des Dimer-Modells, dessen Symmetriegruppe die einfachste aller abelschen Gruppen, nämlich die Inversionsgruppe ist. Hierbei werden wir insbesondere eine neue analytische Rechnung angeben, aus der das korrekte analytische Verhalten des gekoppelten Systems im Grenzfall kleinen Transfers folgt. Dies werden wir dazu ausnützen, um die analytischen Grenzeigenschaften der benützten einfachen Produkttransformation zu qualifizieren.

Die Aufteilung der erwähnten Inhalte auf die einzelnen Kapitel wurde wie folgt vorgenommen: In Kapitel **zwei** werden die Grundlagen über das Dimer-Modell, unitäre Transformationen im Allgemeinen und die FGT im Speziellen gelegt. Im **dritten** Kapitel schließt sich die Verallgemeinerung der FGT für Systeme abelscher Symmetrie (GFGT) und im **vierten** Kapitel die Mehrband-Formulierung dersel-

ben (MFGT) an. Ebenfalls im **vierten** Kapitel wird ein archetypischer Elektron-Phonon-Hamiltonoperator vorgestellt, welcher ein periodisches elektronisches Potential, Umklapp-Prozesse in der Elektron-Phonon-Kopplung und phononische Anharmonizitäten beinhaltet. Die Wirkungsweise der MFGT auf diesen Modell-Hamiltonoperator wird ausführlich geschildert. Im **fünften** Kapitel werden die LLPT und der Fröhlich-Hamiltonoperator vorgestellt. Im **sechsten** Kapitel wird die erwähnte Kontrastierung der beiden Transformationen (MFGT und LLPT) anhand ausgewählter Systeme vorgenommen. Dabei stellt sich insbesondere die Frage der Möglichkeit einer Anwendung der jeweiligen Transformation auf Vielteilchensysteme. Im **siebten** Kapitel untersuchen wir das Verhalten der Energiewerte in den beiden Grenzfällen kleiner Kopplung und kleinen Transfers. Im **achten** Kapitel fassen wir die wichtigsten Ergebnisse zusammen und geben einen Ausblick auf zukünftige Projekte.

Kapitel 2

Die ursprüngliche Fulton-Gouterman-Transformation (FGT)

Im Jahre 1933 hat LANDAU zum erstenmal die Vorstellung entwickelt, dass ein Teilchen (Elektron), das an eine schwingungsfähige Umgebung gekoppelt ist (Phononen), seine Bewegungseigenschaft ändert, z.B. eine schwerere effektive Masse erhält [2]. Ein solches „bekleidetes“ Teilchen hat man später Polaron genannt [8, 9]. Im Laufe der Jahrzehnte ist die wissenschaftliche Literatur über dieses Problem sehr stark angewachsen [3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 14, 15]. Das Polaronenproblem tritt auch auf, wenn man eine endliche Anzahl von Orbitalen hat, die an die Kernbewegungen gekoppelt sind [3, 4]. Dabei stellt sich heraus, dass bereits der allereinfachste Typ eines solchen Problems, das sogenannte Dimer-Problem, nicht analytisch exakt lösbar ist. Am Beispiel des Dimer-Modells haben FULTON und GOUTERMAN ein Konzept eingeführt, das auch für ausgedehnte Systeme sehr fruchtbar ist. Wir präsentieren das Konzept von FULTON und GOUTERMAN in einer etwas modernen Version. Wir benützen dazu die Terminologie der Gruppentheorie und die Technik unitärer Transformationen. Diese Formulierung wird sich bei der Verallgemeinerung der Konzeption als nützlich

erweisen.

2.1 Das Dimer-Modell

Das Dimer-Modell wird durch den folgenden Hamiltonoperator dargestellt:

$$H = H_{ph} + H_{el} + H_{ep} \quad (2.1)$$

mit

$$H_{ph} = \frac{\Omega}{2} (P^2 + Q^2 - 1) \quad (2.2)$$

$$H_{el} = -\Omega T (|l\rangle \langle r| + |r\rangle \langle l|) \quad (2.3)$$

$$H_{ep} = \Omega D Q (|l\rangle \langle l| - |r\rangle \langle r|) \quad (2.4)$$

Dabei ist T der Transfer-Parameter, D der Kopplungs-Parameter, Q die ungerade Phononen-Mode und P der dazugehörige Phononen-Impuls. Mit $|l\rangle$ und $|r\rangle$ bezeichnen wir die beiden elektronischen Plätze („links“ und „rechts“). Die Phononen-Operatoren Q und P lassen sich auch mithilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren b^\dagger und b schreiben,

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2}} (b + b^\dagger) \quad (2.5)$$

$$P = \frac{1}{i\sqrt{2}} (b - b^\dagger) \quad (2.6)$$

$$(2.7)$$

Die Größen $|l\rangle, |r\rangle, Q, P, b, b^\dagger, T, D$ sind dimensionslos. Wir haben $\hbar = 1$ gewählt, wodurch Ω die Energieeinheit ist.

Der zentrale Punkt für die spätere Verwendung der Gruppentheorie liegt in der optimalen Ausnutzung der in diesem einfachen System enthaltenen Spiegel-Symmetrie.

Wir definieren einen Spiegeloperator R , der sich als Produkt eines im elektronischen und eines im phononischen Unterraum wirkenden Anteils schreiben lässt,

$$R = R^{(ph)} \times R^{(el)} \quad (2.8)$$

Die Eigenschaften von R sind durch

$$R^{(el)} |r\rangle = |l\rangle \quad (2.9)$$

$$R^{(el)} |l\rangle = |r\rangle \quad (2.10)$$

$$R^{(ph)} |\Phi(Q)\rangle = |\Phi(-Q)\rangle \quad (2.11)$$

$$R^{(ph)} Q = -QR^{(ph)} \quad (2.12)$$

$$R^{(ph)} P = -PR^{(ph)} \quad (2.13)$$

$$R^{(ph)} b = -bR^{(ph)} \quad (2.14)$$

$$R^{(ph)} b^\dagger = -b^\dagger R^{(ph)} \quad (2.15)$$

gegeben. $R^{(ph)}$ ist dabei ein hochgradig nichtlinearer Operator in den Phononen-Operatoren,

$$R^{(ph)} = \exp \left[i \frac{\pi}{2} (P^2 + Q^2 - 1) \right] \quad (2.16)$$

Das Dimer-Modell kann auch *spin boson model* genannt werden, wenn man die zwei elektronischen Plätze mit den zwei Einstellmöglichkeiten eines Spins identifiziert. Das sogenannte „Jaynes-Cummings-Modell“ ist wie das Dimer-Modell ein gekoppeltes Elektron-Phonon-System, besitzt jedoch eine gegenüber dem Dimer-Modell vereinfachte Elektron-Phonon-Wechselwirkung [32, 33, 34]. In unserer Terminologie hätte sie die Form

$$H_{ep}^{(JC)} = \Omega D \left(|2\rangle \langle 1| b + |1\rangle \langle 2| b^\dagger \right) \quad (2.17)$$

mit $|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|l\rangle + |r\rangle]$, $|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|l\rangle - |r\rangle]$

2.2 Unitäre Transformationen

Unitäre Transformationen ermöglichen es einem, quantenmechanische Probleme umkehrbar in ein anderes Bild zu überführen. Hat man die unitäre Transformation „gut“ gewählt, so ist das Problem im neuen Bild leichter zu lösen. Die Lösungen des transformierten Bildes (Wellenfunktionen) lassen sich dann, falls erwünscht, wieder ins ursprüngliche Bild zurücktransformieren. Die physikalischen Erwartungswerte kann man entweder im transformierten oder im originalen Bild berechnen. Die Besonderheit unitärer Transformationen liegt in der Eigenschaft, dass das Hermitisch Konjugierte des unitären Operators gleich seinem Inversen ist,

$$UU^\dagger = 1, \quad U^\dagger = U^{-1} \quad (2.18)$$

Für den weiteren Umgang mit unitären Transformationen ist es günstig, den unitären Operator in exponentieller Form zu schreiben,

$$U = e^S, \quad S^\dagger = -S \quad (2.19)$$

Operatoren A und Wellenfunktionen $|\psi\rangle$ transformieren sich wie folgt:

$$T: A \equiv \tilde{A} \equiv U^\dagger A U \quad (2.20)$$

$$T: |\psi\rangle \equiv |\tilde{\psi}\rangle \equiv |U^\dagger \psi\rangle \quad (2.21)$$

Hermitesche Operatoren (etwa alle Hamiltonoperatoren) werden in hermitesche Operatoren transformiert. Matrixelemente und damit speziell auch Eigenwerte bleiben unter einer unitären Transformation erhalten,

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi} | \tilde{A} | \tilde{\psi}' \rangle &= \langle U^\dagger \psi | U^\dagger A U | U^\dagger \psi' \rangle \\ &= \langle \psi | U U^\dagger A U U^\dagger | \psi' \rangle \\ &= \langle \psi | A | \psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

Die Transformierte eines Produktes von Operatoren ist gleich dem Produkt der transformierten Operatoren.

$$T : (A \cdot B \cdot C) = \widetilde{ABC} = U^\dagger ABCU = U^\dagger AUU^\dagger BUU^\dagger CU = \widetilde{A}\widetilde{B}\widetilde{C} \quad (2.23)$$

Für Kommutatoren gilt

$$[A, B] = C \implies [\widetilde{A}, \widetilde{B}] = \widetilde{C} \quad (2.24)$$

Zur Durchführung der Transformation in exponentieller Form benutzt man die folgende Reihenentwicklung:

$$T : A = \widetilde{A} = e^{-S} A e^S = A + [A, S] + \frac{1}{2!} [[A, S], S] + \frac{1}{3!} [[[A, S], S], S] + \dots \quad (2.25)$$

Wegen der Bedeutung der Fröhlich-Bedingung in Kapitel 7 wollen wir diese hier allgemein vorstellen. Besteht ein System aus einem diagonalen Anteil H_0 und einem (kleinen) nichtdiagonalen Störoperator W_{nd} ,

$$H = H_0 + W_{nd} \quad (2.26)$$

so kann in der Entwicklung (2.25) für H durch eine geeignete Wahl der Transformation das Verschwinden der ersten Ordnung in $|W_{nd}|$ verursacht werden,

$$[H_0, S] = -W_{nd} \quad (2.27)$$

Dies nennt man die **Fröhlich-Bedingung**.

2.3 Die Fulton-Gouterman-Transformation

Wie bereits erwähnt, ist die optimale Ausnutzung der Symmetrie der Schlüssel zum Verständnis der Wirkungsweise der FGT. Die im Dimer-Modell enthaltene Symmetrie ist die Inversionssymmetrie. Die Basisfunktionen der beiden irreduziblen Darstellungen dieser Gruppe sind je einer Parität $p = \pm 1$ zugeordnet. Der unitäre Operator, mit dem man die Transformation von FULTON und GOUTERMAN beschreiben kann [49], lautet:

$$U_{FG} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p=\pm 1} (|l\rangle + p|r\rangle R^{(ph)}) \langle p| \quad (2.28)$$

$$U_{FG}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{p=\pm 1} |p\rangle (\langle l| + p\langle r| R^{(ph)}) \quad (2.29)$$

Dabei bezeichnet $p = \pm 1$ die Parität der Gesamt-Wellenfunktion und $|p\rangle \equiv |\pm 1\rangle$ die zwei „nackten“ Elektronen-Orbitale im transformierten Bild.

Die Transformationseigenschaften der fundamentalen Operatoren sind:

$$T_{FG} : Q = Q \sum_p |p\rangle \langle -p| \quad (2.30)$$

$$T_{FG} : P = P \sum_p |p\rangle \langle -p| \quad (2.31)$$

$$T_{FG} : Q^2 = Q^2 \quad (2.32)$$

$$T_{FG} : P^2 = P^2 \quad (2.33)$$

$$T_{FG} : |r\rangle \langle r| = \frac{1}{2} \sum_{pp'} pp' |p\rangle \langle p'| \quad (2.34)$$

$$T_{FG} : |l\rangle \langle l| = \frac{1}{2} \sum_{pp'} |p\rangle \langle p'| \quad (2.35)$$

$$T_{FG} : |r\rangle \langle l| = \frac{1}{2} \sum_{pp'} p' |p\rangle \langle p'| R^{(ph)} \quad (2.36)$$

$$T_{FG} : |l\rangle \langle r| = \frac{1}{2} \sum_{pp'} p |p\rangle \langle p'| R^{(ph)} \quad (2.37)$$

Die Anwendung der FGT auf den Hamiltonoperator des Dimer-Modells ergibt den transformierten Hamiltonoperator

$$T_{FG} : H = U_{FG}^\dagger H U_{FG} = \sum_{p=\pm 1} H_{FG}^{(p)} |p\rangle \langle p| \quad (2.38)$$

Der sogenannte „FG-Hamiltonoperator“ $H_{FG}^{(p)}$ hat dabei die Form

$$H_{FG}^{(p)} = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) + DQ - pTR^{(ph)} \right] \quad (2.39)$$

und ist ein rein phononischer Operator. Da der transformierte Hamiltonoperator (2.38) diagonal bezüglich des elektronischen Unterraumes ist, reduziert sich das Gesamtproblem auf ein rein phononisches, welches durch die als „FG-Gleichungen“ bezeichneten Gleichungen

$$H_{FG}^{(p)} |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle = E_n^{(p)} |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle \quad (2.40)$$

gegeben ist. Die Gesamt-Eigenfunktionen des transformierten Bildes haben die einfache Produktform

$$|\tilde{\psi}_n^{(p)}\rangle = |p\rangle |\phi_n^{(p)}\rangle \quad (2.41)$$

Mittels der Rücktransformation erhält man daraus die Gesamt-Wellenfunktionen des Originalbildes

$$|\psi_n^{(p)}\rangle = U_{FG} |\tilde{\psi}_n^{(p)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|l\rangle + p|r\rangle R^{(ph)}] |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle \quad (2.42)$$

wobei $|\phi_n^{(p)}(Q)\rangle$ die Lösungen der FG-Gleichungen (2.40) sind. Diese Wellenfunktionen hätte man genauso mithilfe der Wigner-Formel aus der Gruppentheorie erhalten können. Wie wir später sehen werden, dient die Wigner-Formel als Schlüssel für die Aufstellung des unitären Operators der auf Abelsche Systeme verallgemeinerten FGT, der GFGT. Es soll an dieser Stelle nur erwähnt werden, dass die FG-Gleichungen für das *two-site model* bereits oft behandelt wurden. Eine analytische Behandlung ist jedoch nur näherungsweise möglich. Numerisch ist die Behandlung beliebig genau durchführbar. Dabei entdeckte man zwei qualitativ unterschiedliche Arten

von Eigenzuständen $|\phi_n^{(p)}(Q)\rangle$, nämlich die normalen (verbreiterten) (*normal states*) und die sogenannten „exotischen“ Zustände (*squeezed states* oder *exotic states*), in denen die Phononen-Wellenfunktionen stark komprimiert sind. Für weitere Details verweisen wir auf die entsprechenden Veröffentlichungen [37, 45].

2.4 Antagonistische physikalische Tendenzen in den FG-Gleichungen

In diesem Abschnitt wollen wir kurz die physikalischen Aspekte, welche in den FG-Gleichungen enthalten sind, illustrieren. Diese antagonistischen Tendenzen findet man jedoch nicht nur beim Dimer-Modell, sondern ebenso bei allen gekoppelten Elektron-Phonon-Systemen. Bei ausgedehnten Systemen wird der Spiegeloperator durch einen Transferoperator ersetzt.

Der FG-Hamiltonoperator (2.39),

$$H_{FG}^{(p)} = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) - pTR^{(ph)} + DQ \right] \quad (2.43)$$

bestimmt die FG-Gleichungen

$$H_{FG}^{(p)} |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle = E_n^{(p)} |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle \quad (2.44)$$

Die sich entgegenwirkenden Einflüsse des Kopplungs- und des von dem elektronischen Transferterm herrührenden Spiegel- bzw. Transferterms in den FG-Gleichungen lassen sich einfach deuten: während der Spiegel- bzw. Transferterm (vorletzter Term in (2.43)) versucht, das Elektron zu delokalisieren (eine Spiegelung oder Translation des Elektrons stellt eine Bewegung und damit eine Delokalisierung des Elektrons dar), führt die Kopplung (letzter Term in (2.43)) zu einer Lokalisierung des Elektrons (durch statische Gitterdeformation (Polaroneneffekt) wird das Elektron preferentiell in einem der beiden Orbitale fixiert und kann nur schwer ins andere Orbital tunneln).

Die Kombination dieser entgegengesetzten Tendenzen kann sich für verschiedene Energiebereiche unterschiedlich auswirken. Eine gute Methode, um sämtliche Eigenfunktionen von (2.44) mithilfe möglichst weniger Parameter adäquat zu erfassen, stellt die Konstruktion von Versuchswellenfunktionen mithilfe phononischer unitärer Transformationen dar,

$$\left| \phi_{\text{trial},n}^{(p)}(Q) \right\rangle = U(Q, P) \left| \phi_n^{(p,0)}(Q) \right\rangle \quad (2.45)$$

mit $U^\dagger = U^{-1}$, wobei $\left| \phi_n^{(p,0)}(Q) \right\rangle$ als Eigenfunktionen des ungestörten FG-Hamiltonoperators H_{ph} gewählt werden können. Die Parameter in den gewählten unitären Transformations-Operatoren $U(Q, P)$ können etwa durch Minimalisierung der Grundzustandsenergie festgelegt werden. In der beschriebenen Methode bewirken die unitären Operatoren $U(Q, P)$ Drehungen der vollständigen Orthonormalbasis der Eigenfunktionen von H_{ph} . Dadurch bilden auch die gedrehten Wellenfunktionen eine vollständige Orthonormalbasis.

Den beiden antagonistischen Tendenzen entsprechend kann man nun eine Produkttransformation zur Konstruktion der geeigneten Versuchswellenfunktionen heranziehen. Bisher wurde in der Literatur einerseits eine Kombinationen aus einer Verschiebungs- und einer (Anti-)Squeezing-Transformation und andererseits eine Kombination einer Verschiebungs- mit einer reflektiven Transformation (i.e. eine Transformation mit reflektiven Elementen) verwendet. Wir wollen in dieser Arbeit die letztere Kombination betrachten. Die reflektive Transformation wird dabei der Delokalisierung gerecht, während die Verschiebungs-Transformation der Lokalisierung Rechnung trägt. Letzteres ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der lineare Term in der Phononen-Koordinate Q im Hamiltonoperator (2.1) (also der Kopplungsterm, welcher eine Lokalisierung bewirkt) eine Verschiebung der Gleichgewichtslage der entsprechenden Phononenfunktionen bewirkt. Für die oben erwähnten „exotischen“ Zustände erweist sich jedoch die Kombination einer Verschiebungs- und Squeezing-Transformation als günstiger [37], [45]. Eine detaillierte Betrachtung der Vorgehensweise findet man in

Kapitel 7.

2.5 Exponentielle Formulierungen der FGT

Die exponentielle Formulierung einer unitären Transformation bietet verschiedene Vorteile. Zum einen ist die Unitarität der Transformation leicht durch die Überprüfung der Antihermitizität des Exponenten zu zeigen. Zum anderen bildet die exponentielle Form eines unitären Operators den besten Ausgangspunkt, um zu Mehrteilchen-Operatoren zu gelangen. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Vorteil der exponentiellen Form ist die Möglichkeit der Verwendung der Transformationsentwicklung (2.25). Darin kann eventuell die einzige Möglichkeit bestehen, eine bestimmte Transformation überhaupt durchzuführen. Hinzukommende Vorteile exponentieller Formulierungen sind die ästhetisch ansprechenderen Formen und die generell einfachere Handhabung der vorliegenden Ausdrücke, vor allem bei komplexen Exponenten. Es verwundert daher nicht, dass bereits einige Versuche unternommen wurden, eine exponentielle Form der FGT zu finden. So wurde etwa von WAGNER 1984 eine alternative Transformation der Form

$$U = e^S, \quad S = i\frac{\pi}{4}(|l\rangle\langle r| + |r\rangle\langle l|)R^{(ph)} \quad (2.46)$$

angegeben (siehe [56]). Mit dieser Transformation gelingt eine Diagonalisierung des Dimer-Modells (2.1) bezüglich des elektronischen Unterraumes ebenso wie mit der FGT. Die Lösungen der verbleibenden phononischen Gleichungen sind dabei jedoch anders geordnet, als die der originalen FG-Gleichungen (2.40). Es wurde bisher also nur eine Alternative zur FGT in exponentieller Form angegeben. Eine exponentielle Form der originalen FGT und auch der auf ausgedehnte Systeme erweiterten Form der FGT (welche wir im nächsten Kapitel vorstellen werden) beschreiben wir im folgenden Hauptteil der Arbeit.

Kapitel 3

Die Mehrband-Formulierung der GFGT (MFGT)

Der Inhalt dieses Abschnitts stellt den zentralen Teil dieser Arbeit dar und ist zum Teil bereits veröffentlicht (siehe [57]). Die originale FGT ist auf das Dimer-Modell zugeschnitten. Eine Übertragung des erfolgreichen Konzepts von FULTON und GOUTERMAN auf ausgedehnte Systeme, denen eine abelsche Symmetrie zugrunde liegt, wurde bereits vorgenommen [49]. Die entsprechende unitäre Transformation nennen wir „verallgemeinerte Fulton-Gouterman-Transformation“ (*generalized FGT*, GFGT). Für diese Verallgemeinerung der FGT lieferte die Gruppentheorie den theoretischen Hintergrund. Wir verweisen auf die gängigen gruppentheoretischen Standardwerke [52], [53], [54] oder auf das kürzlich erschienene Buch von WAGNER [55].

Wir wollen nun die GFGT für Systeme mit mehreren elektronischen Bändern formulieren. Die entsprechende unitäre Transformation nennen wir „Mehrband-Formulierung der Fulton-Gouterman-Transformation“ (MFGT). Anschließend werden wir die MFGT für den wichtigsten Unterfall abelscher Symmetrie, die Translationssymmetrie (oder zyklische Symmetrie) gesondert formulieren und hierbei auch eine exponentielle Form der MFGT präsentieren. Im folgenden Kapitel werden wir dann anhand eines

archetypischen Hamiltonoperators die Wirkungsweise der MFGT demonstrieren.

Wir betrachten eine $(N + 1)$ -dimensionale Gruppe G (N geradzahlig) mit den $N + 1$ Symmetrieoperatoren R_r , $r = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2}$. Es soll sich um eine abelsche Gruppe handeln; daher vertauschen die Symmetrieelemente untereinander,

$$R_r R_{r'} = R_{r'} R_r \quad (3.1)$$

Die $N + 1$ irreduziblen Darstellungen Γ , $\Gamma = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2}$, der Gruppe G sind eindimensional. Der Charakter der irreduziblen Darstellung Γ zum Symmetrieelement R_r wird mit $\chi(\Gamma, r)$ bezeichnet, wobei $|\chi(\Gamma, r)| = 1$ ist. Das Einselement I der Gruppe ist gegeben durch $I = R_0$. Der dazugehörige Charakter hat den Wert Eins, $\chi(\Gamma, 0) = 1$. Ferner gelten die Beziehungen

$$(R_r)^{-1} = (R_r)^\dagger \in \left\{ R_s \mid s = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} \right\} \quad (3.2)$$

$$\chi^*(\Gamma, R_r) \equiv \chi^*(\Gamma, r) = \chi(\Gamma, (R_r)^{-1}) \quad (3.3)$$

Als vollständige, normierte, orthogonale **elektronische Basis** verwenden wir geschlossene irreduzible Folgen $\{|\Gamma, \lambda\rangle\}$ deren Elemente $|\Gamma, \lambda\rangle$ neben der gruppentheoretischen Indizierung Γ noch eine Bandindizierung λ aufweisen, so dass gilt:

$$\langle \Gamma, \lambda | \Gamma', \lambda' \rangle = \delta_{\Gamma, \Gamma'} \cdot \delta_{\lambda, \lambda'} \quad (3.4)$$

$$\sum_{\Gamma, \lambda} |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma, \lambda| = I^{(el)} \quad (3.5)$$

$I^{(el)}$ ist der Einsoperator im elektronischen Unterraum.

Die Symmetrieoperatoren R_r können, wie in (2.8), als Produkt der im elektronischen und phononischen Unterraum wirkenden Teile geschrieben werden,

$$R_r = R_r^{(el)} \cdot R_r^{(ph)} \quad (3.6)$$

Per Definition haben die abelschen Basisfunktionen die Transformationseigenschaften

$$R_r^{(el)} |\Gamma, \lambda\rangle = \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle \quad (3.7)$$

und entsprechend

$$\langle \Gamma, \lambda | (R_r^{(el)})^\dagger = \chi^*(\Gamma, r) \langle \Gamma, \lambda | \quad (3.8)$$

Aus den Folgen der irreduziblen Basen leiten wir eine diskrete elektronische Basis im Ortsraum ab, die sogenannte „Wannier-Basis“ $\{|r, \lambda\rangle_w\}$, die ebenfalls eine vollständige, normierte orthogonale Basis darstellt,

$$|r, \lambda\rangle_w = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{\Gamma} \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle \quad (3.9)$$

Die Umkehrung lautet

$$|\Gamma, \lambda\rangle = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_r \chi^*(\Gamma, r) |r, \lambda\rangle_w \quad (3.10)$$

Mithilfe der Definition (3.9) läßt sich die gesamte einem Band λ zugehörige Wannier-Basis aus einer einzigen (beliebigen) Basisfunktion des Bandes durch Anwendung der Gruppenelemente R_r erzeugen,

$$|r, \lambda\rangle_w = R_r^{(el)} |0, \lambda\rangle_w \quad (3.11)$$

$$\langle r, \lambda |_w = \langle 0, \lambda |_w (R_r^{(el)})^\dagger \quad (3.12)$$

Für den Phononenraum nehmen wir an, dass nur eine einzige irreduzible Folge von kanonisch konjugierten Koordinatenpaaren $\{Q_\Gamma, P_\Gamma\}$ auftritt, so dass gilt:

$$R_r^{(ph)} Q_\Gamma = \chi(\Gamma, r) Q_\Gamma R_r^{(ph)} \quad (3.13)$$

$$R_r^{(ph)} P_\Gamma = \chi^*(\Gamma, r) P_\Gamma R_r^{(ph)} \quad (3.14)$$

$$R_r^{(ph)} \Phi(\{Q_\Gamma\}) = \Phi(\{\chi(\Gamma, r) Q_\Gamma\}) R_r^{(ph)} \quad (3.15)$$

Natürlich könnten wir auch bei den Phononen verschiedene irreduzible Zweige betrachten (wozu wir dann einen weiteren Bandindex μ einführen müssten), aber um die Notation nicht unnötig aufzublähen, verzichten wir darauf. Weiterhin führen wir Wannier-artige kanonische Variablen ein, die mit den Normalkoordinaten in folgendem Zusammenhang stehen:

$$Q_r = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_\Gamma \chi(\Gamma, r) Q_\Gamma \quad (3.16)$$

$$P_r = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_\Gamma (\chi(\Gamma, r))^* P_\Gamma \quad (3.17)$$

All dies bildet den nötigen Hintergrund für die elektronische Mehrband-Formulierung der GFGT, deren Transformationsoperator nun angegeben werden kann,

$$U_{GFG} = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{\substack{r,\Gamma \\ \lambda}} \chi^*(\Gamma, r) |r, \lambda\rangle_w \langle \Gamma, \lambda| R_r^{(ph)} \quad (3.18)$$

$$U_{GFG}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{\substack{r,\Gamma \\ \lambda}} \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle \langle r, \lambda|_w (R_r^{(ph)})^\dagger \quad (3.19)$$

Wir stellen fest, dass der GFG-Operator in einer gemischt projizierten Form angegeben ist und damit sowohl Wannier-Funktionen $|r, \lambda\rangle_w$ als auch irreduzible Basisfunktionen $|\Gamma, \lambda\rangle$ enthält. Trotzdem ist es im Hinblick auf spätere Diskussionen von Nutzen, U_{GFG} auch in der ausschließlich Wannier-projizierten und der ausschließlich Bloch-projizierten Form zu schreiben. Dies ergibt sich unter Benutzung der Gleichungen (3.9) und (3.10),

$$U_{GFG} = \sum_{r,\lambda} |r, \lambda\rangle_w \langle r, \lambda|_w R_r^{(ph)} \quad (3.20)$$

$$U_{GFG}^\dagger = \sum_{r,\lambda} |r, \lambda\rangle_w \langle r, \lambda|_w (R_r^{(ph)})^\dagger \quad (3.21)$$

und

$$U_{GFG} = \frac{1}{(N+1)} \sum_{r,\lambda} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \chi^*(\Gamma', r) \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma', \lambda| R_r^{(ph)} \quad (3.22)$$

$$U_{GFG}^\dagger = \frac{1}{(N+1)} \sum_{r,\lambda} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \chi^*(\Gamma, r) \chi(\Gamma', r) |\Gamma', \lambda\rangle \langle \Gamma, \lambda| (R_r^{(ph)})^\dagger \quad (3.23)$$

Die fundamentalen Transformationseigenschaften sind

$$U_{GFG}^\dagger |r, \lambda\rangle_w = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{\Gamma} \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle (R_r^{(ph)})^\dagger \quad (3.24)$$

$$= |r, \lambda\rangle_w (R_r^{(ph)})^\dagger \quad (3.25)$$

$$\langle r, \lambda|_w U_{GFG} = \frac{1}{\sqrt{N+1}} \sum_{\Gamma} \chi^*(\Gamma, r) \langle \Gamma, \lambda| R_r^{(ph)} \quad (3.26)$$

$$= \langle r, \lambda|_w R_r^{(ph)} \quad (3.27)$$

$$T_{GFG} : |r, \lambda\rangle_w \langle r', \lambda'|_w \equiv U_{GFG}^\dagger |r, \lambda\rangle_w \langle r', \lambda'|_w U_{GFG} \quad (3.28)$$

$$= \frac{1}{(N+1)} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \chi^*(\Gamma', r') \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma', \lambda'| \times (R_r^{(ph)})^\dagger R_{r'}^{(ph)} \quad (3.29)$$

$$= |r, \lambda\rangle_w \langle r', \lambda'|_w (R_r^{(ph)})^\dagger R_{r'}^{(ph)} \quad (3.30)$$

$$T_{GFG} : Q_\Gamma = \frac{1}{(N+1)} \sum_{r', \lambda'} \sum_{\Gamma', \Gamma''} \chi^*(\Gamma, r') \chi^*(\Gamma'', r') \chi(\Gamma', r') \times |\Gamma', \lambda'\rangle \langle \Gamma'', \lambda'| Q_\Gamma \quad (3.31)$$

$$= \sum_{r,\lambda} \chi^*(\Gamma, r) Q_\Gamma |r, \lambda\rangle_w \langle r, \lambda|_w \quad (3.32)$$

$$T_{GFG} : Q_r = \frac{1}{\sqrt{N+1}^3} \sum_{r', \lambda'} \sum_{\Gamma, \Gamma', \Gamma''} \chi^*(\Gamma, r') \chi^*(\Gamma'', r') \chi(\Gamma, r) \chi(\Gamma', r') \times |\Gamma', \lambda'\rangle \langle \Gamma'', \lambda'| Q_\Gamma \quad (3.33)$$

$$= \sum_{r', \lambda} \sum_{\Gamma} \chi^*(\Gamma, r') \chi(\Gamma, r) Q_{\Gamma} |r', \lambda\rangle_w \langle r', \lambda|_w \quad (3.34)$$

$$T_{GFG} : F^{(ph)}(Q, P) = \frac{1}{(N+1)} \sum_{r, \lambda} \sum_{\Gamma, \Gamma'} \chi^*(\Gamma', r) \chi(\Gamma, r) |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma', \lambda| \\ \times (R_r^{(ph)})^\dagger F^{(ph)}(Q, P) R_r^{(ph)} \quad (3.35)$$

$$= \sum_{r, \lambda} |r, \lambda\rangle_w \langle r, \lambda|_w (R_r^{(ph)})^\dagger F^{(ph)}(Q, P) R_r^{(ph)} \quad (3.36)$$

wobei wir an die Transformation eines Operators A ,

$$T_{GFG} : A = (U_{GFG})^\dagger A U_{GFG} \quad (3.37)$$

erinnern wollen.

Kapitel 4

Anwendungen der MFGT

4.1 Anwendung der MFGT auf einen allgemeinen Hamiltonoperator

Wir betrachten die Anwendung der MFGT auf einen allgemein gehaltenen Hamiltonoperator H , der jedoch abelscher Symmetrie unterworfen sein soll,

$$R_r H = H R_r \quad (4.1)$$

Somit kann H geschrieben werden als

$$H = \sum_r R_r \hat{H}(R_r)^\dagger, \quad R_r = R_r^{(el)} R_r^{(ph)} \quad (4.2)$$

mit

$$\hat{H} = \sum_{\lambda, \lambda'}^s |0, \lambda\rangle_w \langle s, \lambda'|_w h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P) \quad (4.3)$$

$$= \sum_{\lambda, \lambda'}^s |0, \lambda\rangle_w \langle 0, \lambda'|_w (R_s^{(el)})^\dagger h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P) \quad (4.4)$$

Der Hamiltonoperator $h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P)$, der nur im phononischen Unterraum wirkt, kann dabei beliebig gewählt werden, wobei für den Mehrband-Fall

$$h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P) \neq 0 \text{ für } \lambda \neq \lambda' \quad (4.5)$$

gelten muss. Die Anwendung der MFGT auf H ergibt

$$T_{MFG} : H \equiv U_{MFG}^\dagger H U_{MFG} \quad (4.6)$$

$$= \sum_{\Gamma, \lambda'} \sum_s |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma, \lambda'| h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P) \chi^*(\Gamma, s) R_s^{(ph)}(Q, P) \quad (4.7)$$

wobei wir die Orthonormalitätsrelation für die abelschen Charaktere $\chi(\Gamma, r)$,

$$\frac{1}{N+1} \sum_{\Gamma} (\chi(\Gamma, r))^* \chi(\Gamma, r') = \delta_{rr'} \quad (4.8)$$

$$\frac{1}{N+1} \sum_r (\chi(\Gamma, r))^* \chi(\Gamma', r) = \delta_{\Gamma\Gamma'} \quad (4.9)$$

verwendet haben. Der elektronische Projektor in Ausdruck (4.7) für den transformierten Hamiltonoperator, gebildet aus den irreduziblen Basisfunktionen $|\Gamma, \lambda\rangle$, ist offensichtlich diagonal bezüglich des Indexes Γ der irreduziblen Darstellung in den elektronischen Basisfunktionen $|\Gamma\lambda\rangle$. Dadurch können die Eigenfunktionen des transformierten Bildes in der Form

$$T_{MFG} : \psi^{(\Gamma)} \equiv \tilde{\psi}^{(\Gamma)} = \sum_{\lambda} |\Gamma\lambda\rangle \Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q) \quad (4.10)$$

geschrieben werden. Eingesetzt in die zum Hamiltonoperator (4.7) gehörende Schrödinger-Gleichung ergeben sich somit die verallgemeinerten FG-Gleichungen

$$\sum_{\lambda'} H_{\lambda\lambda'}^{(\Gamma)}(Q, P) \Phi^{(\Gamma\lambda')}(Q) = E^{(\Gamma)} \Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q) \quad (4.11)$$

mit

$$H_{\lambda\lambda'}^{(\Gamma)}(Q, P) = \sum_s \chi^*(\Gamma, s) h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P) R_s^{(ph)}(Q, P) \quad (4.12)$$

$E^{(\Gamma)}$ sind die zu den Phononenfunktionen $\Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q)$ gehörenden Energieeigenwerte. Die FG-Gleichungen sind die rein phononischen Bestimmungsgleichungen für die Phononen-Wellenfunktionen $\Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q)$. Wie in Gleichung (4.11) zu erkennen ist, handelt es sich dabei um eine Matrix-Differentialgleichung mit der $\lambda\lambda'$ -Matrix $H_{\lambda\lambda'}^{(\Gamma)}(Q, P)$ und den λ -Komponenten der Spaltenvektoren $\Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q)$ (die in $H_{\lambda\lambda'}^{(\Gamma)}(Q, P)$ enthaltenen Operatoren bewirken Differentiationen und Translationen der Wellenfunktionen $\Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q)$). Für den Fall, dass die Band-Band-Kopplungsterme ($\lambda' \neq \lambda$) vernachlässigt werden, erhalten wir sogar nur eine einzige Schrödinger-Gleichung im Phononen-Unterraum, die nur durch die irreduzible Darstellung Γ und den elektronischen Bandindex λ charakterisiert ist. Dann erhält man mit $h^{(ph)}(s, \lambda\lambda'; Q, P) = 0$ für $\lambda \neq \lambda'$

$$\sum_s \chi^*(\Gamma, s) h^{(ph)}(s, \lambda\lambda) R_s^{(ph)}(Q, P) \Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q) = E^{(\Gamma)} \Phi^{(\Gamma\lambda)}(Q) \quad (4.13)$$

Dies entspricht einer Reduktion auf den Ein-Band-Formalismus.

Ergänzend bemerken wir, dass, wenn wir den rein elektronischen Anteil des Hamiltonoperators (4.3) betrachten ($C_{s,\lambda\lambda'}$ ist eine Konstante),

$$\hat{H}^{(el)} = \sum_{\substack{s \\ \lambda, \lambda'}} |0, \lambda\rangle_w \langle s, \lambda'|_w C_{s,\lambda\lambda'} \quad (4.14)$$

wir folgendes finden:

$$H_{el} = \sum_r R_r \hat{H}^{(el)} R_r^\dagger \quad (4.15)$$

$$= \sum_{\substack{r,s \\ \lambda, \lambda'}} C_{s,\lambda\lambda'} |r, \lambda\rangle_w \langle r, \lambda'|_w (R_s^{(el)})^\dagger \quad (4.16)$$

$$= \sum_{\substack{s,\Gamma \\ \lambda, \lambda'}} |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma, \lambda'| C_{s,\lambda\lambda'} (\chi(\Gamma, s))^* \quad (4.17)$$

Die Anwendung der MFGT führt dann zu

$$T_{MFG} : H_{el} = \sum_{\substack{s, \Gamma \\ \lambda, \lambda'}} |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma, \lambda'| C_{s, \lambda \lambda'} (\chi(\Gamma, s))^* R_s^{(ph)}(Q, P). \quad (4.18)$$

Dies verdeutlicht, dass mittels der Operatoren $R_s^{(ph)}(Q, P)$ die rein elektronische Natur im transformierten Bild verloren geht, wenn man elektronische *off-site*-Wechselwirkung hat ($R_s \neq R_0$). Dies ist bereits in Gleichung (3.28) ersichtlich, wo die Transformation elektronischer Projektoren mit phononischen Faktoren (Transferoperatoren im Phononenraum) behaftet ist. Wird die elektronische Basis $\{|\Gamma\lambda\rangle\}$ als Eigenbasis des elektronischen Teils des Hamiltonoperators zum jeweiligen Eigenwert $E^{(el)}(\Gamma\lambda)$ gewählt, so gilt $C_{s, \lambda \lambda'} = C_{s, \lambda} \delta_{\lambda \lambda'}$, und damit

$$H_{el} = \sum_{\Gamma\lambda} E^{(el)}(\Gamma\lambda) |\Gamma\lambda\rangle \langle \Gamma\lambda| \quad (4.19)$$

$$E^{(el)}(\Gamma\lambda) = \sum_s C_{s, \lambda} (\chi(\Gamma, s))^* \quad (4.20)$$

Die Umkehrung des letzten Ausdrucks mithilfe der Orthogonalitätsrelation der Charaktere (4.8) führt zu

$$C_{s, \lambda} = \frac{1}{N+1} \sum_{\Gamma} \chi(\Gamma, s) E^{(el)}(\Gamma\lambda) \quad (4.21)$$

Setzen wir dies in (4.18) ein, so ergibt sich schließlich

$$T_{MFG} : H_{el} = \sum_{\Gamma\lambda} |\Gamma, \lambda\rangle \langle \Gamma, \lambda| \frac{1}{N+1} \sum_{\Gamma', s} (\chi(\Gamma, s))^* \chi(\Gamma', s) E^{(el)}(\Gamma', \lambda) R_s^{(ph)}(Q, P) \quad (4.22)$$

Damit beenden wir diesen sehr theoretischen Abschnitt und kommen nun zu der wichtigen Anwendung der MFGT in translationssymmetrischen Systemen.

4.2 Die MFGT in translationssymmetrischen Systemen

Eine der einfachsten abelschen Gruppen ist die eindimensionale, zyklisch geschlossene Translationsgruppe, die eigentliche „zyklische Gruppe“. Die reine dreidimensionale Translationsgruppe kommt in der Natur nur dort vor, wo keine zusätzliche Punktsymmetrie vorhanden ist, also de facto nur bei der triklinen Kristallklasse C_1 . Ansonsten ist jedoch ein Kristall durch eine Raumgruppe G gekennzeichnet, die neben den translatorischen Elementen auch Punktgruppenelemente enthält. Wir wollen hier jedoch auf diese „innere Struktur“ verzichten. Für weitere Details verweisen wir auf das umfassende Buch über gruppentheoretische Methoden in der Physik von WAGNER [35].

Die zyklische Translationsgruppe läßt sich zu einer dreidimensionalen, zyklisch geschlossenen Translationsgruppe eines kubisch primitiven Gitters verallgemeinern, indem man periodische Randbedingungen wählt. Dazu bilden wir eine Produktgruppe aus drei eindimensionalen, zyklisch geschlossenen Translationsgruppen.

Wegen ihrer besonderen Bedeutung in der Festkörperphysik wollen wir an dieser Stelle die MFGT in allen Details für dreidimensionale kubische zyklische Systeme gesondert besprechen. Dazu betrachten wir eine in den drei räumlichen Dimensionen wirkende Translationsgruppe, deren Symmetrieelemente $R_{\mathbf{m}}$ als Produkt dreier eindimensional wirkender Translationsoperatoren geschrieben werden können,

$$R_{\mathbf{m}} = R_{m_x} R_{m_y} R_{m_z}, \quad m_j = a \left(0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} \right) \quad (4.23)$$

dabei ist a der Gitterabstand, und der Index j steht für die drei räumlichen Achsen x, y, z des kubischen Gitters. In diesem Fall können wir die Bloch-Notation für die irreduziblen Darstellungen verwenden,

$$\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z), \quad q_j = \frac{2\pi}{a(N+1)} \kappa_j, \quad \kappa_j = 0, \pm 1, \dots, \pm \frac{N}{2} \quad (4.24)$$

Die Charaktere sind gegeben durch

$$\chi(\mathbf{q}, \mathbf{m}) = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} \quad (4.25)$$

Die irreduziblen elektronischen Basisfunktionen sind Bloch-Funktionen

$$|\Gamma, \lambda\rangle \equiv |\mathbf{q}\lambda\rangle = e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} u(\mathbf{q}\lambda; \mathbf{r}) \quad (4.26)$$

wobei $u(\mathbf{q}\lambda; \mathbf{r})$ in \mathbf{r} periodisch ist,

$$R_{\mathbf{m}}^{(el)} : u(\mathbf{q}\lambda; \mathbf{r}) \equiv u(\mathbf{q}\lambda; \mathbf{r} - \mathbf{m}) \equiv u(\mathbf{q}\lambda; \mathbf{r}) \quad (4.27)$$

Mit Gleichung (4.25) ergibt sich

$$R_{\mathbf{m}}^{(el)} |\mathbf{q}\lambda\rangle = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{q}\lambda\rangle \quad (4.28)$$

Angewendet auf eine beliebige räumliche Funktion haben die Translationselemente die folgende Eigenschaft:

$$R_{\mathbf{m}}^{(el)} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} - \mathbf{m}) R_{\mathbf{m}}^{(el)} \quad (4.29)$$

Die elektronischen Operatoren können daher in der Form

$$R_{\mathbf{m}}^{(el)} = \exp \left[\frac{i}{\hbar} \mathbf{m}\mathbf{p} \right] \quad (4.30)$$

geschrieben werden. $\mathbf{p} = i\hbar\nabla$ ist dabei der elektronische Impuls. Wir führen nun die einfachste Wannier-Komplementär-Basis $\{|\mathbf{m}\lambda\rangle_w\}$ zu der Bloch-Basis $\{|\mathbf{q}\lambda\rangle\}$ ein.

Der Zusammenhang der beiden Basen ist

$$|\mathbf{m}\lambda\rangle_w = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{q}\lambda\rangle \quad (4.31)$$

$$|\mathbf{q}\lambda\rangle = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \quad (4.32)$$

Sowohl die Wannier- als auch die Bloch-Funktionen bilden orthonormale Basen,

$$\sum_{\mathbf{q}\lambda} |\mathbf{q}\lambda\rangle \langle \mathbf{q}\lambda| = I^{(el)} \quad (4.33)$$

$$\sum_{\mathbf{m}\lambda} |\mathbf{m}\lambda\rangle \langle \mathbf{m}\lambda| = I^{(el)} \quad (4.34)$$

wobei $I^{(el)}$ der Einsoperator im elektronischen Unterraum ist.

Im phononischen Unterraum haben wir in Analogie zu (4.31) Wannier-Partner $Q_{\mathbf{m}}$ und $P_{\mathbf{m}}$ zu den phononischen Bloch Koordinaten $Q_{\mathbf{q}}$ und $P_{\mathbf{q}}$,

$$Q_{\mathbf{m}} = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q_{\mathbf{q}} \quad (4.35)$$

$$P_{\mathbf{m}} = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} P_{\mathbf{q}} \quad (4.36)$$

Die Umkehrung lautet

$$Q_{\mathbf{q}} = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q_{\mathbf{m}} \quad (4.37)$$

$$P_{\mathbf{q}} = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} P_{\mathbf{m}} \quad (4.38)$$

Der phononische Teil der Translationsoperatoren, angewandt auf die phononischen Operatoren ergibt

$$R_{\mathbf{m}}^{(ph)} Q_{\mathbf{n}} = Q_{\mathbf{n}+\mathbf{m}} R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.39)$$

$$R_{\mathbf{m}}^{(ph)} P_{\mathbf{n}} = P_{\mathbf{n}+\mathbf{m}} R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.40)$$

$$R_{\mathbf{m}}^{(ph)} Q_{\mathbf{q}} = e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q_{\mathbf{q}} R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.41)$$

$$R_{\mathbf{m}}^{(ph)} P_{\mathbf{q}} = e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} P_{\mathbf{q}} R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.42)$$

Häufig ist es von Vorteil, die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ und $b_{\mathbf{q}}$ zu verwenden. Diese hängen mit den phononischen Normalkoordinaten über

$$b_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\Omega(\mathbf{q})}{2\hbar}} Q_{\mathbf{q}}^{\dagger} + i\sqrt{\frac{1}{2\hbar\Omega(\mathbf{q})}} P_{\mathbf{q}} \quad (4.43)$$

zusammen. Umgekehrt lassen sich die Normalkoordinaten durch $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ und $b_{\mathbf{q}}$ ausdrücken:

$$Q_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega(\mathbf{q})}} (b_{-\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^{\dagger}) = Q_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \quad (4.44)$$

$$P_{\mathbf{q}} = \frac{1}{i}\sqrt{\frac{\hbar\Omega(\mathbf{q})}{2}} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) = P_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \quad (4.45)$$

Die Wirkung der Translationsoperatoren auf die Vernichtungsoperatoren ist dann durch (siehe Gleichungen (4.41,4.42))

$$R_{\mathbf{m}}^{(ph)} b_{\mathbf{q}} = e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} b_{\mathbf{q}} R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.46)$$

gegeben. Für die hier behandelten Systeme zyklischer Symmetrie läßt sich der phononische Teil der Translationsoperatoren $R_{\mathbf{m}}^{(ph)}$ in exponentieller Form schreiben:

$$R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left[\frac{1}{2\hbar} \mathbf{m} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} (Q_{\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}} + P_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}}) \right] \stackrel{\text{def}}{=} \exp \left[-i\mathbf{m} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right] \quad (4.47)$$

Damit und mit (4.25) nimmt der MFG-Operator (3.18) die folgende einfache Wannier-Form an:

$$U_{MFG} = \exp \left[\frac{1}{2\hbar} \sum_{\mathbf{m}\lambda, \mathbf{q}} \mathbf{m}\mathbf{q} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \langle \mathbf{m}\lambda|_w (Q_{\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}} + P_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}}) \right] \quad (4.48)$$

$$= \exp \left[-i \sum_{\mathbf{m}\lambda, \mathbf{q}} \mathbf{m}\mathbf{q} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \langle \mathbf{m}\lambda|_w b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right] \quad (4.49)$$

Die exponentielle Form des unitären Operators (4.48) ist der Ausgangspunkt für die Behandlung von Mehr-Teilchen-Systemen. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 6.4 noch eingehender behandelt werden.

Für die praktische Anwendung ist sowohl die gemischt projektive Formulierung (3.18) des MFGT-Operators,

$$U_{MFG} = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}\lambda, \mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \langle \mathbf{q}\lambda| R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.50)$$

die reine Bloch-Projektion,

$$U_{MFG} = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{m}\lambda, \mathbf{q}\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} |\mathbf{q}'\lambda\rangle \langle \mathbf{q}\lambda| R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.51)$$

sowie die reine Wannier-Projektion,

$$U_{MFG} = \sum_{\mathbf{m}\lambda} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \langle \mathbf{m}\lambda|_w R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.52)$$

von großem Nutzen. $R_{\mathbf{m}}^{(ph)}$ ist bereits in (4.47) definiert worden. Die fundamentalen Transformationseigenschaften können nach (3.24) bis (3.33) in der der zyklischen Symmetrie entsprechenden Form angegeben werden:

$$U_{MFG}^\dagger |\mathbf{m}\lambda\rangle_w = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{q}\lambda\rangle (R_{\mathbf{m}}^{(ph)})^\dagger = |\mathbf{m}\lambda\rangle_w (R_{\mathbf{m}}^{(ph)})^\dagger \quad (4.53)$$

$$U_{MFG}^\dagger |\mathbf{q}\lambda\rangle = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w (R_{\mathbf{m}}^{(ph)})^\dagger \quad (4.54)$$

$$T_{MFG} : Q_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{m}\lambda} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q_{\mathbf{q}} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \langle \mathbf{m}\lambda|_w \quad (4.55)$$

$$T_{MFG} : P_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{m}\lambda} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} P_{\mathbf{q}} |\mathbf{m}\lambda\rangle_w \langle \mathbf{m}\lambda|_w \quad (4.56)$$

$$T_{MFG} : Q_{\mathbf{m}} = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}\lambda, \mathbf{q}\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} Q_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} |\mathbf{q}'\lambda\rangle \langle \mathbf{q}\lambda| \quad (4.57)$$

$$T_{MFG} : P_{\mathbf{m}} = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}\lambda, \mathbf{q}\mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} P_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} |\mathbf{q}'\lambda\rangle \langle \mathbf{q}\lambda| \quad (4.58)$$

4.3 Der Ein-Band-Fall

Wegen ihrer praktischen Bedeutung und ihrer übersichtlichen, klaren Notation wollen wir an dieser Stelle die wichtigsten Transformations-Formeln für die GFGT (siehe

[49]), also der verallgemeinerten Ein-Band-Fulton-Gouterman-Transformation angeben. Diese ergeben sich als Spezialfall aus den voranstehenden Formeln.

Der GFGT-Operator lautet in der gemischt projektiven Formulierung

$$U_{GFG} = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle_w \langle \mathbf{q}| R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.59)$$

in der reinen Bloch-Projektion

$$U_{GFG} = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} |\mathbf{q}'\rangle \langle \mathbf{q}| R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.60)$$

und in der reinen Wannier-Projektion

$$U_{GFG} = \sum_{\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle_w \langle \mathbf{m}|_w R_{\mathbf{m}}^{(ph)} \quad (4.61)$$

Dabei sind $|\mathbf{m}\rangle_w$ und $|\mathbf{q}\rangle$ die Ein-Band-Wannier- und Ein-Band-Bloch-Basisfunktionen.

Die fundamentalen Transformationseigenschaften lauten

$$U_{GFG}^\dagger |\mathbf{m}\rangle_w = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{q}\rangle (R_{\mathbf{m}}^{(ph)})^\dagger = |\mathbf{m}\rangle_w (R_{\mathbf{m}}^{(ph)})^\dagger \quad (4.62)$$

$$U_{GFG}^\dagger |\mathbf{q}\rangle = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} |\mathbf{m}\rangle_w (R_{\mathbf{m}}^{(ph)})^\dagger \quad (4.63)$$

$$T_{GFG} : Q_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q_{\mathbf{q}} |\mathbf{m}\rangle_w \langle \mathbf{m}|_w \quad (4.64)$$

$$T_{GFG} : P_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} P_{\mathbf{q}} |\mathbf{m}\rangle_w \langle \mathbf{m}|_w \quad (4.65)$$

$$T_{GFG} : Q_{\mathbf{m}} = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} Q_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} |\mathbf{q}'\rangle \langle \mathbf{q}| \quad (4.66)$$

$$T_{GFG} : P_{\mathbf{m}} = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} P_{\mathbf{m}-\mathbf{n}} |\mathbf{q}'\rangle \langle \mathbf{q}| \quad (4.67)$$

4.4 Anwendung der MFGT auf einen archetypischen Elektron-Phonon-Hamiltonoperator

Um die Wirkungsweise der MFGT mit allen Vorzügen ihrer Verallgemeinerungen beobachten zu können, wollen wir in diesem Abschnitt einen archetypischen Elektron-Phonon-Hamiltonoperator einführen, welcher eine translationsinvariante Symmetrie beinhaltet. Unter der Anwendung der MFGT wird dieser Hamiltonoperator in eine „nahezu“ diagonale Gestalt bezüglich des elektronischen Unterraumes gebracht werden. Der berühmte Fröhlich-Hamiltonoperator [5] ist dabei als Spezialfall in dem präsentierten Hamiltonoperator enthalten.

Der Hamiltonoperator besteht aus vier Teilen,

$$H = H_{el} + H_{ep} + H_{ph} + H_{anh} \quad (4.68)$$

Wir nehmen an, dass wir mehr als ein einziges Atom/Ion (Index s , Masse M_s , Gleichgewichtsposition $\mathbf{m} + \mathbf{d}_s$) in jeder Elementarzelle \mathbf{m} haben. Diese Atome/Ionen erzeugen jeweils ein Potential $V_s(\mathbf{r} - \mathbf{m} - \mathbf{d}_s - \delta\mathbf{d}_s^{(\mathbf{m})})$ für das betrachtete Elektron, mit der momentanen Auslenkung

$$\delta\mathbf{d}_s^{(\mathbf{m})} = \frac{1}{\sqrt{M_s}} \sum_j \mathbf{e}_j Q_{\mathbf{m}s j} \quad (4.69)$$

aus der Ruhelage, wobei \mathbf{e}_j der kartesische Einheitsvektor in j -Richtung und $Q_{\mathbf{m}s j}$ die j -te Komponente der massenreduzierten kartesischen Auslenkung des Rumpfes s in der Einheitszelle \mathbf{m} aus seiner jeweiligen Gleichgewichtsposition $\mathbf{m} + \mathbf{d}_s$ ist. Die massenreduzierten kartesischen Auslenkungen $Q_{\mathbf{m}s j}$ entsprechen den in den vorangegangenen Abschnitten verwendeten lokalen Phononenkoordinaten $Q_{\mathbf{m}}$, sind jedoch gegenüber letzteren um den kartesischen Index j und um den Positionsindex s erweitert. Damit erhalten wir einen Hamiltonoperator der folgenden Form:

$$H_{el} + H_{ep} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{m},s} V_s(\mathbf{r} - (\mathbf{m} + \mathbf{d}_s + \frac{1}{\sqrt{M_s}} \sum_j \mathbf{e}_j Q_{\mathbf{m}s j})) \quad (4.70)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{m},s} V_s(\mathbf{r} - \mathbf{m} - \mathbf{d}_s) \\ &+ \sum_{\mathbf{m},j,s} \frac{1}{\sqrt{M_s}} Q_{\mathbf{m}s j} \mathbf{e}_j \nabla V_s(\mathbf{r} - \mathbf{m} - \mathbf{d}_s) + O(|Q|^2) \end{aligned} \quad (4.71)$$

Es stellt sich häufig als Vorteil heraus, die Fourier-transformierte Form des Potentials $\hat{V}_s(\mathbf{q}, \mathbf{G})$ zu verwenden. Da die räumliche Koordinate \mathbf{r} kontinuierlich ist, benötigen wir eine unendliche Anzahl von $\mathbf{k}(= \mathbf{q} + \mathbf{G})$ -Vektoren, um das System im Fourierraum vollständig beschreiben zu können. \mathbf{q} definiert die erlaubten \mathbf{k} -Vektoren der ersten Brillouin Zone, während \mathbf{G} einen reziproken Gittervektor darstellt.

$$\hat{V}_s(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \int_V \frac{d^3\mathbf{r}}{a^3} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} V_s(\mathbf{r}), \quad V = (N+1)^3 a^3 \quad (4.72)$$

$$V_s(\mathbf{r}) = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \hat{V}_s(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \quad (4.73)$$

Dabei wurde \mathbf{q} bereits durch (4.24) und \mathbf{G} wird durch

$$\mathbf{G} = (G_x, G_y, G_z), \quad G_j = 2\pi \frac{\nu_j}{a}, \quad \nu_j = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty \quad (4.74)$$

definiert. Der rein elektronische Hamiltonoperator lautet

$$H_{el} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{m},s} V_s(\mathbf{r} - \mathbf{m} - \mathbf{d}_s) \quad (4.75)$$

und der Elektron-Phonon-Kopplungs-Term

$$H_{ep} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}_i} \sum_{s\mu} \frac{1}{\sqrt{M_s}} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{d}_s} (\boldsymbol{\epsilon}_s(-\mathbf{q}, \mu) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G})) \quad (4.76)$$

$$\begin{aligned} &\times \hat{V}_s(\mathbf{q}, \mathbf{G}) Q(-\mathbf{q}, \mu) + O(Q^2) \\ &= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \sum_{\mu} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} v(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mu) Q(-\mathbf{q}, \mu) + O(Q^2) \end{aligned} \quad (4.77)$$

mit

$$v(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mu) = i \sum_s \frac{1}{\sqrt{M_s}} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{d}_s} (\boldsymbol{\epsilon}_s(-\mathbf{q}, \mu) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G})) \hat{V}_s(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \quad (4.78)$$

wobei μ der Index des jeweiligen Phononen-Zweigs ist. Wir haben die phononischen Normalkoordinaten $Q(\mathbf{q}, \mu)$ und die Polarisations-Vektoren $\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{q}, \mu)$ (j -te kartesische Komponente $\epsilon_{sj}(\mathbf{q}, \mu)$) eingeführt,

$$Q(\mathbf{q}, \mu) = \frac{1}{\sqrt{(N+1)^3}} \sum_{\mathbf{m}, s, j} (\epsilon_{sj}(\mathbf{q}, \mu))^* e^{i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q_{\mathbf{m}sj} \quad (4.79)$$

$$Q_{\mathbf{m}sj} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)^3}} \sum_{\mathbf{q}, \mu} \epsilon_{sj}(\mathbf{q}, \mu) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{m}} Q(\mathbf{q}, \mu) \quad (4.80)$$

Bisher haben wir angenommen, dass die Wechselwirkung des Elektrons mit jedem einzelnen Gitteratom über ein Potential $V_s(\mathbf{r})$ beschrieben werden kann. Für den Fall optischer Phononen muss die Herleitung allerdings etwas modifiziert werden, um den langreichweitigen Reaktionskräften Rechnung zu tragen, welche aus den momentanen elektronischen Schalendeformationen resultieren. Dies gilt insbesondere für reine Ionen-Kristalle. Es muss daher eine Polariton-Bildung berücksichtigt werden, wie sie in den wohlbekanntem Veröffentlichungen von HUANG [58] und von HOPFIELD [59] beschrieben ist. Es zeigt sich jedoch, dass auch in diesem Fall wiederum die strukturelle Form (4.77) entsteht, obwohl nun $v(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mu)$ nicht mehr die spezielle, in (4.78) angegebene Form hat. In Dielektrika und Halbleitern erweist sich die Kopplung an die longitudinal optischen Moden (Abkürzung: *lo*) als am stärksten. FRÖHLICH [5] beschränkte sich auf die Betrachtung dieser Kopplung. Dies führt dann zu der vereinfachten Kopplungsfunktion

$$v(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \equiv v(\mathbf{q}, \mathbf{G}, \mu = \mu_{lo}) = i \sum_s \frac{1}{\sqrt{M_s}} e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{d}_s} \times (\boldsymbol{\epsilon}_s(-\mathbf{q}, \mu_{lo}) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{G})) \hat{V}_s(\mathbf{q}, \mathbf{G}) \quad (4.81)$$

wobei gegenüber Fröhlich ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$) noch die „Umklapp-Terme“ ($\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$) mitgenommen wurden. Der Einfachheit halber beschränken wir uns weiterhin ebenfalls auf die Betrachtung der lo -Moden und schreiben $Q_{\mathbf{q}} \equiv Q(\mathbf{q}, \mu_{lo})$. Weiterhin vernachlässigen wir Terme zweiter und höherer Ordnung in den Phononenkoordinaten. Der Elektron-Phonon-Kopplungsterm (4.77) kann in zwei Teile aufgespalten werden,

$$H_{ep} = H_{ep}^{(N)} + H_{ep}^{(U)} \quad (4.82)$$

Dabei steht $H_{ep}^{(N)}$ ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$) für die sogenannten „Normal-Prozesse“,

$$H_{ep}^{(N)} = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} v(\mathbf{q}, \mathbf{G} = \mathbf{0}) Q_{-\mathbf{q}} \quad (4.83)$$

während $H_{ep}^{(U)}$ ($\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$) die sogenannten „Umklapp-Prozesse“ repräsentiert,

$$H_{ep}^{(U)} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G} \neq \mathbf{0}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} v(\mathbf{q}, \mathbf{G}) Q_{-\mathbf{q}} \quad (4.84)$$

Der Phononen-Hamiltonoperator beinhaltet den harmonischen Anteil

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[P_{\mathbf{q}}^{\dagger} P_{\mathbf{q}} + \Omega(\mathbf{q})^2 Q_{\mathbf{q}}^{\dagger} Q_{\mathbf{q}} \right] = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \Omega(\mathbf{q}) \left(b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (4.85)$$

und den niedrigsten anharmonischen Term

$$H_{anh} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{G}} K_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}'', \mathbf{G}}^{(\mathbf{G})} Q_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}'} Q_{\mathbf{q}''} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' - \mathbf{G}) \quad (4.86)$$

wobei $\delta(\mathbf{q})$ das dreidimensionale Kronecker-Delta darstellt.

Als elektronische Basis für unsere weiteren Berechnungen wählen wir eine Eigenbasis von H_{el} ,

$$H_{el} |\mathbf{q}\lambda\rangle = E^{(el)}(\mathbf{q}, \lambda) |\mathbf{q}\lambda\rangle \quad (4.87)$$

Der transformierte elektronische Hamiltonoperator ist durch Gleichung (4.22) gegeben,

$$T_{MFG} : H_{el} = \sum_{\mathbf{q}\lambda} |\mathbf{q}, \lambda\rangle \langle \mathbf{q}, \lambda| h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda) \quad (4.88)$$

mit

$$h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda) = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{m}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} E^{(el)}(\mathbf{q}', \lambda) R_{\mathbf{m}}^{(ph)}(Q, P) \quad (4.89)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{G}'} E^{(el)}(\mathbf{q}', \lambda) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{G}' - \sum_{\mathbf{q}''} \mathbf{q}'' b_{\mathbf{q}''}^\dagger b_{\mathbf{q}''}) \quad (4.90)$$

wobei $E^{(el)}(\mathbf{q}, \lambda)$ aus Gleichung (4.87) als Phononenoperator eingeführt worden ist. Die Umformung von Gleichung (4.89) nach (4.90) lässt sich dadurch rechtfertigen, dass $b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}}$ in der Wirkung auf einen Phononen-Eigenzustand eine ganze Zahl erzeugt. Näheres ist in Anhang A zu finden. Mithilfe der in (4.61) gegebenen MFGT transformieren wir auch die verbleibenden Teile des betrachteten Hamiltonoperators:

$$T_{MFG} : H_{ep}^{(N)} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda\lambda'} |\mathbf{q}, \lambda\rangle \langle \mathbf{q}, \lambda'| h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \quad (4.91)$$

mit

$$h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}'} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} \langle \mathbf{0}\lambda|_W e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} |\mathbf{n}\lambda'\rangle_W Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)} \quad (4.92)$$

$$= \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}'')\mathbf{n}} \quad (4.93)$$

$$\times \langle \mathbf{q}''\lambda| e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} |\mathbf{q}'''\lambda'\rangle Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)}$$

und

$$T_{MFG} : H_{ep}^{(U)} = \sum_{\mathbf{q}, \lambda\lambda'} |\mathbf{q}, \lambda\rangle \langle \mathbf{q}, \lambda'| h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \quad (4.94)$$

mit

$$h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} v(\mathbf{q}', \mathbf{G}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} \langle \mathbf{0}\lambda |_{\mathbf{w}} e^{i(\mathbf{q}'+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{n}\lambda' \rangle_{\mathbf{w}} Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)} \quad (4.95)$$

$$= \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\substack{\mathbf{q}', \mathbf{q}'' \\ \mathbf{q}'''}} v(\mathbf{q}', \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}''')\mathbf{n}} \quad (4.96) \\ \times \langle \mathbf{q}''\lambda | e^{i(\mathbf{q}'+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{q}'''\lambda' \rangle Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)}$$

und trivialerweise

$$T_{MFG} : (H_{ph} + H_{anh}) = \sum_{\mathbf{q}\lambda} |\mathbf{q}, \lambda\rangle \langle \mathbf{q}, \lambda| \left(h_{ph}^{(MFG)} + h_{anh}^{(MFG)} \right) \quad (4.97)$$

$$h_{ph}^{(MFG)} = H_{ph} \quad (4.98)$$

$$h_{anh}^{(MFG)} = H_{anh} \quad (4.99)$$

Damit sind wir nun in der Lage, den transformierten Hamiltonoperator in der übersichtlich strukturierten Form

$$T_{MFG} : H = \sum_{\mathbf{q}, \lambda\lambda'} |\mathbf{q}\lambda\rangle \langle \mathbf{q}\lambda'| h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \quad (4.100)$$

zu schreiben, wobei

$$h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') = h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda) \delta(\lambda - \lambda') + h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \quad (4.101) \\ + h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') + h_{ph}^{(MFG)} \delta(\lambda - \lambda') + h_{anh}^{(MFG)} \delta(\lambda - \lambda')$$

$\delta(\lambda - \lambda')$ ist das Kronecker-Delta. Dabei muss λ nicht unbedingt eine skalare Größe sein. Die Diagonalität des Hamiltonoperators (4.100) bezüglich der elektronischen \mathbf{q} -Vektoren ist klar ersichtlich.

4.5 Die Fulton-Gouberman-Gleichungen

Die transformierte Schrödinger-Gleichung ist vollständig äquivalent zur ursprünglichen. Sie lautet

$$(T_{MFG} : H)\tilde{\psi}^{(\mathbf{q})} = E^{(\mathbf{q})}\tilde{\psi}^{(\mathbf{q})} \quad (4.102)$$

Da wir nun den Hamiltonoperator (4.68) in eine diagonale Form bezüglich der elektronischen \mathbf{q} -Vektoren der Basis $\{|\mathbf{q}\lambda\rangle\}$ des elektronischen Unterraumes gebracht haben, können die Wellenfunktionen $\tilde{\psi}^{(\mathbf{q})}$ als Superposition von direkten Produkten der elektronischen Teilfunktionen $|\mathbf{q}\lambda\rangle$ und den dazugehörigen phononischen Teilfunktionen $\Phi^{(\mathbf{q}\lambda)}(Q)$ geschrieben werden,

$$\tilde{\psi}^{(\mathbf{q})} = \sum_{\lambda} |\mathbf{q}\lambda\rangle \Phi^{(\mathbf{q}\lambda)} \quad (4.103)$$

Die phononischen Teilfunktionen $\Phi^{(\mathbf{q}\lambda)}(Q)$ sind die Lösungen der verallgemeinerten Multiband-Fulton-Gouberman-Gleichungen (MFG-Gleichungen),

$$\sum_{\lambda'} h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \Phi^{(\mathbf{q}\lambda')} (Q) = E^{(\mathbf{q})} \Phi^{(\mathbf{q}\lambda)} (Q), \quad \lambda = 0, 1, 2, \dots \quad (4.104)$$

Die Summation über λ in (4.103) bzw. λ' in (4.104) wird durch die nichtdiagonale Form des transformierten Hamiltonoperators (4.100) bezüglich der elektronischen Bandindizes verursacht.

4.6 Näherungsweise Vereinfachung der MFG-Gleichungen

Die bisherigen Umformungen sind völlig exakt, wie es der Natur von unitären Transformationen entspricht. Da die Energiewerte verschiedener elektronischer Bänder bei einem festen \mathbf{q} -Vektor oft sehr weit auseinanderliegen (siehe Abbildung 4.1), bietet sich eine störungstheoretische Behandlung des Problems an.

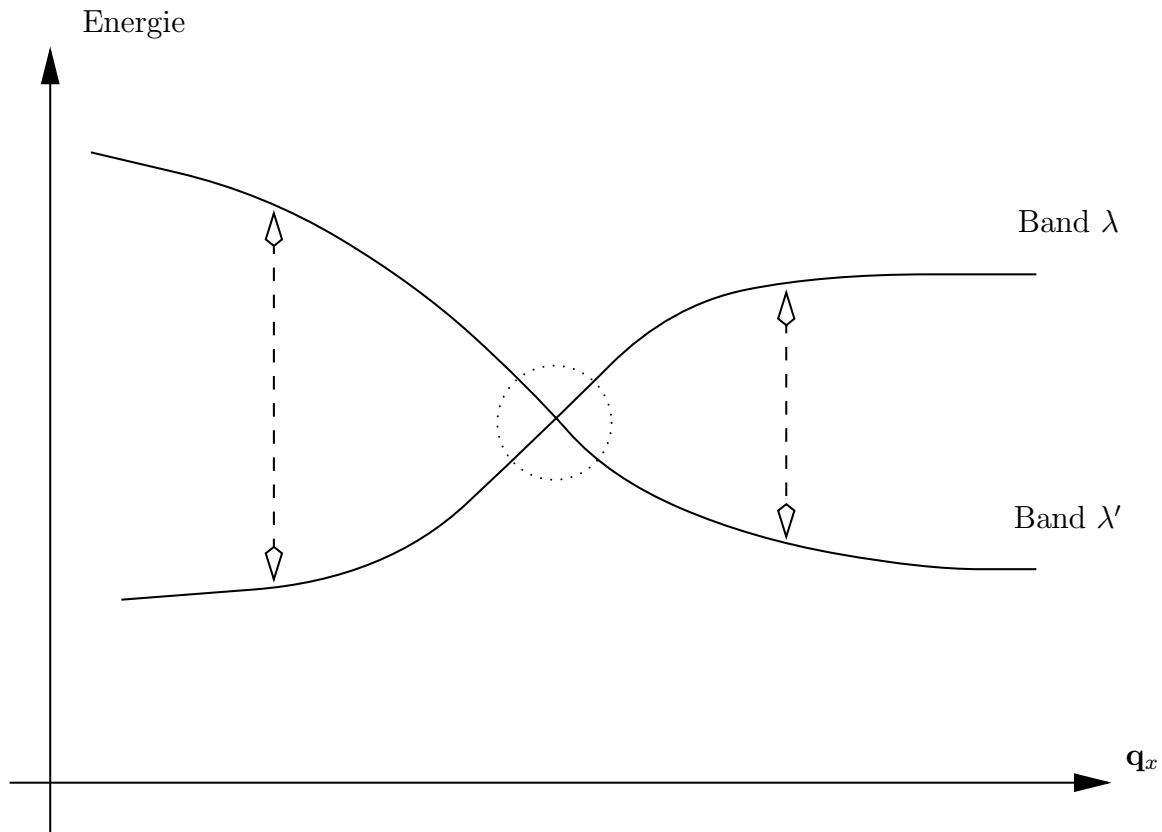


Abbildung 4.1: Verschiedene Energiebänder zum selben \mathbf{q} -Vektor liegen in der Regel weit auseinander. Daher ist eine störungstheoretische Behandlung meistens gerechtfertigt.

Die MFG-Gleichungen (4.104) verknüpfen mehrere Phononenfunktionen $\Phi^{(\mathbf{q}\lambda)}(Q)$ zu verschiedenen Bandindizes λ . Daher kann die einfache Störungstheorie alla Schrödinger nicht direkt angewendet werden. Jedoch kann dieses Konzept der komplizierteren Struktur der MFG-Gleichungen angepasst werden. Dabei werden die störungstheoretischen Korrekturterme für die Energie im Nenner Differenzen von Energien verschiedener Bänder zum selben elektronischen \mathbf{q} -Vektor enthalten. Diese Resonanznenner werden in den meisten Fällen große Werte annehmen, da die Energien zu verschiedenen Bändern, die zum selben elektronischen \mathbf{q} -Vektor gehören, in vielen Systemen für die meisten \mathbf{q} -Vektoren sehr unterschiedlich sind. Siehe auch Abbildung 4.1. Die entsprechenden Entwicklungen für die Energiewerte werden daher im allgemeinen

schnell konvergieren.

4.7 Zusammenfassung und Perspektiven dieses Kapitels

In diesem Kapitel wurde einerseits eine Mehr-Band-Formulierung der verallgemeinerten Fulton-Gouterman Transformation (MFGT) und andererseits eine exponentielle Form des entsprechenden unitären Operators für zyklische Systeme vorgestellt.

In der Vergangenheit zeigte sich die Ein-Band-FGT als hilfreich für die Lösung vieler archetypischer Modelle [37, 46, 47]. Die Erweiterung der FGT auf Viel-Band-Systeme erlaubt die Behandlung komplizierterer Elektron-Phonon- oder Exziton-Phonon-Systeme, insbesondere auch solche mit mehreren Orbitalen pro Gitterzelle. Die exponentielle Form des Transformationsoperators, wie in Gleichung (4.48) angegeben, wird sich als geeigneter Ausgangspunkt erweisen, um in Zukunft den Formalismus der FGT auch auf Viel-Teilchen-Probleme ausdehnen zu können. Allerdings wird in diesem Fall keine elektronische Diagonalisierung wie in der bisherigen Weise zu erwarten sein. Möglicherweise ist es besser, stattdessen von einer Mehr-Teilchen-Basis auszugehen und diese für eine konventionelle FGT-Prozedur zu verwenden (siehe [66]).

Kapitel 5

Die Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT)

Nicht viele unitäre Transformationen erfreuen sich großer Bekanntheit. Die vielzitierte Fröhlich-Transformation, die Verschiebungstransformation, die Squeezing-Transformation und einige weitere bilden die kleine Gemeinschaft der oft benutzten und daher bekannten unitären Transformationen. Die Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT) gehört ebenfalls zu diesen verbreiteten unitären Transformationen. Sie wurde im Jahre 1953 vorgeschlagen und hat die Eigenschaft, den Fröhlich-Hamiltonoperator [5] bezüglich des elektronischen Unterraumes zu diagonalisieren. Im Zuge der Durchführung einer konkreten Rechnung haben LEE, LOW und PINES später ergänzend noch eine weitere Transformation (Verschiebungstransformation) benützt, welche häufig als „zweite Lee-Low-Pines-Transformation“ bezeichnet wurde.

Wir diskutieren hier die LLPT, da sie eine ähnliche Wirkungsweise zeigt wie die MFGT. Beide Transformationen führen zu einer teilweisen oder vollständigen Diagonalisierung des elektronischen Unterraumes, wenn man sie auf einfache gekoppelte Elektron-Phonon-Systeme wie den Fröhlich-Hamiltonoperator anwendet. Ob diese erfolgreiche Wirkung bei der LLPT analog zur MFGT auf komplexere Systeme ausgedehnt werden kann, wird ein detaillierter Vergleich der beiden Transformationen

zeigen. Doch zunächst wollen wir die LLPT selbst vorstellen.

5.1 Die LLPT und der Fröhlich-Hamiltonoperator

Wir demonstrieren die elegante Wirkungsweise der LLPT an dem berühmten Fröhlich-Hamiltonoperator. Dabei orientieren wir uns an der originalen Arbeit [10] von LEE, LOW und PINES. Eine didaktisch wertvolle Zusammenfassung stellt der Übersichtsartikel von PINES [11] dar. Bisher haben wir mit „projektiven Darstellungen“ der Operatoren gearbeitet. Hier verwenden wir die „Ortsdarstellung“ mit den elektronischen Orts- und Impulskoordinaten (\mathbf{r}, \mathbf{p}) , $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ und den phononischen Normalkoordinaten $\{Q_{\mathbf{q}}, P_{\mathbf{q}}\}$ (siehe (4.35)-(4.38)). Der LLP-Operator lautet dann

$$U_{LLP} = \exp \left[\frac{1}{2\hbar} \mathbf{r} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} (Q_{\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}} + P_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}}) \right] \quad (5.1)$$

mit

$$q_j = \frac{2\pi}{a(N+1)} \kappa_j, \quad \kappa_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \frac{N}{2}, \quad j = x, y, z \quad (5.2)$$

wenn wir ein einfach kubisches Gitter mit Gitterabstand a und insgesamt $(N+1)^3$ Gitterplätzen wählen. Führt man die phononischen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

$$b_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\Omega(\mathbf{q})}{2\hbar}} Q_{\mathbf{q}}^{\dagger} + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\Omega(\mathbf{q})}} P_{\mathbf{q}} \quad (5.3)$$

und

$$Q_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\Omega(\mathbf{q})}} (b_{-\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^{\dagger}) = Q_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \quad (5.4)$$

$$P_{\mathbf{q}} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar\Omega(\mathbf{q})}{2}} (b_{\mathbf{q}} - b_{-\mathbf{q}}^{\dagger}) = P_{-\mathbf{q}}^{\dagger} \quad (5.5)$$

ein (siehe (4.43)-(4.45)), so läßt sich der LLP-Operator U_{LLP} in der Form

$$U_{LLP} = \exp \left[-i\mathbf{r} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right] \quad (5.6)$$

schreiben. Die transformierten Formen $T_{LLP} : A \equiv U_{LLP}^{\dagger} A U_{LLP}$ der fundamentalen Operatoren lauten dann

$$T_{LLP} : \mathbf{p} = \mathbf{p} - \hbar \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \quad (5.7)$$

$$T_{LLP} : b_{\mathbf{q}} = b_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (5.8)$$

$$T_{LLP} : Q_{\mathbf{q}} = Q_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \quad (5.9)$$

und die Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{r}, Q)$ transformiert sich wie folgt:

$$T_{LLP} : \Psi(\mathbf{r}, Q) \equiv U_{LLP}^{\dagger} \Psi(\mathbf{r}, Q) = \exp \left[i\mathbf{r} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right] \Psi(\mathbf{r}, Q) \quad (5.10)$$

Ürsprünglich wurde die LLPT eingeführt, um den Fröhlich-Hamiltonoperator [5] zu behandeln,

$$H^{(F)} = H_{ph}^{(F)} + H_{el}^{(F)} + H_{ep}^{(F)} \quad (5.11)$$

mit

$$H_{ph}^{(F)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[P_{\mathbf{q}}^{\dagger} P_{\mathbf{q}} + \Omega_l^2 Q_{\mathbf{q}}^{\dagger} Q_{\mathbf{q}} \right] \quad (5.12)$$

$$= \hbar \sum_{\mathbf{q}} \Omega_l \left(b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right)$$

$$H_{el}^{(F)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} H_{ep}^{(F)} &= \sum_{\mathbf{q}} g(\mathbf{q}) Q_{-\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \left[V_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + h.c. \right] \end{aligned} \quad (5.14)$$

und

$$g(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{2\Omega_l}{\hbar}} V_{\mathbf{q}} \quad (5.15)$$

$$V_{\mathbf{q}} = -i \frac{\hbar\Omega_l}{|\mathbf{q}|} \text{sgn}(q_x) \left(\frac{\hbar}{2m_e\Omega_l} \right)^{1/4} \left(\frac{4\pi\alpha}{V} \right)^{1/2} \quad (5.16)$$

Ω_l bezeichnet die Frequenz der longitudinal optischen Moden, m_e ist die Ruhemasse eines Elektrons, α ist eine dimensionslose Konstante und $V = a^3$ stellt das Volumen einer Einheitszelle dar.

Wendet man die LLPT auf den Fröhlich-Hamiltonoperator an, so erhält man

$$\begin{aligned} T_{LLP} : H^{(F)} &= H_{ph}^{(F)} + \frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} - \frac{i}{2} \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} (Q_{\mathbf{q}} P_{\mathbf{q}} + P_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}}) \right)^2 + \sum_{\mathbf{q}} g(\mathbf{q}) Q_{-\mathbf{q}} \\ &= H_{ph}^{(F)} + \frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} - \hbar \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right)^2 + \sum_{\mathbf{q}} [V_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + h.c.] \end{aligned} \quad (5.17)$$

Die rechte Seite von Gleichung (5.17) ist unabhängig von der elektronischen Koordinate \mathbf{r} , d.h. \mathbf{r} ist eine zyklische Koordinate. Als direkte Folge davon ist der elektronische Impuls \mathbf{p} eine Konstante der Bewegung. Damit ist das gekoppelte Elektron-Phonon-System mithilfe der LLPT auf ein rein phononisches Problem reduziert worden. Hierin liegt die Verwandtschaft mit der FGT, mit deren Hilfe ebenfalls eine Reduktion des Gesamtproblems auf ein rein phononisches gelingt. Da die MFGT in projizierter Form vorliegt ((4.59) - (4.61)), liegt es nahe, die LLPT ebenfalls in projizierter Form anzugeben.

5.2 Die Projektive Beschreibung der LLPT

Unter Verwendung der Bloch-Basis $\{|\mathbf{q}\lambda\rangle\}$ und der Wannier-Basis $\{|\mathbf{m}\lambda\rangle_w\}$ (siehe (4.26) und (4.31)) läßt sich ein elektronischer Operator $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ in projizierte Formen umschreiben,

$$\hat{A}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \mathbf{q}\lambda | A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) | \mathbf{q}'\lambda' \rangle |\mathbf{q}\lambda\rangle \langle \mathbf{q}'\lambda'| \quad (5.18)$$

$$= \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \mathbf{m}\lambda |_{\mathcal{W}} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) | \mathbf{m}'\lambda' \rangle_{\mathcal{W}} | \mathbf{m}\lambda \rangle_{\mathcal{W}} \langle \mathbf{m}'\lambda' |_{\mathcal{W}} \quad (5.19)$$

Damit lautet der Transformationsoperator der LLPT in projektiver Darstellung

$$\hat{U}_{LLP} = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \mathbf{k}\lambda | \exp \left[-i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{r}\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right] | \mathbf{k}'\lambda' \rangle | \mathbf{k}\lambda \rangle \langle \mathbf{k}'\lambda' | \quad (5.20)$$

$$= \exp \left[-i \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{k}\lambda | \mathbf{r} | \mathbf{k}'\lambda' \rangle \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} | \mathbf{k}\lambda \rangle \langle \mathbf{k}'\lambda' | \right] \quad (5.21)$$

$$= \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \mathbf{m}\lambda |_{\mathcal{W}} \exp \left[-i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{r}\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right] | \mathbf{m}'\lambda' \rangle_{\mathcal{W}} | \mathbf{m}\lambda \rangle_{\mathcal{W}} \langle \mathbf{m}'\lambda' |_{\mathcal{W}} \quad (5.22)$$

$$= \exp \left[-i \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{m}\lambda |_{\mathcal{W}} \mathbf{r} | \mathbf{m}'\lambda' \rangle_{\mathcal{W}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} | \mathbf{m}\lambda \rangle_{\mathcal{W}} \langle \mathbf{m}'\lambda' |_{\mathcal{W}} \right] \quad (5.23)$$

wobei der elektronische Wellen-Vektor \mathbf{k} dieselben Werte annehmen kann wie der Vektor \mathbf{q} (siehe (4.24)).

Wir bemerken (siehe (5.21) und (5.23)), dass die projektiven Formen des LLP-Operators ebenfalls in exponentieller Form geschrieben werden können. Während die MFGT allerdings einen Exponenten vollständig diagonalen Form enthält (siehe (4.48)), weist der Exponent von \hat{U}_{LLP} (siehe (5.23)) nichtdiagonale Gestalt bezüglich des elektronischen Unterraums auf.

Für die Berechnung der folgenden Resultate erweist es sich als einfacher, die unprojizierte Form der LLPT zu verwenden. Nach der Durchführung der Transformation haben wir dann die transformierten Ausdrücke projiziert. Diese Vorgehensweise ist äquivalent zur Verwendung der oben genannten projizierten Transformationsoperatoren (5.20) bis (5.23).

Kapitel 6

Kontrastierung der MFGT und der LLPT

Die ähnliche Wirkungsweise der LLPT und unserer erweiterten MFGT suggeriert einen direkten Vergleich der beiden Transformationen. Wir tun dies anhand des bereits in Abschnitt 4.4 vorgestellten komplexen Modells mit seinem zugehörigen archetypischen Elektron-Phonon-Hamiltonoperator. Danach werden wir dieses sehr allgemeine Modell sukzessive vereinfachen, bis wir schließlich den Fröhlich-Hamiltonoperator erhalten. Die einzelnen Vor- und Nachteile der beiden Transformationen in den jeweiligen Modell-Systemen werden wir ausführlich besprechen.

6.1 Archetypischer allgemeiner Elektron-Phonon-Hamiltonoperator

In Abschnitt 4.4 (siehe Gleichung (4.68)) haben wir diesen allgemeinen Elektron-Phonon-Hamiltonoperator motiviert und formuliert. Wir wollen ihn an dieser Stelle noch einmal angeben,

$$H = H_{el} + H_{ep}^{(N)} + H_{ep}^{(U)} + H_{ph} + H_{anh} \quad (6.1)$$

mit

$$H_{el} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{m},s} V_s(\mathbf{r} - \mathbf{m} - \mathbf{d}_s) \quad (6.2)$$

$$H_{ep}^{(N)} = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} v(\mathbf{q}, \mathbf{G} = \mathbf{0}) Q_{-\mathbf{q}} \quad (6.3)$$

$$H_{ep}^{(U)} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G} \neq \mathbf{0}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{G})\mathbf{r}} v(\mathbf{q}, \mathbf{G}) Q_{-\mathbf{q}} \quad (6.4)$$

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left[P_{\mathbf{q}}^\dagger P_{\mathbf{q}} + \Omega(\mathbf{q})^2 Q_{\mathbf{q}}^\dagger Q_{\mathbf{q}} \right] = \hbar \sum_{\mathbf{q}} \Omega(\mathbf{q}) \left(b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (6.5)$$

$$H_{anh} = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{G}} K_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{(\mathbf{G})} Q_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}'} Q_{\mathbf{q}''} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' - \mathbf{G}) \quad (6.6)$$

Als elektronische Basis wählen wir erneut eine Eigen-Basis des elektronischen Teils H_{el} des Hamiltonoperators,

$$H_{el} |\mathbf{q}\lambda\rangle = E^{(el)}(\mathbf{q}, \lambda) |\mathbf{q}\lambda\rangle \quad (6.7)$$

Nota bene: Dies ist im allgemeinen nicht die Eigenbasis des freien Elektrons.

6.1.1 Transformation mit der MFGT

Mithilfe der MFGT (4.59) - (4.61) erhalten wir den transformierten Hamiltonoperator, wie bereits in (4.88) - (4.99) angegeben,

$$T_{MFG} : H = \sum_{\mathbf{q}, \lambda\lambda'} |\mathbf{q}\lambda\rangle \langle \mathbf{q}\lambda'| h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \quad (6.8)$$

mit

$$\begin{aligned} h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') &= h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda) \delta(\lambda - \lambda') + h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') \\ &\quad + h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \lambda\lambda') + h_{ph}^{(MFG)} \delta(\lambda - \lambda') + h_{anh}^{(MFG)} \delta(\lambda - \lambda') \end{aligned} \quad (6.9)$$

und

$$h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \lambda) = \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{m}} e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{m}} E^{(el)}(\mathbf{q}', \lambda) R_{\mathbf{m}}^{(ph)}(Q, P) \quad (6.10)$$

$$= \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{G}'} E^{(el)}(\mathbf{q}', \lambda) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{G}' - \sum_{\mathbf{q}''} \mathbf{q}'' b_{\mathbf{q}''}^\dagger b_{\mathbf{q}''}) \quad (6.11)$$

$$h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \lambda \lambda') = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}'} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} \langle \mathbf{0} \lambda |_W e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} | \mathbf{n} \lambda' \rangle_W Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)} \quad (6.12)$$

$$= \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}'')\mathbf{n}} \quad (6.13)$$

$$\times \langle \mathbf{q}'' \lambda | e^{i\mathbf{q}'\mathbf{r}} | \mathbf{q}''' \lambda' \rangle Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)}$$

$$h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \lambda \lambda') = \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} v(\mathbf{q}', \mathbf{G}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{n}} \langle \mathbf{0} \lambda |_W e^{i(\mathbf{q}'+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{n} \lambda' \rangle_W Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)} \quad (6.14)$$

$$= \frac{1}{(N+1)^3} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} v(\mathbf{q}', \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{q}'')\mathbf{n}} \quad (6.15)$$

$$\times \langle \mathbf{q}'' \lambda | e^{i(\mathbf{q}'+\mathbf{G})\mathbf{r}} | \mathbf{q}''' \lambda' \rangle Q_{-\mathbf{q}'} R_{\mathbf{n}}^{(ph)}$$

$$h_{ph}^{(MFG)} = H_{ph} \quad (6.16)$$

$$h_{anh}^{(MFG)} = H_{anh} \quad (6.17)$$

6.1.2 Transformation mit der LLPT

Mithilfe der LLPT (5.20) - (5.23) erhalten wir

$$T_{LLP} : H = \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda'} |\mathbf{q}\lambda\rangle \langle \mathbf{q}'\lambda'| h^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') \quad (6.18)$$

mit

$$h^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') = h_{el}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') + h_{ep}^{(LLP, N)} \delta(\lambda - \lambda') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \quad (6.19)$$

$$+ h_{ep}^{(LLP, U)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') + h_{ph}^{(LLP)} \delta(\lambda - \lambda') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + h_{anh}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda')$$

und

$$\begin{aligned}
h_{el}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') &= \langle \mathbf{q}\lambda | \left[\frac{1}{2m_e} \left(\mathbf{p} - \sum_{\mathbf{q}''} \hbar \mathbf{q}'' b_{\mathbf{q}''}^\dagger b_{\mathbf{q}''} \right)^2 + \sum_{\mathbf{m},s} V_s(\mathbf{r} - \mathbf{m} - \mathbf{d}_s) \right] | \mathbf{q}'\lambda' \rangle \\
&= \left\{ E^{(el)}(\mathbf{q}, \lambda) + \frac{1}{2m_e} \left(\sum_{\mathbf{q}''} \hbar \mathbf{q}'' b_{\mathbf{q}''}^\dagger b_{\mathbf{q}''} \right)^2 \right\} \delta(\lambda - \lambda') \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \quad (6.20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&+ \frac{\hbar}{m_e} \langle \mathbf{q}\lambda | \mathbf{p} | \mathbf{q}'\lambda' \rangle \sum_{\mathbf{q}''} \mathbf{q}'' b_{\mathbf{q}''}^\dagger b_{\mathbf{q}''} \\
h_{ep}^{(LLP, N)} &= \sum_{\mathbf{q}'} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) Q_{-\mathbf{q}'} \quad (\text{unabhängig von } \mathbf{q}) \quad (6.21)
\end{aligned}$$

$$h_{ep}^{(LLP, U)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') = \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} \langle \mathbf{q}\lambda | e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | \mathbf{q}'\lambda' \rangle \sum_{\mathbf{q}''} v(\mathbf{q}'', \mathbf{G}) Q_{-\mathbf{q}''} \quad (6.22)$$

$$h_{ph}^{(LLP)} = H_{ph} \quad (6.23)$$

$$\begin{aligned}
h_{anh}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}', \lambda\lambda') &= \sum_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{q}\lambda | e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} | \mathbf{q}'\lambda' \rangle \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3} K_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3}^{(\mathbf{G})} \\
&\quad \times Q_{\mathbf{q}_1} Q_{\mathbf{q}_2} Q_{\mathbf{q}_3} \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 - \mathbf{G}) \quad (6.24)
\end{aligned}$$

6.1.3 Kontrast zwischen MFGT und LLPT

Wir wollen nun im Detail die Unterschiede der respektiven fünf transformierten Anteile des Hamiltonoperators herausstellen. Wir betrachten also die beiden Sätze von Gleichungen (6.10)-(6.17) und (6.20)-(6.24) und stellen die folgenden Charakteristika fest:

- 1) Alle Terme, die mithilfe der MFGT erhalten wurden, sind diagonal bezüglich des Wellenvektor \mathbf{q} des elektronischen Unterraumes. D.h. der Hamiltonoperator (siehe (6.8)) enthält nur eine einzige Summe über \mathbf{q} . Dies ist nicht der Fall für die LLPT, wie man schon an dem rein elektronischen Term (siehe (6.20)) erkennt. Der Grund dafür liegt in der speziellen Bloch-Basis $\{|\mathbf{q}\lambda\rangle\}$ (siehe (6.7), die keine Eigen-Basis des rein elektronischen Impuls-Operators \mathbf{p} ist, wenn man ein elektronisches Potential diskreter Periodizität hat. Die $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Nichtdiagonalität des LLPT-transformierten Hamiltonoperators ist bei den Termen ersichtlich, welche die Umklapp-Prozesse beschreiben, sowohl im Elektron-Phonon-Hamiltonoperator (6.22) wie auch in dem anharmonischen Phonon-

Term (6.24). Dies würde ebenso der Fall sein für Anharmonizitäten höherer Ordnungen (quartische Terme etc.) wie auch für nicht-lineare Elektron-Phonon-Kopplungsterme. In all diesen Termen erzielt man mit der MFGT eine $\mathbf{q}\mathbf{q}$ -Diagonalisierung.

- 2) Was elektronische Band-Band-Kopplungen angeht ($\lambda \neq \lambda'$), enthält der MFGT-transformierte Hamiltonoperator solche in beiden Elektron-Phonon-Kopplungstermen, i.e. in (6.12), welche die Normal-Prozesse ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$) und in (6.14), welche die Umklapp-Prozesse ($\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$) beschreiben. Im Gegensatz dazu zeigt der entsprechende LLPT-Term (6.21) für die Normal-Prozesse (entspricht dem Term $\sum_{\mathbf{q}} g(\mathbf{q}) Q_{-\mathbf{q}}$ in Gleichung (5.17)) nicht nur keine Band-Band-Kopplung, sondern er ist auch vollständig unabhängig vom elektronischen Wellen-Vektor \mathbf{q} sowie vom elektronischen Band-Index λ . Dies führt letztendlich zu den Vereinfachungen in der ursprünglichen Arbeit von LEE, LOW und PINES [10], wo die Umklapp-Terme (6.22) nicht in Betrachtung gezogen wurden.

Dagegen finden wir in drei Termen des LLPT-transformierten Hamiltonoperators Band-Band-Kopplungsterme, nämlich im elektronischen Term (6.20), im Umklapp-Term (6.22) und im anharmonischen Phonon-Term (6.24).

- 3) Im Grenzfall verschwindender Elektron-Phonon-Kopplung führt der Vergleich der MFGT mit der LLPT zu der Aussage, dass die MFGT den Hamiltonoperator bezüglich des elektronischen Unterraumes vollständig diagonalisiert, während die LLPT dies wegen des periodischen Potentials nicht erreicht.

Der Grund für das Versagen der LLPT bezüglich der elektronischen $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung (vid. (6.20), (6.22) und (6.24)) liegt in der allgemeiner gewählten Form des elektronischen Teils des Hamiltonoperators (6.2) im Vergleich zu dem des Fröhlich-Hamiltonoperators (siehe (5.13)), den LEE, LOW und PINES in ihrer Originalarbeit verwendet haben. Aufgrund der Wahl der speziellen Blochbasis $\{|\mathbf{q}\lambda\rangle\}$ als Eigenbasis des elektronischen Teils des Hamiltonoperators (siehe (6.7)) kann der periodische Faktor $u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r})$, $u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r})$, der Bloch-Funktionen

$$|\mathbf{q}\lambda\rangle = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r}) \quad (6.25)$$

nicht nur durch einen Exponential-Faktor der Art $e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$ ausgedrückt werden. Mithilfe der in (4.74) eingeführten reziproken Gittervektoren \mathbf{G} können wir den Faktor $u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r})$ jedoch in eine Reihe entwickeln,

$$u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} A_{\mathbf{G}}^{(\mathbf{q}\lambda)} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (6.26)$$

Durch das periodische elektronische Potential werden die Koeffizienten $A_{\mathbf{G}}^{(\mathbf{q}\lambda)}$ fixiert; entfällt dieses periodische Potential, so reduziert sich die Reihe auf ein Glied und $|\mathbf{q}\lambda\rangle$ ist folglich Eigenfunktion des elektronischen Impulses \mathbf{p} . Beim Koeffizienten $A_{\mathbf{G}}^{(\mathbf{q}\lambda)}$ des verbleibenden Terms wird der reziproke Gittervektor \mathbf{G} durch den Bandindex λ charakterisiert (siehe dazu Gleichung (6.30)).

Der gruppentheoretische Hintergrund für den Verlust der Fähigkeit der LLPT zur $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung liegt in der Diskretheit der translatorischen Invarianz, i.e. der periodischen Form des originalen elektronischen Potentials, aufgrund dessen der elektronische Impuls \mathbf{p} nicht länger mit H_{el} vertauscht. Folglich ist der LLP-Vektor-Operator

$$\Pi = \mathbf{p} + \sum_{\mathbf{q}'} \hbar \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'} \quad (6.27)$$

keine invariante Größe mehr, $[\Pi, H] \neq 0$. Eine kurze Abhandlung der Invarianten verschiedener Elektron-Phonon-Systeme befindet sich in Anhang B.

6.1.4 Resumée

Betrachtet man realistischere elektronische Hamiltonoperatoren H_{el} als den des Fröhlich-Hamiltonoperators, also etwa solche, die eine auch im elektronischen Unterraum diskrete translatorische Invarianz beinhalten, so haben wir gezeigt, dass die LLPT nicht mehr in der Lage ist, eine elektronische $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung zu erwirken, wogegen die MFGT dies immer noch gewährleistet.

6.2 Speziellerer Hamiltonoperator: Konstantes elektronisches Potential (CP)

In einem ersten Schritt vereinfachen wir den allgemeinen Hamiltonoperator (6.1), indem wir unsere Betrachtungen auf ein konstantes elektronisches Potential reduzieren, welches wir ohne Einschränkung der Allgemeinheit gleich Null setzen. Der rein elektronische Unter-Hamiltonoperator besteht dann nur noch aus der kinetischen Energie,

$$H_{el} \equiv H_{el}^{(CP)} \equiv T_{el} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \quad (6.28)$$

Damit erhalten wir

$$H \equiv H^{(CP)} = T_{el} + H_{ep} + H_{ph} + H_{anh} \quad (6.29)$$

Im Vergleich zum Fröhlich-Hamiltonoperator enthält (6.29) Umklapp-Terme in H_{ep} , phononische Anharmonizitäten und Dispersion in der phononischen Frequenz in H_{ph} . Die rein elektronische Eigenbasis ist dann die Basis der ebenen Wellen. Da \mathbf{q} diskret und auf die erste Brillouinzone beschränkt ist, muss λ alle reziproken Gittervektoren \mathbf{G} einbeziehen. Daher müssen wir für die Bandindizes eine vektorielle Notation wählen. Die Eigen-Basis lautet dann

$$|\mathbf{q}\lambda\rangle = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r}) \quad (6.30)$$

$$u_{\mathbf{q}\lambda}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = e^{i\lambda\mathbf{r}} \quad (\text{i.e. } \lambda = \mathbf{G}) \quad (6.31)$$

mit

$$\lambda = (\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z), \quad \lambda_j = 2\pi \frac{\nu_j}{a}, \quad \nu_j = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty \quad (6.32)$$

Als Eigenbasis von $H_{el} = T_{el}$ haben wir also die Bloch-Basis

$$|\mathbf{q}\boldsymbol{\lambda}\rangle = \frac{1}{(N+1)^{3/2}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} e^{i\boldsymbol{\lambda}\mathbf{r}} \quad (6.33)$$

6.2.1 Transformation mit der MFGT

Die transformierte Form des Hamiltonoperators (6.29) mithilfe der MFGT ergibt sich zu

$$T_{MFG} : H = \sum_{\mathbf{q}\boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}'} |\mathbf{q}\boldsymbol{\lambda}\rangle \langle \mathbf{q}\boldsymbol{\lambda}'| h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') \quad (6.34)$$

wobei

$$\begin{aligned} h^{(MFG)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') &= h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}) \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') + h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') \\ &\quad + h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') + h_{ph}^{(MFG)} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') + h_{anh}^{(MFG)} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') \end{aligned} \quad (6.35)$$

mit (siehe entsprechend (4.90), (6.13) oder (6.15))

$$h_{el}^{(MFG)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}) = \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{G}'} (\mathbf{q}' + \boldsymbol{\lambda})^2 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{G}' - \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}) \quad (6.36)$$

$$h_{ep}^{(MFG, N)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') = \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{G}'}^{n.n.} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) Q_{-\mathbf{q}'} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda}' - \boldsymbol{\lambda} - \mathbf{G}') \quad (6.37)$$

$$h_{ep}^{(MFG, U)}(\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') = \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{G}' \neq \mathbf{0}} \sum_{\mathbf{G}}^{n.n.} v(\mathbf{q}', \mathbf{G}) Q_{-\mathbf{q}'} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda}' - \boldsymbol{\lambda} + \mathbf{G} - \mathbf{G}') \quad (6.38)$$

$$h_{ph}^{(MFG)} = H_{ph} \quad (6.39)$$

$$h_{anh}^{(MFG)} = H_{anh} \quad (6.40)$$

Der reziproke Gittervektor \mathbf{G}' , der in den Summationen in (6.37,6.38) vorkommt, ist auf die nächsten Nachbar-Brillouin-Zonen und auf $\mathbf{G}' = \mathbf{0}$ beschränkt.

6.2.2 Transformation mit der LLPT

Die transformierte Form des Hamiltonoperators (6.29) mithilfe der LLPT ergibt sich zu

$$T_{LLP} : H = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}'} |\mathbf{q}\boldsymbol{\lambda}\rangle \langle \mathbf{q}\boldsymbol{\lambda}'| h^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') \quad (6.41)$$

wobei gilt:

$$\begin{aligned} h^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') &= h_{el}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') + h_{ep}^{(LLP, N)} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') \\ &\quad + h_{ep}^{(LLP, U)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') + h_{ph}^{(LLP)} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}') \\ &\quad + h_{anh}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') \end{aligned} \quad (6.42)$$

mit

$$h_{el}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') = \frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\mathbf{q} + \boldsymbol{\lambda} - \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'} \right)^2 \quad (6.43)$$

$$h_{ep}^{(LLP, N)} = \sum_{\mathbf{q}'} v(\mathbf{q}', \mathbf{G} = \mathbf{0}) Q_{-\mathbf{q}'} \quad (6.44)$$

$$h_{ep}^{(LLP, U)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') = \sum_{\mathbf{q}'} \sum_{\mathbf{G} \neq \mathbf{0}} v(\mathbf{q}', \mathbf{G}) Q_{-\mathbf{q}'} \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}' - \mathbf{G}) \quad (6.45)$$

$$h_{ph}^{(LLP)} = H_{ph} \quad (6.46)$$

$$\begin{aligned} h_{anh}^{(LLP)}(\mathbf{q}\mathbf{q}, \boldsymbol{\lambda}\boldsymbol{\lambda}') &= \sum_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3} \sum_{\mathbf{G}} K_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3}^{(\mathbf{G})} Q_{\mathbf{q}_1} Q_{\mathbf{q}_2} Q_{\mathbf{q}_3} \\ &\quad \times \delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 + \mathbf{q}_3 - \mathbf{G}) \cdot \delta(\boldsymbol{\lambda} - \boldsymbol{\lambda}' - \mathbf{G}) \end{aligned} \quad (6.47)$$

6.2.3 Vergleich der MFGT mit der LLPT

Wendet man die MFGT und die LLPT auf den vereinfachten Hamiltonoperator (6.29) an, so stellen wir fest, dass beide transformierte Hamiltonoperatoren (6.34, 6.41) nun elektronische $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalität besitzen, jedoch immer noch nicht-diagonal bezüglich des elektronischen Band-Index-Vektors $\boldsymbol{\lambda}$ sind. Im übrigen sind die Ausdrücke bei beiden Transformationen von vergleichbarer Komplexität. Bei der MFGT sind in den Elektron-Phonon Termen (6.37) und (6.38) Band-Band-Kopplungsterme enthalten. Bei der LLPT sind im Elektron-Phonon-Umklapp-Term (6.45) und im anharmonischen Phononen-Term (6.47) Band-Band-Kopplungsterme enthalten. Ergänzend stel-

len wir die Besonderheit fest, dass der MFG-Elektron-Phonon-Normal-Term (6.37) nur Band-Band-Kopplung zwischen nächst benachbarten Brillouin-Zonen beinhaltet.

6.3 Der Fröhlich Hamiltonoperator

In einem weiteren Schritt wollen wir nun alle Umklapp-Prozesse sowie die phononischen Anharmonizitäten im Hamiltonoperator (6.29) vernachlässigen und Einstein-Oszillatoren, also ein Verschwinden der Dispersion für die phononischen Frequenzen ($\Omega(\mathbf{q}) = \Omega_l$) fordern. Damit erhalten wir schließlich den Fröhlich-Hamiltonoperator (5.11),

$$H \equiv H^{(F)} = T_{el} + H_{ep}^{(F)} + H_{ph}^{(F)} \quad (6.48)$$

Wir stellen fest, dass der Fröhlich-Hamiltonoperator in seiner LLP-transformierten Gestalt (6.43,6.44,6.46) vollständig diagonal im elektronischen Unterraum ist. Dagegen beinhaltet der MFG-transformierte Ausdruck weiterhin Band-Band-Kopplungen im Elektron-Phonon-Kopplungsterm (6.37). Bezüglich des elektronischen Wellenvektors \mathbf{q} ist der MFG-transformierte Fröhlich-Hamiltonoperator (6.36,6.37,6.39) natürlich diagonal. Daher ist die LLPT die ideale Transformation, den Fröhlich-Hamiltonoperator in eleganter Weise zu behandeln. Mit zunehmender Verallgemeinerung der betrachteten Systeme, wie in den vorangegangenen Abschnitten dargestellt, steigt jedoch der Erfolg der MFGT, während die LLPT schließlich für Systeme mit diskreter translatorischer Invarianz ihre Fähigkeit zur $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung vollständig einbüßt.

Der Vollständigkeit halber wollen wir erwähnen, dass, wenn wir Einstein-Oszillatoren mit fester Frequenz $\Omega(\mathbf{q}) = \Omega_l$ betrachten, das Potential $v(\mathbf{q}, \mathbf{G})$ des Elektron-Phonon-Kopplungsterms (siehe (4.81)) und das Potential $V_{\mathbf{q}}$ oder $g(\mathbf{q})$ des Fröhlich-Hamiltonoperators (siehe (5.15)) wie folgt verknüpft sind:

$$v(\mathbf{q}, \mathbf{G}) = g(\mathbf{q} + \mathbf{G}) \quad (6.49)$$

$$= \sqrt{\frac{2\Omega_l}{\hbar}} V_{(\mathbf{q}+\mathbf{G})} \quad (6.50)$$

6.4 Viel-Teilchen-Aspekte

In Viel-Teilchen-Systemen (i.e. in Systemen mit mehr als einem Elektron) erhöht sich die dynamische Komplexität beträchtlich, und die vorteilhaften Eigenschaften der MFGT und der LLPT stehen nicht mehr vollständig zu Gebote. Nichtsdestotrotz ist es von großem Interesse, die Erscheinungsformen der beiden Transformationen in Viel-Teilchen-Problemen zu untersuchen. Es zeigt sich dabei leider, dass, wenn man die Ein-Teilchen-Operatoren (5.23) (LLPT) und (4.48) (MFGT) einer zweiten Quantisierung unterwirft, sie nicht mehr unitär sind, wenn mehr als ein Teilchen zugelassen ist. Dies erkennt man leicht aus den Ein-Teilchen-Operatoren im Bild der zweiten Quantisierung,

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \sum_{\lambda \lambda'} c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}'\lambda'} \langle \mathbf{m}\lambda | U_{LLP} | \mathbf{m}'\lambda' \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \sum_{\lambda \lambda'} c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}'\lambda'} \langle \mathbf{m}\lambda | \exp \left[-i \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{r}\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \right] | \mathbf{m}'\lambda' \rangle \end{aligned} \quad (6.51)$$

und

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \sum_{\lambda \lambda'} c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}'\lambda'} \langle \mathbf{m}\lambda | U_{MFG} | \mathbf{m}'\lambda' \rangle \\ &= \sum_{\mathbf{m}, \lambda, \mathbf{q}} c_{\mathbf{m}, \lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}\lambda} \exp \left[-i \mathbf{m}\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \right] \end{aligned} \quad (6.52)$$

$$= \sum_{\mathbf{m}, \lambda, \mathbf{q}} \exp \left[-i \mathbf{m}\mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{m}, \lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}\lambda} \right] \quad (6.53)$$

wobei $c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger$ und $c_{\mathbf{m}\lambda}$ die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Elektronen am Platz \mathbf{m} und im Band λ sind. Damit sind beide Operatoren nicht mehr als unitäre

Transformationsoperatoren zu gebrauchen. Wir können jedoch folgenden Operator einführen,

$$U_{mfg} = \exp \left[-i \sum_{\mathbf{m}\lambda, \mathbf{q}} \mathbf{m}\mathbf{q} c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}\lambda} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \right] \quad (6.54)$$

welcher durch die exponentielle Form des MFG-Operators (4.48) suggeriert wird. Für Ein-Teilchen-Systeme ist dieser Operator identisch mit dem MFG-Operator (4.48), $U_{MFG} \equiv U_{mfg}$. Dieser Operator ist auch dann ein unitärer Operator, wenn wir Teilchenzahlen betrachten, die von Eins verschieden sind,

$$U_{mfg}^\dagger U_{mfg} = 1, \quad \text{für beliebiges } \sum_{\mathbf{m}\lambda} c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}\lambda} \quad (6.55)$$

Daher können wir den Operator (6.54) als vernünftige Verallgemeinerung des MFG-Operators betrachten, wenn wir Viel-Teilchen-Systeme behandeln wollen.

Ein ähnlicher Prozess kann für die LLPT durchgeführt werden. Wir realisieren dies, indem wir den Operator der zweiten Quantisierung (6.51) in die suggerierte unitäre Form

$$U_{llp} = \exp \left[-i \sum_{\mathbf{m}\mathbf{m}'} \sum_{\lambda\lambda'} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathbf{m}\lambda |_{\mathbf{w}} \mathbf{r} | \mathbf{m}'\lambda' \rangle_{\mathbf{w}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{m}\lambda}^\dagger c_{\mathbf{m}'\lambda'} \right] \quad (6.56)$$

bringen. Ausdruck (6.56) ist ein unitärer Operator, unabhängig von der gewählten Teilchenzahl. Für den Ein-Teilchen-Fall ist U_{llp} identisch mit U_{LLP} (vergleiche dazu (6.51)), $U_{LLP} \equiv U_{llp}$.

Beide Transformationen führen also zu exponentiellen Formulierungen, die auch in Viel-Teilchen-Systemen ihre Unitarität nicht einbüßen, und welche im Ein-Teilchen-Fall identisch sind mit dem jeweiligen Original-Operator U_{LLP} oder U_{MFG} . Der Vorteil der MFGT-Variante U_{mfg} im Vergleich zu dem LLP-Derivat U_{llp} liegt in der diagonalen Gestalt des Exponenten (siehe (6.54) im Vergleich zu (6.56)).

6.5 Zusammenfassung und Perspektiven dieses Kapitels

In diesem Kapitel haben wir die Vor- und Nachteile zweier unitärer Transformationen herausgestellt, die bei der Behandlung gekoppelter Elektron-Phonon-Systeme in ihrer Wirkung vergleichbar sind. Die Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT) [10] wurde im Lauf der Jahre von verschiedenen Autoren verwendet (siehe zum Beispiel [63], [64], [65]). Allerdings waren Anwendungen der LLPT bisher stets auf das originale Fröhlich-Modell beschränkt, und die Anstrengungen späterer Arbeiten waren weitgehend auf eine verbesserte Behandlung des reduzierten Hamiltonoperators im phononischen Untersystem ausgerichtet. Speziell wurden Versuche unternommen, die sogenannte „zweite“ LLPT, die eine Verschiebungstransformation im phononischen Unterraum darstellt, zu verbessern. Der Fröhlich-Hamiltonoperator ist ein wichtiger, archetypischer Modell-Hamiltonoperator, der allerdings Umklapp-Prozesse, phononische Anharmonizitäten sowie gitterperiodische elektronische Potentiale nicht miteinbezieht. Die erfolgreiche Behandlung realistischerer, aber auch komplexerer, Systeme ist wünschenswert, kann jedoch nicht mithilfe der LLPT erreicht werden, da letzterer in derartigen Systemen keine $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung gelingt. Die diagonalisierende Eigenschaft der LLPT für den Fröhlich-Hamiltonoperator hängt entscheidend von drei Eigenschaften des letzteren ab, die ihn von einem realistischeren Hamiltonoperator unterscheiden: erstens von dem Fehlen eines elektronischen Potentials, welches periodisch strukturiert ist, zweitens davon, dass die Elektron-Phonon-Wechselwirkung linear in den Phononen-Koordinaten ist, und drittens von der bilinearen Form des phononischen Potentials. Wird nur eine von diesen Bedingungen verletzt, so verschwindet die Fähigkeit der LLPT zur $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung. Diese Nachteile treten nicht auf bei einer Behandlung der entsprechenden Systeme mithilfe der verallgemeinerten Fulton-Gouterman-Transformation (MFGT).

Wir haben die beiden Transformationen anhand von drei verschiedenen Modell-

Systemen verglichen:

i) Der allgemeine archetypische Hamiltonoperator (6.1), welcher außer dem Fröhlich-Hamiltonoperator auch noch Umklapp-Prozesse, Anharmonizitäten und ein periodisches elektronisches Potential beinhaltet. Die LLPT erzielt hierbei keinerlei Diagonalisierung und damit auch keine Vereinfachung gegenüber dem Ausgangsproblem. Die MFGT erreicht eine diagonale Gestalt des transformierten Hamiltonoperators bezüglich des elektronischen Wellen-Vektors \mathbf{q} . Es verbleibt nur noch eine nicht-diagonale Gestalt bezüglich der elektronischen Band-Indizes λ . Aber, wie in Abschnitt 4.6 erwähnt, es kann diese Nichtdiagonalität häufig in störungstheoretischer Weise behandelt werden. Für eine ausführliche Betrachtung der einzelnen Komponenten der transformierten Hamiltonoperatoren verweisen wir auf die Zusammenfassung in Abschnitt 6.1.3.

ii) Der vereinfachte Hamiltonoperator (6.29) mit konstantem elektronischem Potential. In diesem Fall führen beide Transformationen zu einer diagonalen Form des Hamiltonoperators bezüglich der elektronischen Wellen-Vektoren \mathbf{q} , und es verbleibt eine Kopplung verschiedener elektronischer Bänder. Die entsprechenden transformierten Hamiltonoperatoren sind dann von ähnlicher Komplexität.

iii) Der Fröhlich-Hamiltonoperator, zu dem man gelangt, indem man auf Umklapp-Prozesse und phononische Anharmonizitäten verzichtet. Wie bereits erwähnt, ist die LLPT das ideale Mittel, um diesen Hamiltonoperator elektronisch zu diagonalisieren, während die MFGT auch in diesem einfachen System zu Ausdrücken mit Band-Band-Kopplung führt, jedoch eine $\mathbf{q}\mathbf{q}'$ -Diagonalisierung bewirkt.

Zusammenfassend läßt sich also festhalten, dass die LLPT vorteilhaft ist, um den Fröhlich-Hamiltonoperator zu behandeln, jedoch nicht mehr in der Lage ist, Systeme mit gitterperiodischem elektronischem Potential elektronisch zu diagonalisieren. Die MFGT dagegen ist in all diesen Systemen erfolgreich einsetzbar.

Eine letzte Perspektive ist der Einsatz der beiden Transformationen in Viel-Teilchen-Systemen. Wie wir in Abschnitt 6.4 gezeigt haben, sind die beiden Ein-Teilchen-Transformationsoperatoren in zweiter Quantisierung für Teilchenzahlen größer Eins

nicht mehr unitär. Wir konnten jedoch leicht veränderte Operatoren angeben, die die Eigenschaft der Unitarität bei beliebigen Teilchenzahlen beibehalten und die im Ein-Teilchen-Fall identisch sind mit dem jeweiligen Original-Operator U_{LLP} oder U_{MFG} . Dabei zeigt sich, dass durch die diagonale Gestalt des Exponenten die von der MFGT suggerierte Form (6.54) der durch die LLPT suggerierte Form (6.56) überlegen ist. Dies kann als weiterer Vorteil der MFGT gegenüber der LLPT gewertet werden.

Kapitel 7

Erfassung der antagonistischen Tendenzen in der Elektron-Pho- non-Dynamik durch Produkttrans- formationen im FG-Bild

7.1 Einleitung

Weiterbehandlung mittels unitärer Transformationen

Durch die Anwendung der MFGT (bzw. bei einfacheren Modell-Systemen die Anwendung der FGT oder GFGT) auf ein gekoppeltes Elektron-Phonon-System konnte dieses auf ein System von phononischen Gleichungen reduziert werden, welche allerdings im Mehr-Band-Fall durch den elektronischen Band-Index λ gekoppelt sind. Es stellt sich nun die Frage, ob man auch für das **phononische Restproblem** selbst geeignete unitäre Transformationen finden kann, die zu einer näherungsweisen Diagonalisierung führen. Eine solche angenäherte Diagonalität ist gleichbedeutend damit, durch unitäre Transformationen aus einer originalen vollständigen Orthonormalbasis (VONS) eine angenäherte Eigenbasis des betrachteten Hamiltonoperators zu generie-

ren. Der Vorteil der Verwendung unitärer Transformationen besteht darin, dass man mit einem einzigen fixierten unitären Operator ein (geändertes) VONS erzeugt, das bei günstig gewählter Form des Operators bzw. bei optimierten Parametern simultan alle Eigenfunktionen approximiert. Diese Konzeption ist natürlich viel effizienter als die Betrachtung separater Versuchs-Ansätze für jeden einzelnen Eigenzustand und ist insbesondere für die Behandlung dynamischer Probleme interessant.

Wahl des Systems

In früheren Arbeiten [50, 51] wurde gezeigt, dass die obige Konzeption der Generierung einer Eigenbasis mittels unitärer Operatoren an einem archetypischen Elektron-Phonon-System, dem sogenannten Dimer-Problem, vollständig durchgeführt werden kann. Dabei wurde die Effizienz dieses Verfahrens durch den Vergleich mit einer numerischen Diagonalisierung demonstriert. Wir wählen ebenfalls das Dimer-Problem als Modell-System. Wir vermuten jedoch aufgrund der Universalität der im nächsten Abschnitt behandelten antagonistischen Tendenzen, dass sich das beschriebene Konzept in leicht modifizierter Form ebenso auf ausgedehnte Systeme übertragen lässt.

Umsetzung der antagonistischen Tendenzen

Durch die einfache Gestalt der phononischen FG-Gleichungen für das Dimer-Modell

$$\Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) \quad \underbrace{+DQ}_{\text{lokalisierend}} \quad \underbrace{-pTR^{(ph)}}_{\text{delokalisierend}} \right] |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle = E_n^{(p)} |\phi_n^{(p)}(Q)\rangle \quad (7.1)$$

sind die beiden antagonistischen Tendenzen (Lokalisierung und Delokalisierung, siehe auch Abschnitt 2.4), welche in jedem Elektron-Phonon-System zu finden sind, gut zu erkennen. Die einfachste Möglichkeit, diese beiden antagonistischen Tendenzen zu erfassen, besteht darin, jeder Tendenz einen eigenen unitären Operator zuzuordnen, der jeweils möglichst einfach gewählt sein soll. Wir werden also das Phononen-

Restproblem mithilfe eines Produkts aus zwei unitären Transformationen untersuchen. Die Produkt-Transformation wird dann auf das System der ungestörten Oszillator-Zustände angewendet und liefert so ein vollständiges Orthonormalsystem von Test-Wellenfunktionen. Diese Versuchsfunktionen sind keine exakten Eigenfunktionen, sie können jedoch durch eine globale Wahl der Parameter der beiden unitären Operatoren optimiert werden. In dem von uns gewählten Beispiel, dem Dimer-Modell, ist jede der beiden gewählten unitären Transformationen in der einfachsten (nicht-trivialen) Weise angesetzt und enthält jeweils nur einen einzigen Parameter. Daher können, wie wir zeigen werden, mithilfe dieses Konzepts die unendlich vielen Eigenfunktionen durch die Variation von nur zwei freien Parametern angenähert werden.

Erreichte Erfolge und Rechenziel

1. In der bisherigen Literatur wurde einerseits ein Produkt aus einer Verschiebungs- und einer reflektiven Transformation [51], [68] und andererseits ein Produkt aus einer Verschiebungs- und einer Squeezing-Transformation [44], [60], [74] untersucht.
2. Es wurde gezeigt [50], dass diese Transformation im Grenzfall kleiner Kopplung ($D \ll 1$) für beliebige Werte des Transfer Parameters T das im störungstheoretischen Sinne analytisch richtige Verhalten wiedergibt, und zwar für alle Eigenzustände.
3. Im entgegengesetzt extremen Grenzfall ($T \ll 1$, D beliebig) involviert die Berechnung des störungstheoretischen Verhaltens ein schwieriges Summationsproblem und wurde bisher nur für den Grundzustand angegeben [50]. Für diesen konnte immerhin gezeigt werden, dass die oben erstgenannte Produkttransformation das richtige störungstheoretische Verhalten reproduziert. Die oben zweitgenannte Produkttransformation versagt in diesem Grenzfall.
4. Um auch für die angeregten Zustände die Option der Überprüfung der erstge-

nannten Produkttransformation für den Grenzfall $T \ll 1$ zu gewinnen, präsentieren wir hier eine alternative Methodik zu der in [50] benützten. Diese Methodik werden wir weiter unten darlegen. Sie erlaubt eine Berechnung des analytisch korrekten störungstheoretischen Verhaltens im Grenzfall $T \ll 1$.

7.2 Die Erzeugung von Versuchs-Wellenfunktionen mittels unitärer Transformationen

Im folgenden befassen wir uns mit der Behandlung und Vereinfachung des rein phononischen Problems, ausgehend vom in den FG-Gleichungen

$$H_{FG}^{(p)} \left| \phi_n^{(p)}(Q) \right\rangle = E_n^{(p)} \left| \phi_n^{(p)}(Q) \right\rangle \quad (7.2)$$

auftretenden FG-Hamiltonoperator

$$H_{FG}^{(p)} = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) + DQ - pTR^{(ph)} \right] \quad (7.3)$$

$$= \Omega \left[b^\dagger b + \frac{D}{\sqrt{2}} (b + b^\dagger) - pTR^{(ph)} \right] \quad (7.4)$$

für den wir geeignete Eigenfunktionen finden wollen. Unsere Methode, zu diesen Eigenfunktionen zu gelangen, gründet sich (siehe oben) auf die Verwendung von unitären Transformationen. Damit versuchen wir, möglichst gute Näherungsfunktionen zu finden. Diese Näherungsfunktionen lassen sich in der Form

$$\left| \phi_n^{(p)} \right\rangle = U^{(p)}(Q, P) \left| \phi_n^{(0)} \right\rangle \quad (7.5)$$

schreiben, wobei

$$U^{(p)}(Q, P) = \exp \left[S^{(p)}(Q, P) \right] \quad , \quad \left(S^{(p)}(Q, P) \right)^\dagger = -S^{(p)}(Q, P) \quad (7.6)$$

ein rein phononischer, unitärer Operator in exponentieller Darstellung ist. $|\phi_n^{(0)}\rangle$ sind die Eigenfunktionen des ungestörten Oszillators. Die Funktionen (7.5) stellen ein vollständiges Orthonormalsystem dar.

Obwohl wir unsere Berechnungen im phononischen Unterraum durchführen, ist es lehrreich, die entsprechende Versuchs-Wellenfunktion im Originalbild zu betrachten. Dazu müssen wir die inverse FGT (2.29) verwenden. Damit erhalten wir die Versuchs-Wellenfunktion im vollständigen Elektron-Phonon-Raum des Originalbildes als (wir erinnern an $(R^{(ph)})^\dagger = (R^{(ph)})^{-1} = R^{(ph)}$)

$$\begin{aligned} |\psi_n^{(p)}\rangle &= \exp \left[S^{(p)}(Q, P) c_l^\dagger c_l + R^{(ph)} S^{(p)}(Q, P) R^{(ph)} c_r^\dagger c_r \right] \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|l\rangle + p |r\rangle R^{(ph)} \right] |\phi_n^{(0)}(Q)\rangle \end{aligned} \quad (7.7)$$

wobei $c_r^\dagger, c_r, c_l^\dagger, c_l$ als Fermi-Operatoren verstanden werden, der Art, dass unsere projektive Formulierung zu der Identifizierung $|l\rangle \langle l| = c_l^\dagger c_l$, $|r\rangle \langle r| = c_r^\dagger c_r$ führt. Zur Erfassung der beiden oben genannten antagonistischen Tendenzen verwenden wir im folgenden eine Verschiebungs-Transformation, um den Delokalisierungseffekt und eine Reflexions-Transformation, um die Lokalisierung zu simulieren. Beide Tendenzen verbinden wir dann durch die Bildung einer Produkt-Transformation. Als Alternative kann die Reflexions-Transformation durch eine Squeezing-Transformation ersetzt werden (siehe Abschnitt 7.7).

7.3 Die Verschiebungs-Transformation T_d

Wir betrachten nun eine unitäre Verschiebungs-Transformation $T_d : A = U_d^\dagger A U_d$ (der Index d steht für *displacive*), deren Transformationsoperator

$$U_d(\delta) = \exp[S_d(\delta)] = \exp[i\delta P] = \exp \left[\frac{\delta}{\sqrt{2}} (b - b^\dagger) \right] \quad (7.8)$$

lautet. Die Haupteigenschaften dieser Transformation sind durch

$$U_d(\delta) |f(Q)\rangle = |f(Q + \delta)\rangle \quad (7.9)$$

$$T_d : Q = Q - \delta \quad (7.10)$$

$$T_d : P = P \quad (7.11)$$

$$T_d : R^{(ph)} = R^{(ph)} \exp[2i\delta P] = \exp[-2i\delta P] R^{(ph)} \quad (7.12)$$

gegeben. Verschiebungs-Transformationen sind wohlbekannt und wurden häufig verwendet. Mithilfe der Verschiebungs-Transformation nimmt der FG-Hamiltonoperator (7.3) die Form

$$\begin{aligned} T_d : H_{FG}^{(p)} &= \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) - (\delta - D) Q - pT \exp[-2i\delta P] R^{(ph)} + \frac{1}{2} \delta^2 - \delta D \right] \\ &= \Omega \left[b^\dagger b - \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta - D) (b + b^\dagger) - pT \exp[\sqrt{2}\delta(-b + b^\dagger)] R^{(ph)} + \frac{1}{2} \delta^2 - \delta D \right] \end{aligned} \quad (7.13)$$

an. Unter Verwendung der Baker-Hausdorff-Formel

$$e^{\sqrt{2}\delta(-b+b^\dagger)} = e^{-\delta^2} e^{\sqrt{2}\delta b^\dagger} e^{-\sqrt{2}\delta b} \quad (7.14)$$

finden wir

$$\begin{aligned} T_d : H_{FG}^{(p)} &= \Omega \left[b^\dagger b - \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta - D) (b + b^\dagger) + \frac{1}{2} \delta^2 \right. \\ &\quad \left. - \delta D - p\hat{T} \exp[\sqrt{2}\delta b^\dagger] \exp[-\sqrt{2}\delta b] R^{(ph)} \right] \end{aligned} \quad (7.15)$$

Hierbei haben wir den mit einem Debye-Waller-Faktor gewichteten Transfer-Parameter

$$\hat{T} = T \exp[-\delta^2] \quad (7.16)$$

eingeführt. Die Verschiebungs-Transformation, welche in diesem Abschnitt verwendet wurde, ist gleichwertig mit der Verwendung einer Lang-Firsov-Transformation im

Original-Elektron-Phonon-Raum. Deren funktionale Gestalt erhält man, wenn man in dem Exponentialausdruck in (7.7) den Exponenten der phononischen Transformation (7.8) einsetzt,

$$\exp \left[S^{(p)}(Q, P) c_l^\dagger c_l + R^{(ph)} S^{(p)}(Q, P) R^{(ph)} c_r^\dagger c_r \right] = \exp \left[i\delta P (c_l^\dagger c_l - c_r^\dagger c_r) \right] \quad (7.17)$$

Dabei kann der Transformationsparameter δ von der Parität p abhängen. Der Operator (7.17) kann als Lang-Firsov-Operator identifiziert werden [73].

7.4 Transformation T_r mit reflektiven Elementen

Es können Operatoren unterschiedlicher Komplexität gefunden werden, welche in ihrem Exponenten einen Reflexions- oder Spiegeloperator involvieren. Solche Operatoren wurden von WAGNER eingeführt und diskutiert [50]. Die einfachste für unsere Zwecke brauchbare Form eines solchen Operators lautet

$$U_r(\beta) = \exp[\beta Q R^{(ph)}] \quad (7.18)$$

Die Transformation der Fundamentalgrößen ist gegeben durch

$$U_r(\beta) |f(Q)\rangle = \cos[\beta Q] |f(Q)\rangle + \sin[\beta Q] |f(-Q)\rangle \quad (7.19)$$

$$T_r : Q = \cos[2\beta Q] Q + \sin[2\beta Q] Q R^{(ph)} \quad (7.20)$$

$$T_r : P = \cos[2\beta Q] P + \sin[2\beta Q] P R^{(ph)} \quad (7.21)$$

$$+ i\beta \sin[2\beta Q] - i\beta \cos[2\beta Q] R^{(ph)}$$

$$T_r : (P^2 + Q^2) = (P^2 + Q^2 - 1) + \beta^2 - 2i\beta P R^{(ph)} \quad (7.22)$$

$$T_r : R^{(ph)} = \cos[2\beta Q] R^{(ph)} - \sin[2\beta Q] \quad (7.23)$$

Der transformierte FG-Hamiltonoperator (7.3) lautet dann

$$T_r : H_{FG}^{(p)} = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) + \frac{1}{2} \beta^2 - i\beta P R^{(ph)} + D \cos(2\beta Q) \cdot Q + pT \sin(2\beta Q) \right. \\ \left. + (D \sin(2\beta Q) \cdot Q - pT \cos(2\beta Q)) R^{(ph)} \right] \quad (7.24)$$

Den äquivalenten, vollständigen Elektron-Phonon-Operator zu dieser Transformation findet man erneut anhand des Exponentialterms in (7.7), mit $S^{(p)}(Q, P) = \beta Q R^{(ph)}$,

$$\exp \left[S^{(p)}(Q, P) c_l^\dagger c_l + R^{(ph)} S^{(p)}(Q, P) R^{(ph)} c_r^\dagger c_r \right] = \exp \left[\beta Q (c_l^\dagger c_l - c_r^\dagger c_r) R^{(ph)} \right] \quad (7.25)$$

Der Transformationsparameter β kann dabei noch von der Parität $p (= \pm 1)$ abhängen.

7.5 Die Produkt-Transformation $T_d : T_r$:

Analytisches Verhalten der Transformationsparameter

Für das Dimer-Modell wurde schon in früheren Arbeiten die Produkt-Transformation, bestehend aus Verschiebungs- (Gleichung (7.8)) und reflektiver Transformation (Gleichung (7.18)) untersucht (siehe WAGNER [50], SONNEK et al [51] und HERFORT [68]). Der transformierte Hamiltonoperator lautet

$$\tilde{H}_{FG}^{(p)} = T_d : (T_r : H_{FG}^{(p)}) = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + (Q - \delta)^2 - 1) + \frac{1}{2} \beta^2 - i\beta P R^{(ph)} e^{2i\delta P} \right. \\ \left. + D \cos(2\beta(Q - \delta)) \cdot (Q - \delta) + pT \sin(2\beta(Q - \delta)) \right. \\ \left. + (D \sin(2\beta(Q - \delta)) \cdot (Q - \delta) - pT \cos(2\beta(Q - \delta))) R^{(ph)} e^{2i\delta P} \right] \quad (7.26)$$

Dabei wurden die beiden Transformationsparameter δ und β durch Minimalisierung der Grundzustandsenergie festgelegt. Es wurde gezeigt, dass die ungestörten

Oszillator-Eigenfunktionen $\{|\phi_n^{(0)}\rangle\}$ im Grenzfall $D \ll 1$ (T beliebig) bis auf Korrekturen der Ordnung D^2 die analytisch korrekte Form der Eigenfunktionen des transformierten Operators $\tilde{H}_{FG}^{(p)}$ darstellen, d.h. der Produktoperator $U^{(p)} = U_d^{(p)} U_r^{(p)}$ (siehe Gleichung (7.5)) generiert bis inklusive $O(D)$ die analytisch korrekten Eigenfunktionen. Dies wollen wir in Abschnitt 7.5.1 verifizieren.

7.5.1 Kleine Kopplung ($D \ll 1$). Beliebiger Transfer.

Fröhlich-Diagonalisierung

Aus Gleichung (7.3) kann geschlossen werden, dass für kleine Kopplungs-Parameter D die Transformations-Parameter β und δ ebenfalls klein sein und dieselbe Größenordnung wie D haben müssen (denn für $D = 0$ ist $H_{FG}^{(p)}$ in der Oszillatorbasis bereits diagonal, wie man aus Gleichung (7.3) erkennen kann). Daher können wir uns im Grenzfall kleiner Kopplung, i.e. $D \ll 1$, bei der Behandlung des Hamiltonoperators (7.26) auf eine Entwicklung bis zur zweiten Ordnung in D, β, δ beschränken,

$$\begin{aligned}
T_d : (T_r : H_{FG}^{(p)}) = \Omega & \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) - pTR^{(ph)} - \delta Q - i\beta PR^{(ph)} + DQ \right. \\
& + 2ipT\delta PR^{(ph)} + 2pT\beta Q + \frac{1}{2}\delta^2 + \frac{1}{2}\beta^2 - 2\beta\delta P^2 R^{(ph)} \\
& \left. - D\delta + 2\beta DQ^2 R^{(ph)} + 2pT\delta^2 P^2 R^{(ph)} + 2pT\beta^2 Q^2 R^{(ph)} - 2pT\beta\delta \right] \\
& + O(D^3)
\end{aligned} \tag{7.27}$$

Wir wollen nun fordern, dass die nichtdiagonalen Glieder erster Ordnung verschwinden. Dies entspricht der Erfüllung einer Fröhlich-Bedingung der Form

$$-\delta Q - i\beta PR^{(ph)} + DQ + 2ipT\delta PR^{(ph)} + 2pT\beta Q = 0 \tag{7.28}$$

Dies ist eine Operator-Gleichung, wobei nur die Operatoren des Typs Q und $PR^{(ph)}$ auftreten, so dass Gleichung (7.28) erfüllt wird, wenn wir fordern, dass die Koeffizienten von Q und von $PR^{(ph)}$ separat verschwinden. Dies führt zu den Gleichungen

$$Q : -\delta + D + 2pT\beta = 0 \quad (7.29)$$

$$PR^{(ph)} : -\beta + 2pT\delta = 0 \quad (7.30)$$

und zu den Parameter-Werten

$$\delta = \frac{D}{1 - 4T^2} \quad (7.31)$$

$$\beta = \frac{2pTD}{1 - 4T^2} \quad (7.32)$$

Betrachten wir die erhaltenen Größen δ und β , so erkennen wir, dass beide für $4T^2 = 1$ divergieren. Daher müssen wir nachträglich den Gültigkeitsbereich der Parameter T und D weiter einschränken, indem wir $|1 - 4T^2| \gg D$ und $|1 - 4T^2| \gg TD$ fordern. Der Hamiltonoperator (7.27) erhält mit (7.31), (7.32) die Form

$$T_d : (T_r : H_{FG}^{(p)}) = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) - pTR^{(ph)} - \frac{D^2}{2(1 - 4T^2)} - \frac{2pTD^2}{(1 - 4T^2)^2} (P^2 + (4T^2 - 2)Q^2) R^{(ph)} + O(D^3) \right] \quad (7.33)$$

Die richtigen Energie-Eigenwerte bis einschließlich zweiter Ordnung lauten dann für $D \ll 1$ ($m = 0, 1, 2, \dots$)

$$E_{mp}^{(r)} = \Omega \left[m - (-1)^m pT + \left((-1)^m (2m + 1) pT - \frac{1}{2} \right) \frac{D^2}{(1 - 4T^2)} + O(D^3) \right] \quad (7.34)$$

Der Energie-Eigenwert für den Grundzustand $|0\rangle$ lautet insbesondere

$$E_{0,p}^{(r)} = \Omega \left[-pT - \frac{D^2}{2(1 + 2pT)} + O(D^3) \right], \quad \text{für } D \ll 1 \quad (7.35)$$

7.5.2 Großer Transfer ($T \gg 1$). Endliche Kopplung ($D \ll T$)

Wie wir aus den Gleichungen (7.31) und (7.32) ersehen können, stellen die Parameter δ und β kleine Größen dar. Für große T -Werte bleiben sie auch noch klein, wenn D selbst nur die Bedingung $D \ll T$ und $4T^2 \gg 1$ erfüllt. Wir erhalten dann

$$\delta = -\frac{D}{4T^2} \quad (7.36)$$

$$\beta = -\frac{D}{2pT} \quad (7.37)$$

und damit die Reihenentwicklung

$$T_d : (T_r : H_{FG}^{(p)}) = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + Q^2 - 1) - pTR^{(ph)} + \frac{D^2}{8T^2} - \frac{Q^2 D^3}{2T^2} - \frac{D^2}{8pT^3} (P^2 + 4T^2 Q^2) R^{(ph)} + O\left(D \left(\frac{D}{T}\right)^3\right) \right] \quad (7.38)$$

und die Eigenwerte (für $T \gg D$)

$$E_{mp}^{(r)} = \Omega \left[m - (-1)^m pT - \frac{(-1)^m (m + \frac{1}{2}) D^2}{2pT} + (1 - (4m + 2)D) \frac{D^2}{8T^2} + O\left(D \left(\frac{D}{T}\right)^3\right) \right] \quad (7.39)$$

die analytisch richtig sind bis einschließlich der Ordnung $D \left(D \left(\frac{D}{T}\right)^2\right)$. Insbesondere finden wir für den Grundzustand ($m = 0$)

$$E_0^{(r)} = \Omega \left[-pT - \frac{D^2}{4pT} + \frac{(1 - 2D)D^2}{8T^2} + O\left(D \left(\frac{D}{T}\right)^3\right) \right], \quad \text{für } T \gg D \quad (7.40)$$

7.5.3 Beliebige Parameter. Versuchs-Wellenfunktion

Für beliebige Parameterwerte D, T können wir die transformierte Form (7.26) des Hamiltonoperators verwenden, um den optimierten Wert für die Grundzustandsenergie

zu finden. Dies kann z.B. dadurch geschehen, dass man den Oszillator-Grundzustand $|0\rangle$ als Versuchs-Wellenfunktion verwendet und damit den Erwartungswert ausrechnet. Dies ergibt

$$E_{0,p}^{(r)}(\beta, \delta) = \Omega \left[\frac{1}{2} (\beta^2 + \delta^2) - \beta\delta e^{-\delta^2} - D\delta e^{-\beta^2} \cos[2\beta\delta] \right. \\ \left. + (D\beta - pT) e^{-\beta^2} (e^{-\delta^2} + \sin[2\beta\delta]) \right] \quad (7.41)$$

Die Parameter β, δ können dann durch eine Minimalisierung bestimmt werden [51].

7.5.4 Kleiner Transfer ($T \ll 1$). Beliebige Kopplung

In dem Grenzfall kleinen Transfers gehen wir zunächst analog zum kleinen Kopplungsfall vor, d.h. wir wollen die Parameter so bestimmen, dass die erste Ordnung des Hamiltonoperators (7.26) in T verschwindet. Aus Gleichung (7.15) erkennen wir, dass wir für $T = 0$ $\delta = D$ setzen können. Wir entwickeln also den Hamiltonoperator (7.26) für $\delta = D$ nach Ordnungen von β und T ,

$$T_d : (T_r : H_{FG}^{(p)}) (\delta = D) = \Omega \left[\frac{1}{2} (P^2 + (Q - D)^2 - 1) + D(Q - D) \right. \\ \left. (2\beta D(Q - D)^2 - i\beta P - pT) R^{(ph)} e^{2iDP} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta^2 - 2\beta^2 D(Q - D)^3 + 2pT\beta(Q - D) + O(T^3) \right] \quad (7.42)$$

Die Bedingung dafür, dass die erste Ordnung verschwindet, würde

$$(2\beta D(Q - D)^2 - i\beta P - pT) R^{(ph)} e^{2iDP} = 0 \quad (7.43)$$

lauten. Da Q und P variable Größen sind, müssen wir also feststellen, dass unsere Produkt-Transformation in diesem Grenzfall die Erfüllung einer Fröhlich-Bedingung nicht gestattet. Daher gehen wir einen Umweg. Wir berechnen die Energieerwartungswerte für $T \ll 1$ mithilfe einer Energie-Minimalisierung. Den so erhaltenen Ausdruck

vergleichen wir dann später mit dem exakten Ergebnis. Um zu dem exakten Ergebnis zu gelangen, verwenden wir eine andere Reflexions-Transformation. Dies werden wir in Abschnitt 7.6 ausführlich erläutern.

Wir entwickeln den Energieausdruck (7.41) bis zur zweiten Ordnung in β und T einschließlich und wählen $\delta = D$. Eine Energieminimalisierung bezüglich β führt dann zu dem Parameterwert

$$\beta = \frac{pTD}{2D^4 + 3D^2 + 0.5} \quad (7.44)$$

und zu der Grundzustands-Energie (für $T \ll 1$)

$$E_{0,p}^{(r)}(\delta = D) = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} - \frac{D^2}{2D^4 + 3D^2 + 0.5}T^2 + O(T^3) \right] \quad (7.45)$$

Am Ende des Abschnitts 7.6 werden wir zeigen (wie bereits in [50] geschehen), dass dieses Ergebnis bis zur zweiten Ordnung in T in der dominierenden Potenz von D (wenn $D \ll 1$) bzw. von D^{-1} (wenn $D \gg 1$) analytisch richtig ist. Mit dem so gefundenen Parameter β und $\delta = D$ kann man nun unter Benutzung des ersten ungestörten Oszillatorzustandes $|\phi_1^{(0)}\rangle$ den Erwartungswert des transformierten Hamiltonoperators (7.26) berechnen. Dessen analytisches Verhalten im limes $T \ll 1$ kann man dann wiederum mittels des in Abschnitt 7.6 angegebenen Verfahrens testen.

Für spätere Zwecke schreiben wir die respektiven Potenzentwicklungen an.

Für $D \gg 1$ geht (7.45) über in

$$E_{0,p}^{(r)}(\delta = D) = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} - \left(\frac{1}{2D^2} - \frac{3}{4D^4} \right) T^2 + O(T^3 \cdot e^{-D^2}) \right] \quad (7.46)$$

Für $D \ll 1$ geht (7.45) über in

$$E_{0,p}^{(r)}(\delta = D) = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pT \left(1 - D^2 + \frac{1}{2}D^4 \right) - (2D^2 - 12D^4) T^2 + O(T^3) \right] \quad (7.47)$$

7.5.5 Graphischer Vergleich mit dem numerisch exakten Ergebnis

SONNEK [67] hat bei der Betrachtung des Dimer-Modells neben den oben diskutierten Grenzentwicklungen auch die exakten Energie-Eigenwerte berechnet. Wir wollen beides in den Abbildungen 7.1 und 7.2 darstellen. Diese Bilder wurden uns von HERFORT zur Verfügung gestellt [68].

Wir haben die Energie (auch die der angeregten Zustände) über dem Transfer-Parameter T aufgetragen. Stellvertretend für kleine und große Werte der Kopplungsstärke D haben wir die Werte $D = 0.25$ und $D = 4$ gewählt. Es ist jeweils ein Diagramm für gerade ($g = +1$) und ungerade ($g = -1$) Parität angegeben. In der Abbildung 7.1, in der ein kleiner Wert für die Kopplungskonstante D ($D = 0.25$) gewählt ist, erkennt man, die hervorragende Übereinstimmung der Näherungslösung mit der exakten Lösung in den Grenzfällen $T \ll 1$ und $T \gg 1$.

In Abbildung 7.2 ist ein ziemlich großer Wert für D ($D = 4$) gewählt. Auch hier werden die Grenzfälle richtig reproduziert, doch ist der Bereich der Übereinstimmung der Näherungslösung mit der exakten Lösung relativ kleiner.

In beiden Abbildungen 7.1, 7.2 gibt es jedoch einen kritischen T -Bereich ($T \approx T_c$) in dem sich die Näherungsrechnung als schlecht erweist. Bei kleinen D -Werten ist $T_c \approx \frac{1}{2}$ (siehe auch Formel (7.34)), bei höheren D -Werten wandert T_c nach höheren Werten (Für $D = 4$ hat man $T_c \approx 8$). Die Verschlechterung der Rechnung für $T \approx T_c$ liegt daran, dass unsere simple Produkt-Transformation nicht flexibel genug ist, die Abstoßung sich nähernder Energieeigenwerte angemessen zu beschreiben (Fall der Entartung). Inzwischen hat sich herausgestellt, dass man auch in diesem kritischen Bereich ein glattes, korrektes Verhalten erzielen kann, wenn man einen weiteren, recht einfachen unitären Operator-Faktor in das Produkt aufnimmt. Details dazu findet man in der Doktorarbeit von HERFORT [68].

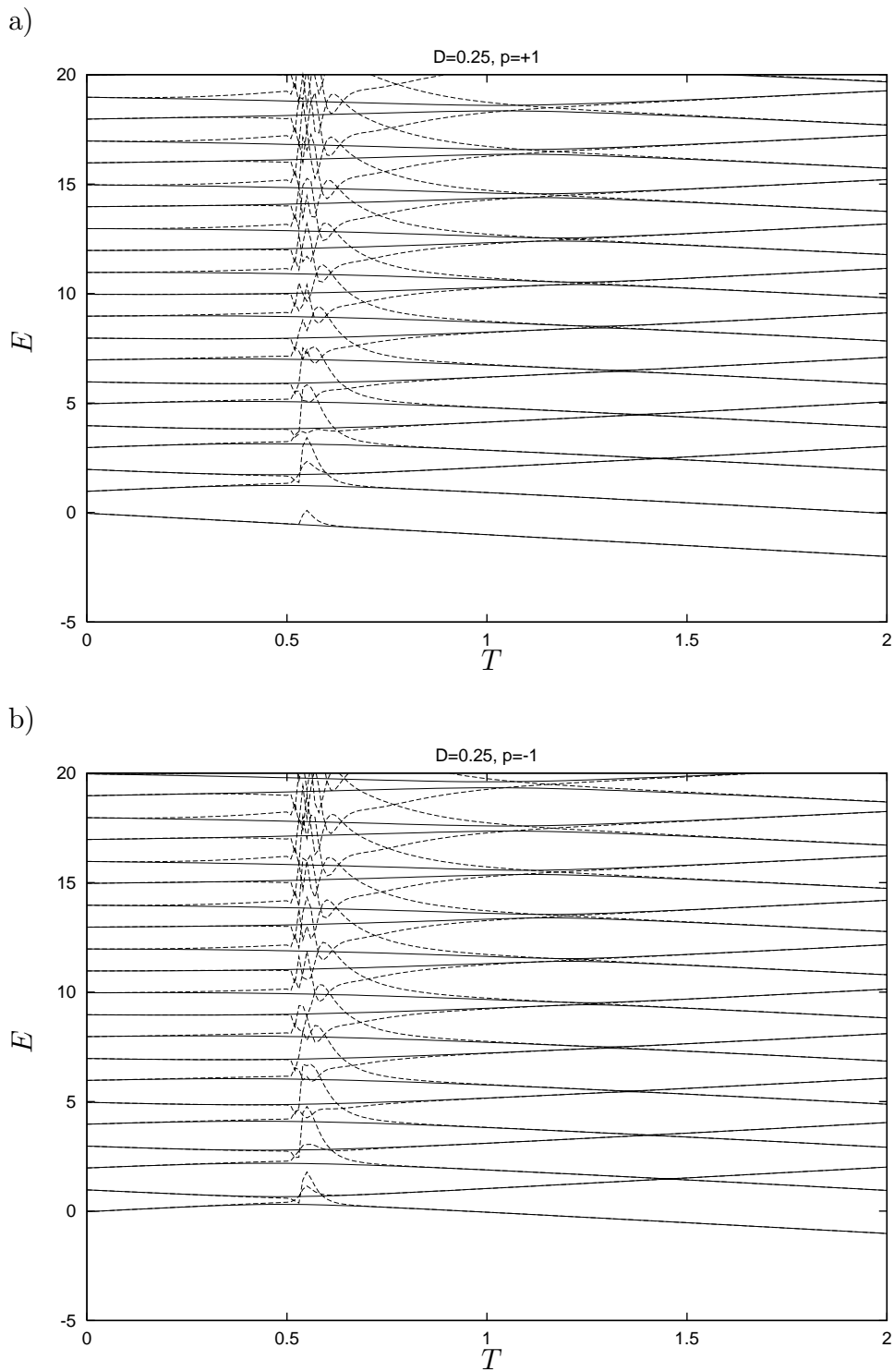
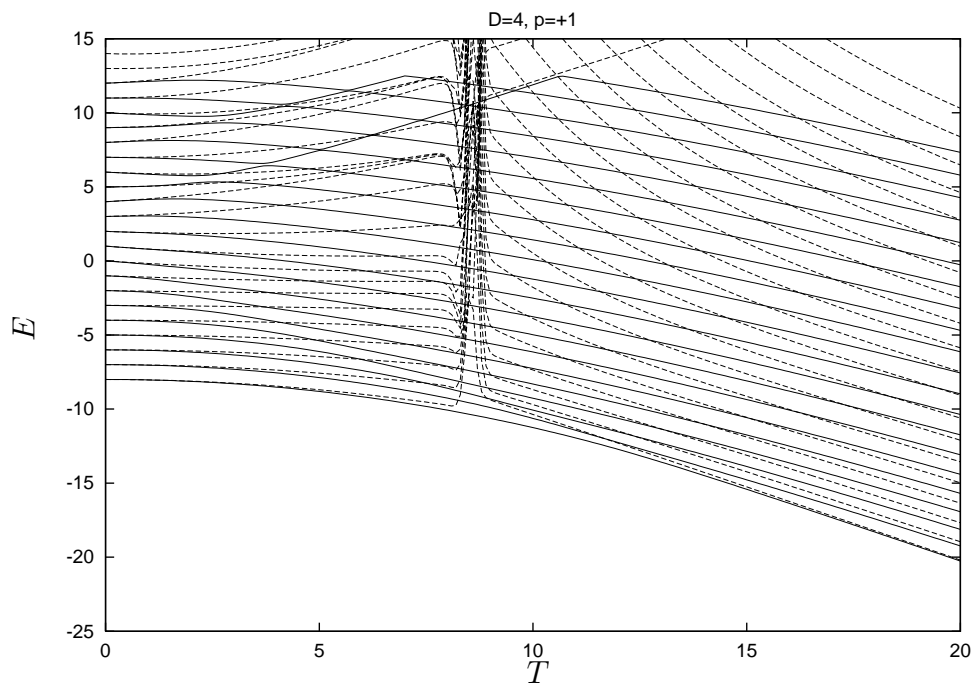


Abbildung 7.1: Die numerisch berechneten Eigenwerte (durchgezogen) und die aus der Produkttransformation $T_d : T_r$: folgenden Eigenwerte ((gestrichelt); siehe Gleichung (7.41) mit $\delta = D(1 - 4T^2)^{-1}$ und $\beta = 2pTD(1 - 4T^2)^{-1}$) für eine kleine Kopplungsstärke $D = 0.25$: a) gerade Parität $p = +1$, b) ungerade Parität $p = -1$. Nach HERFORT [68]

a)



b)

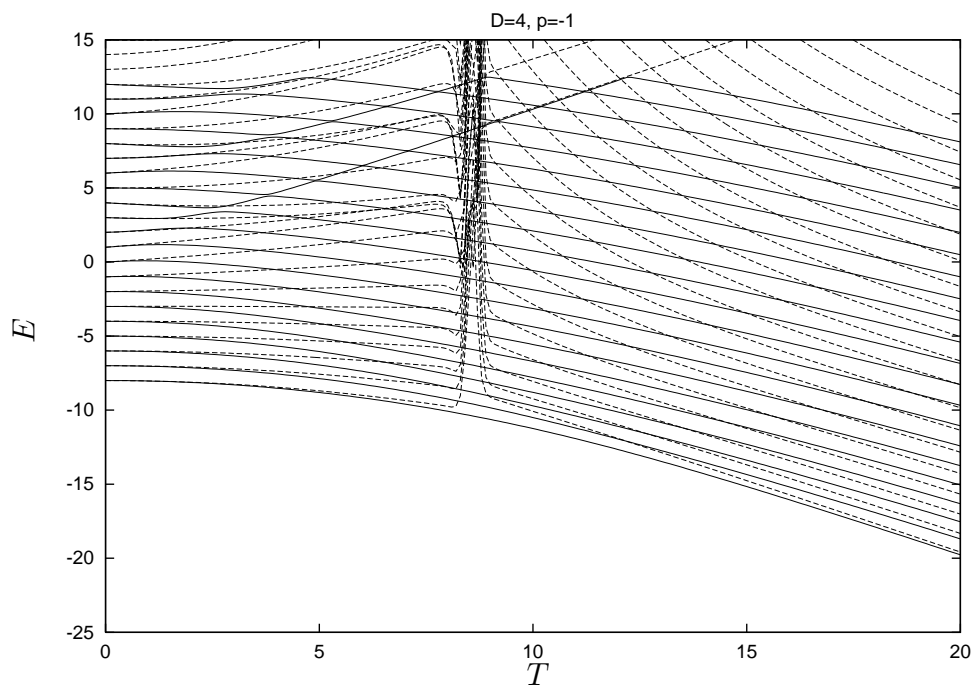


Abbildung 7.2: Die numerisch berechneten Eigenwerte (durchgezogen) und die aus der Produkttransformation $T_d : T_r$ folgenden Eigenwerte ((gestrichelt); siehe Gleichung (7.41) mit $\delta = D$ und $\beta = pTD(2D^4 + 3D^2 + 0.5)^{-1}$ für kleine Transfer-Werte und mit $\delta = -D(4T^2)^{-1}$ und $\beta = -D(2pT)^{-1}$ für große Transfer-Werte) für eine große Kopplungsstärke $D = 4$: a) gerade Parität $p = +1$, b) ungerade Parität $p = -1$. Nach HERFORT [68]

7.6 Alternative Produkt-Transformation, $T_{ar} : T_d$

Wie wir bereits erklärt haben, müssen wir die analytische Richtigkeit der Energien (7.45) erst noch zeigen. Das werden wir in den folgenden Abschnitten tun. Deshalb benutzen wir eine Produkt-Transformation, welche die Erfüllung einer Fröhlich-Bedingung erlaubt. Zu diesem Zwecke führen wir eine alternative Reflexions-Transformation T_{ar} ein. Wir können damit dann die korrekten Energiekorrekturen bis zur zweiten Ordnung in T ausrechnen und das Ergebnis mit (7.45) vergleichen.

Wir beginnen mit der Anwendung von $T_d(\delta = D)$ auf $H_{FG}^{(p)}$. Aus Gleichung (7.15) finden wir

$$T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)} = \Omega \left[b^\dagger b - \frac{1}{2} D^2 - p \hat{T} \exp[\sqrt{2} D b^\dagger] \exp[-\sqrt{2} D b] R^{(ph)} \right] \quad (7.48)$$

oder

$$T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)} = H_0 + W \quad (7.49)$$

mit

$$H_0 = \Omega \left[b^\dagger b - \frac{1}{2} D^2 \right] \quad (7.50)$$

$$W = -p \hat{T} \Omega \exp[\sqrt{2} D b^\dagger] \exp[-\sqrt{2} D b] R^{(ph)} \quad (7.51)$$

$$= -p \hat{T} \Omega \sum_{\mu \geq 0} \frac{1}{\mu!} (\sqrt{2} D)^\mu (b^\dagger)^\mu \sum_{\nu \geq 0} \frac{1}{\nu!} (-\sqrt{2} D)^\nu (b)^\nu R^{(ph)} \quad (7.52)$$

und $\hat{T} = \hat{T}(\delta = D) = T \exp[-D^2]$. Auf den Hamiltonoperator (7.49) wollen wir eine unitäre Transformation T_{ar} anwenden, die wir durch den unitären Operator $U_{ar} = \exp[S_{ar}]$ charakterisieren. Dann lauten die projizierten Fröhlich-Bedingungen, i.e. die Bedingungen, die zum Verschwinden des Nichtdiagonalanteils von W in erster Ordnung führt:

$$\langle m | [H_0, S_{ar}] | n \rangle = (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) \langle m | S_{ar} | n \rangle = - \langle m | W | n \rangle \quad (7.53)$$

für $m, n = 0, 1, 2, 3, \dots$ aber $m \neq n$

wobei $E_m^{(0)}, E_n^{(0)}$ die Energiewerte von H_0 bedeuten ($E_m^{(0)} = \Omega [m - \frac{1}{2}D^2]$). Die Bedingung (7.53) fixiert die Matrixelemente des Exponenten-Operators S_{ar} , der keine Diagonalelemente enthält. Für die Durchführung der Fröhlich-Bedingung (7.53) benötigen wir im Falle des Grundzustandes

$$\langle m | W | 0 \rangle = \langle 0 | W | m \rangle = -p\hat{T}\Omega \langle m | \sum_{\mu>0} \frac{1}{\mu!} (\sqrt{2}D)^\mu (b^\dagger)^\mu | 0 \rangle \quad m \neq 0 \quad (7.54)$$

$$= -p\hat{T}\Omega \frac{(\sqrt{2}D)^m}{\sqrt{m!}} \quad (7.55)$$

Nach (7.53) und (7.54) muss dann gelten:

$$m\Omega \langle m | S_{ar} | 0 \rangle = - \langle m | W | 0 \rangle = p\hat{T}\Omega \frac{(\sqrt{2}D)^m}{\sqrt{m!}} \quad (7.56)$$

$$= -m\Omega \langle 0 | S_{ar} | m \rangle \quad , \quad \text{für } m \neq 0 \quad (7.57)$$

oder

$$\langle m | S_{ar} | 0 \rangle = - \langle 0 | S_{ar} | m \rangle = p\hat{T} \frac{(\sqrt{2}D)^m}{m\sqrt{m!}} \quad , \quad \text{für } m \neq 0 \quad (7.58)$$

Ganz analog erhält man

$$\langle m | W | 1 \rangle = \langle 1 | W | m \rangle = -p\hat{T}\Omega \frac{(\sqrt{2}D)^m}{\sqrt{m!}} \left[\sqrt{2}D - \frac{m}{\sqrt{2}D} \right] \quad , \quad \text{für } m \neq 1 \quad (7.59)$$

und damit

$$\langle m | S_{ar} | 1 \rangle = - \langle 1 | S_{ar} | m \rangle = p\hat{T} \frac{(\sqrt{2}D)^m}{(m-1)\sqrt{m!}} \left[\sqrt{2}D - \frac{m}{\sqrt{2}D} \right] \quad , \quad \text{für } m \neq 1 \quad (7.60)$$

Für die höher angeregten Zustände kann man analog verfahren. Wir führen das weitere Vorgehen exemplarisch für die Wahl $n = 0$, also nur für den Grundzustand durch.

7.6.1 Alternative Reflexions-Transformation $T_{ar}^{(0)}$

Inspiziert durch die projizierte Form (7.54) des Störoperators, führen wir an dieser Stelle die folgende unitäre Transformation $T_{ar}^{(0)}$ ein:

$$U_{ar}^{(0)} = \exp[S_{ar}^{(0)}], \quad S_{ar}^{(0)} = p\hat{T} \sum_{\mu>0} \frac{1}{\mu\mu!} (\sqrt{2}D)^\mu [(b^\dagger)^\mu - (-b)^\mu] R^{(ph)} \quad (7.61)$$

Damit erhalten wir

$$\langle m | S_{ar}^{(0)} | 0 \rangle = - \langle 0 | S_{ar}^{(0)} | m \rangle = p\hat{T} \langle m | \sum_{\mu>0} \frac{1}{\mu\mu!} (\sqrt{2}D)^\mu (b^\dagger)^\mu | 0 \rangle \quad (7.62)$$

$$= p\hat{T} \frac{(\sqrt{2}D)^m}{m\sqrt{m!}} \quad (7.63)$$

Damit wird die Forderung (7.58) erfüllt, und es gilt demgemäß

$$\langle m | S_{ar} | 0 \rangle = \langle m | S_{ar}^{(0)} | 0 \rangle \quad (7.64)$$

Durch Kenntnis dieser Projektion der Fröhlich-Bedingung ist der Grundzustand des transformierten Hamiltonoperators

$$\begin{aligned} T_{ar} : (T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)}) &= H_0 + \underbrace{[H_0, S_{ar}] + W}_{O(T)} \\ &+ \underbrace{\frac{1}{2!} [[H_0, S_{ar}], S_{ar}] + [W, S_{ar}]}_{O(T^2)} + O(T^3) \end{aligned} \quad (7.65)$$

von allen anderen Zuständen in erster Ordnung entkoppelt. Die Nichtdiagonalglieder $\langle 0|T_{ar} : (T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)})|m\rangle$ und $\langle m|T_{ar} : (T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)})|0\rangle$ sind also von der Ordnung T^2 ,

$$\langle 0|T_{ar} : (T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)})|m\rangle = \langle m|T_{ar} : (T_d(\delta = D) : H_{FG}^{(p)})|0\rangle \quad (7.66)$$

Es ergibt sich damit der Eigenwert (für $T \ll 1$)

$$E_{0,p}^{(ard)} \equiv \langle 0|\tilde{H}_{ard}|0\rangle = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} + T^2e^{-2D^2} \sum_{\mu>0} \frac{(2D^2)^\mu}{\mu\mu!} + O(T^3) \right] \quad (7.67)$$

$$= \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} + T^2e^{-2D^2} (Ei(2D^2) - \ln(2D^2) - C) + O(T^3) \right] \quad (7.68)$$

welcher für beliebige Werte von D exakt bis zur Ordnung T^2 inklusive ist. Damit ist $|0\rangle$ die exakte Eigenfunktion des Grundzustands für den transformierten Operator (7.65) bis zur ersten Ordnung in T inklusive. Wir haben die Abkürzung

$$\sum_{\mu>0} \frac{x^\mu}{\mu\mu!} = Ei(x) - \ln(x) - C \quad (7.69)$$

verwendet. $Ei(x)$ ist die Eulersche Integralfunktion und $C = 0,577216\dots$ die Eulersche Konstante [72]. Die Darstellung (7.68) des Grundzustandes mittels der $Ei(x)$ -Funktion wurde bereits von WAGNER verwendet [50].

Aufbauend auf dem vorstehenden Vorgehen kann man versuchen, ergänzende Exponential-Operatoren zu finden, welche die auf angeregte Zustände projizierten Fröhlich-Bedingungen

$$\langle m|[H_0, (S_{ar}^{(0)} + \delta S_{ar}^{(1)})]|1\rangle = -\langle m|W|1\rangle = \langle m|[H_0, S_{ar}]|1\rangle \quad (7.70)$$

etc.

erfüllen. Anschließend lassen sich dann ebenfalls die analytisch korrekten Energiewerte $E_{1,p}^{(ard)}$, $E_{2,p}^{(ard)}$, $E_{3,p}^{(ard)}$, ... für die angeregten Zustände für beliebige Werte von D bis zur zweiten Ordnung in T berechnen.

7.6.2 Analytisches Grenzverhalten Debye-Waller-Anomalie

Die Summe in dem hergeleiteten Ergebnis (7.67)

$$E_{0,p}^{(ard)} \equiv \langle 0 | \tilde{H}_{ard} | 0 \rangle = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} + T^2e^{-2D^2} \sum_{\mu>0} \frac{(2D^2)^\mu}{\mu\mu!} + O(T^3) \right] \quad (7.71)$$

$$= \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} + T^2e^{-2D^2} (Ei(2D^2) - \ln(2D^2) - C) + O(T^3) \right] \quad (7.72)$$

kann für die Grenzfälle $D \ll 1$ und $D \gg 1$ entwickelt werden. Wir finden für $T \ll 1$ und $D \ll 1$

$$E_{0,p}^{(ard)} = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - p \left(1 - D^2 + \frac{D^4}{2} \right) T - (2D^2 - 3D^4) T^2 + O(T^3) + O(TD^6) \right] \quad (7.73)$$

Dieser Ausdruck stimmt mit dem Ergebnis (7.35) bis zur zweiten Ordnung in D und in T überein, wenn das letztere als Reihenentwicklung in T geschrieben wird. Für $T \ll 1$, $D \gg 1$ erhalten wir aus (7.72)

$$E_{0,p}^{(ard)} = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pe^{-D^2}T - \left(\frac{1}{2D^2} + \frac{1}{4D^4} + O(D^{-6}) \right) T^2 + O(T^3) \right] \quad (7.74)$$

Dieses Ergebnis stimmt bis zur Ordnung D^{-2} mit (7.46) überein. Damit ist die analytisch richtige Form der Ausdrücke (7.45) und (7.46) für den Grenzfall $T \ll 1$ in der jeweils führenden Potenz von D erwiesen. Dies zeigt insbesondere, dass die einfache Produkt-Transformation aus Abschnitt 7.5 nicht nur das richtige Verhalten für kleine Kopplungs-Parameter D bei beliebigem T , sondern auch für kleine

Transfer-Parameter T in den extremalen D -Bereichen wiedergibt (vergleiche (7.46) und (7.74)). Insbesondere stellen wir fest, dass in (7.45) und (7.46) das richtige **Debye-Waller-Verhalten** wiedergegeben wird, i.e. Terme ungerader Potenzen von T enthalten den Exponentialfaktor $\exp[-D^2]$, während er bei Termen gerader Potenzen von T nicht auftritt.

7.7 Die Antisqueezing-Transformation

7.7.1 Grundlagen

In den vergangenen Jahren wurde beim Polaronenproblem neben den bisher diskutierten Produkt-Transformationen ($T_d : T_r$ und $T_{ar} : T_d$) noch eine Transformation betrachtet, in der anstelle des reflektiven Faktors ein unitärer *squeezing*- bzw. *antisqueezing*-Operator benützt wird. Beim Dimer-Problem hat sich gezeigt [69], dass eine solche Transformation sich gut zur Generierung der energetisch hoch liegenden „exotischen Zustände“ eignet, jedoch für den Grundzustand der displaziv-reflektiven Transformation $T_d : T_r$ unterlegen ist [51], [66].

Der Begriff „Squeezing“ bezieht sich nur auf den Phononen-Unterraum, jedoch schreibt man die verwendeten Transformationen fast immer im Original-Raum, d.h. im vollständigen Elektron-Phonon-Raum an. Durch die „Vorschaltung“ der FGT, GFGT oder der MFGT, wie in den vorangegangenen Kapiteln behandelt, reduziert man das Problem, wie gezeigt, auf ein rein phononisches. Die Anwendung von Squeezing-Transformationen wird damit ebenfalls auf den phononischen Unterraum beschränkt. Die entsprechenden Squeezing-Transformationsoperatoren enthalten dann nur phononische Operatoren.

Betrachten wir nun den unitären Operator der Anti-Squeezing-Transformation

$$U_a(\alpha) = \exp[-i\alpha(PQ + QP)] = \exp\left[-\alpha\left(b^2 - (b^\dagger)^2\right)\right] \quad (7.75)$$

mit den Transformationseigenschaften

$$U_a(\alpha) |f(Q)\rangle = e^{-\alpha} |f(e^{-2\alpha}Q)\rangle \quad (7.76)$$

$$T_a : Q = e^{2\alpha}Q \quad (7.77)$$

$$T_a : P = e^{-2\alpha}P \quad (7.78)$$

$$T_a : R^{(ph)} = R^{(ph)} \quad (7.79)$$

Dadurch werden die Wellenfunktionen für $\alpha < 0$ komprimiert (*squeezed states*) und für $\alpha > 0$ ausgedehnt (*anti-squeezed states*) (siehe Gleichung (7.76)). Wir verwenden den Index a für *antisqueezing*, da in unseren Rechnungen für den Grundzustand das Vorzeichen von α positiv sein wird.

Um einen Vergleich mit der vorhandenen Literatur zu erleichtern, geben wir den entsprechenden Operator im vollständigen Elektron-Phonon-Raum an (siehe (7.7) mit $S^{(p)}(Q, P) = -i\alpha(PQ + QP)$)

$$\begin{aligned} T_{FG}^{-1} : U_a(\alpha) &= U_{FG} U_a(\alpha) U_{FG}^{-1} = \\ \exp \left[S^{(p)}(Q, P) c_l^\dagger c_l + R^{(ph)} S^{(p)}(Q, P) R^{(ph)} c_r^\dagger c_r \right] &= \exp \left[-i\alpha(PQ + QP)(c_l^\dagger c_l + c_r^\dagger c_r) \right] \\ &= \exp \left[-i\alpha(PQ + QP) \right] \end{aligned} \quad (7.80)$$

Durch Ausnutzung der Teilchenzahlidentität $c_l^\dagger c_l + c_r^\dagger c_r \equiv 1$ entpuppt sich der Operator des originalen Elektron-Phonon-Raumes nun doch wieder als rein phononischer Operator. Der Transformationsparameter α kann dabei von der Parität p abhängen.

7.7.2 Kombination mit der Verschiebungs-Transformation

Wir kombinieren die Transformation (7.75) mit der Verschiebungs-Transformation, d.h. wir betrachten den unitären Operator $U = U_a \cdot U_d$. Wenden wir diese Produkt-

Transformation auf den FG-Hamiltonoperator (7.3) an, so finden wir (siehe SONNEK et al [51])

$$T_d : (T_a : H_{FG}^{(p)}) = \frac{\Omega}{2} \left(P^2 e^{-4\alpha} + (Q - \delta)^2 e^{4\alpha} - 1 \right) + \Omega D (Q - \delta) e^{2\alpha} - \Omega p T R^{(ph)} e^{2i\delta P} \quad (7.81)$$

Der Energieausdruck bezüglich des Grundzustands $|0\rangle$ des ungestörten Harmonischen Oszillators lautet dann

$$E_{0,p}^{(a)}(\alpha, \delta) = \Omega \left[\frac{1}{2} \delta^2 e^{4\alpha} + \frac{1}{4} (e^{4\alpha} + e^{-4\alpha}) - D \delta e^{2\alpha} - p T e^{-\delta^2} - \frac{1}{2} \right] \quad (7.82)$$

Die Parameter α, δ sollen nun so gewählt werden, dass die Energie ein Minimum annimmt. Um einfache analytische Ausdrücke für die Parameter α, δ zu erhalten, betrachten wir nur die Grenzfälle $D \ll 1$ (T beliebig) und $T \ll 1$ (D beliebig).

7.7.3 Kleine Kopplung ($D \ll 1$). Beliebiger Transfer

Für kleine Kopplungs-Parameter $D \ll 1$ entwickeln wir den Energie-Ausdruck (7.82) nach $D, \delta = O(D), \alpha = O(D^2)$. Eine Minimalisierung der Energie führt zu

$$\delta = \frac{D}{1 + 2pT} \quad (7.83)$$

$$\alpha = \frac{pTD^2}{2(1 + 2pT)} + O(D^4) \quad (7.84)$$

$$E_{0,p}^{(a)} = \Omega \left[-pT - \frac{D^2}{2(1 + 2pT)} + O(D^4) \right], \quad \text{für } D \ll 1 \quad (7.85)$$

Für $p = +1$ ($D \ll 1$) ist der Grundzustand verbreitert (tiefster Zustand der „normalen“ Eigenzustände); daher kommt auch die Bezeichnung *antisqueezing*. Für $p = -1$ ($D \ll 1$) ist der Grundzustand komprimiert (tiefster Zustand der sogenannten „exotischen“ Eigenzustände): *squeezed states*. Vergleichen wir das Ergebnis (7.85) mit

dem entsprechenden analytisch richtigen Ergebnis (7.35), so stellen wir fest, dass in diesem Grenzfall das analytisch richtige Verhalten bis zur Ordnung D^2 reproduziert wird.

7.7.4 Kleiner Transfer ($T \ll 1$). Beliebige Kopplung

In diesem Grenzfall ist (suggeriert durch den FG-Hamiltonoperator (7.3)) $\delta \approx D$, d.h. $\delta = D - \hat{\delta}$, wobei $|\hat{\delta}| \ll D$. Der Ausdruck (7.82) wird bis zur zweiten Ordnung in T , α , $\hat{\delta}$ entwickelt und ergibt

$$E_{0,p}^{(a)}(\alpha, \delta = D - \hat{\delta}) = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} - 2pTD e^{-D^2} \hat{\delta} + 2D^2\alpha^2 \right. \\ \left. - 2D\hat{\delta}\alpha + \frac{1}{2}\hat{\delta}^2 + 4\alpha^2 \right] \quad (7.86)$$

Die Minimalisierung der Energie liefert die Parameterausdrücke

$$\alpha = \frac{1}{2}pTD^2 e^{-D^2} \quad (7.87)$$

$$\hat{\delta} = pTD(D^2 + 2)e^{-D^2} \quad (7.88)$$

und die Energie

$$E_{0,p}^{(a)} = \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} - T^2D^2(D^2 + 2)e^{-2D^2} + O(T^3) \right], \text{ für } T \ll 1 \quad (7.89)$$

Wir stellen fest, dass die Energie-Korrektur zweiter Ordnung in T mit dem Exponentialfaktor e^{-2D^2} versehen ist. Dies steht im **Widerspruch** zur erwarteten **Debye-Waller-Anomalie**, nach der die Energie-Terme gerader Potenzen in T keinen Exponentialfaktor der Form e^{-2D^2} enthalten dürfen. Für große Werte von D wird die Energiekorrektur zweiter Ordnung in T daher kleiner sein als die des exakten Grundzustands (7.67) und die aus der reflektiv-displaziven Transformation stammenden (7.45). Daher ist der Energiewert im Grenzfall kleinen Transfers (7.89) für große Werte von D höher als jener der beiden letztgenannten Ausdrücke (7.67) und (7.45).

Für kleine Werte von D kann die Energie (7.89) nach Potenzen von D entwickelt werden. Dies führt zu

$$E_{0,p}^{(a)} \approx \Omega \left[-\frac{1}{2}D^2 - pTe^{-D^2} - T^2D^2(2 - 3D^2) + O(T^3) \right], \quad \text{für } T, D \ll 1 \quad (7.90)$$

In diesem Grenzfall ($D \ll 1$) zeigt ein Vergleich mit dem analytisch exakten Ausdruck (7.73) auch die analytische Richtigkeit von (7.89) (für $T \ll 1$ und $D \ll 1$).

7.8 Zusammenfassung und Perspektiven dieses Kapitels

Nach der Reduktion des translationsinvarianten Elektron-Phonon-Problems mittels der FGT werden in den FG-Gleichungen die antagonistischen Tendenzen des gekoppelten Systems in besonderer Weise erkennbar. In den vorliegenden Paragraphen haben wir versucht, jeder dieser antagonistischen Tendenzen eine möglichst einfache unitäre Transformation zuzuordnen. Dies führte dazu, eine Lösung mittels eines Produktansatzes zu diskutieren. Um die Analytik dieser Diskussion einfach zu halten, haben wir das einfachste archetypische Elektron-Phonon-System, das sogenannte Dimer-System betrachtet. Zur Behandlung dieses Problems haben wir eine denkbar einfache Produkt-Transformation hinzugezogen, nämlich ein Produkt aus einer Verschiebungs-Transformation und einer Transformation, die in ihrem Exponenten den einfachsten nichttrivialen reflektiven Operator enthält.

Das Ziel der weiteren Betrachtung war dann, nachzuweisen, dass die gewählte Produkt-Transformation in dem Sinne vernünftig ist, dass sie die exakten Lösungen in den beiden entgegengesetzten Grenzfällen reproduziert. Es war daher nötig, um die analytische Qualität unserer Transformation zu evaluieren, das richtige Grenzverhalten für $T \ll 1$ in störungstheoretischer Weise überhaupt erst zu finden. Dies geschah mittels

einer im störungstheoretischen Sinne angemessen gewählten unitären Transformation, die ebenfalls reflektive Elemente enthält, jedoch viel komplizierter zu handhaben ist als der oben von uns für praktische Rechnungen vorgesehene Spiegeloperator. Damit konnten wir die korrekte analytische Form des Limes angeben. Diese Form haben wir daraufhin mit dem Ergebnis verglichen, das aus unserer simpleren Transformation folgt. Wir konnten zeigen, dass das analytisch korrekte Verhalten durch unseren Näherungsansatz in den dominierenden Potenzen der Kopplung D reproduziert wird.

Diese Feststellung hat weitreichende Konsequenzen für die Dynamik und die Thermodynamik, denn die Benützung einer solchen diagonalisierenden Produkt-Transformation bedeutet nichts anderes als die „Drehung“ der Eigenbasis des gekoppelten Hamiltonoperators in den extremalen Grenzfällen in die des ungekoppelten und damit die rechnerische Beherrschung der gesamten Dynamik mittels einer einzigen unitären Transformation in diesen Grenzfällen. Man kann also erwarten, dass in den anderen Parameter-Bereichen die vorgenommenen Rechnungen ebenfalls gute Näherungen darstellen. Dies kann auch in den Figuren 7.1 und 7.2 gesehen werden. Die relativ großen Abweichungen der Näherungswerte vom analytisch korrekten Energiewert an den Resonanzstellen können mithilfe einer dritten unitären Transformation stark reduziert werden (siehe [68]).

Eine solche „globale“ Näherungs-Diagonalisierung bietet gegenüber einer rein numerischen Einzel-Diagonalisierung praktische Vorteile. Neben der erwähnten Bedeutung für die Dynamik und die Thermodynamik im vorliegenden Dimer-Fall ist dies insbesondere wichtig für ausgedehntere translationsinvariante Elektron-Phonon-Systeme, wo man ähnlich einfache unitäre Produktoperatoren verwenden kann. Bei dieser Behandlung tritt anstelle des Spiegeloperators der Translationsoperator, der die Elemente der Translationengruppe charakterisiert.

Ein wichtiger Aspekt der Konfrontation der antagonistischen Tendenzen ist die sogenannte **Debye-Waller-Anomalie** (*Debye-Waller peculiarity*), die stets dem regulären Debye-Waller-Phänomen beigeordnet ist. Bei größeren Kopplungskonstan-

ten D zeigt sich nämlich, dass der effektive Transfer-Parameter in den ungeraden T -Potenzen ein sogenanntes *Debye-Waller screening* erleidet, d.h. durch einen mit D^2 exponentiell abnehmenden Faktor (Debye-Waller-Faktor) reduziert wird. Dieses analytische Verhalten tritt jedoch nicht bei den geraden T -Potenzen auf (Debye-Waller-Anomalie). Die Existenz der Debye-Waller-Anomalie ist ein wichtiges und leicht anwendbares Kriterium für die Beurteilung von Versuchswellenfunktionen. Wie wir gezeigt haben, wird durch die von uns gewählte Transformation die Debye-Waller-Anomalie reproduziert. Zum Kontrast haben wir dieses Kriterium auch für eine Produkt-Transformation benutzt, in der statt unseres Reflexions-Operators ein Squeezing- (Anti-Squeezing-)Operator verwendet wird. Die Wahl eines solchen Operators wurde in der Literatur zuweilen auch vorgenommen und ist weniger *sophisticated* als unser reflektiver Transformations-Operator. Aus unserer analytischen Diskussion folgt jedoch, dass ein Squeezing-Operator die Debye-Waller-Anomalie nicht reproduzieren kann.

Da die beiden antagonistischen Tendenzen universelle Eigenschaften aller Polaron-Probleme darstellen, vermuten wir, dass sich das beschriebene Konzept in leicht modifizierter Form ebenso auf ausgedehnte Systeme übertragen lässt. Aus diesem Grunde möchten wir für zukünftige Untersuchungen in gekoppelten Elektron-Phonon-Systemen die Verwendung der Produkt-Transformation empfehlen, in der einerseits ein verschiebungsartiger Operator auftritt, und als Partner ein Operator verwendet wird, der ein Element enthält, das die Symmetrieeoperatoren des Systems charakterisiert, einen Reflexionsoperator bei einer Inversionsgruppe wie oben beim Dimer-Modell oder einen Translationsoperator bei Translationssymmetrie. Letzteres wäre angemessen für die von uns in den Kapiteln 4 und 6 behandelten Systeme.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Wir runden diese Arbeit ab durch eine Wiederholung der wichtigsten Resultate und durch Perspektiven für zukünftige Untersuchungen. Da wir bereits innerhalb der einzelnen Kapitel und zusammenfassend am Ende derselben ausführliche Diskussionen der einzelnen Ergebnisse zusammengestellt haben, wollen wir an dieser Stelle nur noch in groben Zügen den Gesamtzusammenhang und wichtige Wesensmerkmale darlegen.

Nach dem Bereitstellen der für diese Arbeit nötigen Grundlagen haben wir die Mehr-Band-Formulierung der verallgemeinerten Fulton-Gouterman-Transformation (MFGT) eingeführt. Insbesondere haben wir ein translationsinvariantes gekoppeltes Elektron-Phonon-System durch einen entsprechenden archetypischen Hamiltonoperator vorgestellt und an ihm die Fähigkeit der MFGT zur Diagonalisierung bezüglich des elektronischen \mathbf{q} -Vektors im Detail verifiziert. Nach dieser Teil-Diagonalisierung verbleibt eine Kopplung der Wellenfunktionen gleicher \mathbf{q} -Vektoren in den verschiedenen elektronischen Bändern. Diese Kopplung kann jedoch im Allgemeinen durch eine störungstheoretische Behandlung des Restproblems beseitigt werden. Die Motivation und Legitimation für eine solche störungstheoretische Behandlung liegt in der meistens großen Differenz der Energiewerte verschiedener Bänder, die zum selben \mathbf{q} -Vektor gehören.

Durch die ähnliche Wirkungsweise der MFGT mit der oft zitierten Lee-Low-Pines-Transformation (LLPT) wird eine Kontrastierung der beiden Transformationen nahegelegt. Dazu haben wir sie jeweils beide auf ausgewählte Elektron-Phonon-Systeme angewendet. Während für das einfache Fröhlich-Modell die LLPT gewisse Vorzüge gegenüber der MFGT aufweist, verliert erstere die Fähigkeit zur \mathbf{q} -Diagonalisierung bei Hinzunahme eines periodischen elektronischen Potentials. Die MFGT hingegen behält ihre diagonalisierende Eigenschaft bezüglich des Wellenvektors \mathbf{q} für diese wie auch für andere Verallgemeinerungen.

Für die Anwendung der MFGT ist eine exponentielle Form besonders praktisch. In unserer Untersuchung haben wir eine solche Form gefunden und diskutiert.

Für die praktische Behandlung von Viel-Teilchen-Systemen ist man auf eine exponentielle Form des jeweiligen unitären Operators angewiesen. Doch selbst wenn die Operatoren in der ersten Quantisierung exponentiell sind, sind sie dies oft nicht mehr bei der Umschreibung in das Bild der zweiten Quantisierung. Man findet jedoch Operatoren, die bei der Beschränkung auf ein Elektron den beiden Operatoren der MFGT und der LLPT entsprechen, die aber auch für Mehr-Teilchen-Systeme exponentielle Gestalt behalten und daher unitär sind. Auch in diesem Zusammenhang zeigen sich Vorteile bei der Behandlung entsprechender Systeme mit der MFGT gegenüber der LLPT, da der Exponent der ersteren eine diagonale Gestalt hat, während der Exponent der LLPT eine nichtdiagonale Gestalt besitzt. Wie bereits erwähnt, bildet die jüngere Entwicklung der Theorie der Bi-Polaronen im Zusammenhang mit der Hoch- T_C -Supraleitung [23] oder auch der Polaronen-Ladungsdichtewellen [27], [70], [71] eine vielversprechende Perspektive für eine zukünftige Verwendung der MFGT in Mehr-Teilchen-Problemen.

Nach der Anwendung der MFGT auf den Hamiltonoperator eines Systems Abelscher

Symmetrie zeigen sich in den verbleibenden Gleichungen des Phononen-Subsystems (FG-Gleichungen) die beiden antagonistischen Tendenzen des originären Systems in besonders durchsichtiger Weise, so dass man daran denken kann, das effektive Phononenproblem ebenfalls durch unitäre Transformationen zu behandeln. Insbesondere legen es die beiden antagonistischen Tendenzen nahe, unitäre Produkt-Transformationen einzuführen, in denen jeder Faktor eine der antagonistischen Tendenzen repräsentiert.

Für das Dimer-Modell wurde dieses Konzept bereits anhand einer Produkt-Transformation aus Verschiebungs- und (einfachster) Reflexions-Transformation untersucht [50],[51]. Eine gewisse Schwäche dieser Versuche war es, dass die analytische Richtigkeit der Energiewerte für den Grenzfall kleiner Transfer-Parameter nur für den Grundzustand bestätigt werden konnte. Da diese Produkt-Transformation jedoch leicht handhabbar und vollständig durchführbar ist, wäre es wünschenswert, sie auch für höhere Zustände zu verwenden. Wir haben deshalb einen Weg angegeben, der es erlaubt, die Güte der betrachteten Produkttransformation auch für die Energiewerte der angeregten Zustände im Grenzfall kleinen Transfers analytisch zu diskutieren. Dies geschah mittels einer alternativen Produkt-Transformation, die das störungstheoretische Verhalten richtig wiedergibt. Durch Vergleich der Ergebnisse beider Rechnungen findet man, dass die Energie-Erwartungswerte bis zur Ordnung T^2 übereinstimmen. Dabei zeigt sich insbesondere, dass das richtige Debye-Waller-Verhalten durch unsere einfache Verschiebungs-Reflexions-Transformation wiedergegeben wird, i.e. die Terme ungerader Potenzen von T sind durch den Faktor $\exp[-D^2]$ abgeschwächt (*Debye-Waller screening*), während die Terme gerader Potenzen von T diesen Faktor nicht enthalten (*Debye-Waller peculiarity*).

Eine andere, in der Literatur häufig verwendete Produkt-Transformation besteht aus dem Produkt einer Verschiebungs- und einer Squeezing-Transformation. Eine Behandlung des Dimer-Modells mithilfe dieser Transformation zeigte jedoch deutlich

deren Schwächen: Die Debye-Waller-Anomalie im Grenzfall kleinen Transfers wurde hierbei nicht wiedergegeben. Damit sind die erzielten Energieeigenwerte für den Fall kleinen Transfers $T \ll 1$ und großer Kopplung $D \gg 1$ höher als die exakten Werte.

Fazit

Durch die Bereitstellung der MFGT können ausgedehnte Elektron-Phonon-Systeme mit abelscher Symmetrie von einem gekoppelten Elektron-Phonon-System auf ein phononisches Problem reduziert werden, in welchem allerdings noch eine Kopplung verschiedener Wellenfunktionen zum selben \mathbf{q} -Vektor über die elektronischen Bandindizes besteht. Dies gilt insbesondere auch bei Systemen, die allgemeiner gewählt sind, als das Fröhlich-Modell, also bei Systemen, die ein periodisches elektronisches Potential, Umklapp-Prozesse oder phononische Anharmonizitäten enthalten. Der bei der Behandlung des Fröhlich-Modells sehr erfolgreichen LLPT gelingt dagegen keine Diagonalisierung bezüglich des \mathbf{q} -Vektors, wenn ein periodisches elektronisches Potential einbezogen wird.

In dem verbleibenden phononischen Restproblem sind die beiden antagonistischen Tendenzen des gekoppelten Systems in besonders durchsichtiger Weise zu erkennen. Dies motiviert die Verwendung von Produkt-Transformationen, wobei jeder Faktor des Produktes eine der beiden Tendenzen repräsentiert. Diese Konzeption haben wir am Beispiel des Dimer-Modells im Detail demonstriert, wobei wir insbesondere das bisher nicht nachgewiesene analytisch korrekte Verhalten im Grenzfall kleinen Transfers gezeigt haben.

Anhang A

Operator-Umformungen

Da es nicht gerade üblich ist, Operatoren mithilfe einer Projektion in das Argument eines Kronecker-Deltas überzuführen, wollen wir an dieser Stelle eine ausführliche Erklärung der Rechnung abgeben, die wir vollzogen haben, um auf die Gleichung (6.11) zu kommen.

Wir betrachten den Ausdruck

$$M \equiv \frac{1}{(N+1)} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} e^{i\mathbf{n} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}} f(\mathbf{q}) \quad (\text{A.1})$$

Wir behaupten, M schreiben zu können als

$$M = \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} f(\mathbf{q}) \delta\left(\mathbf{q} + \mathbf{G} - \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}\right) \quad (\text{A.2})$$

wobei die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} bereits in Gleichung (4.74) definiert worden sind.

Der Operator $\sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}$ wirkt auf jede phononische Wellenfunktion, auf die er trifft. Dieser Operator hat die Eigenbasis $\{|\{n_q\}\rangle\}$, welche vollständig, orthogonal und normiert ist. Daher kann man jede Wellenfunktion als Linearkombination dieser Basisfunktionen darstellen,

$$|\Phi^{(ph)}\rangle = \sum_{\{n_{\mathbf{q}}\}} c_{\{n_{\mathbf{q}}\}} |\{n_{\mathbf{q}}\}\rangle \quad (\text{A.3})$$

Wir können folgende Umformungen vornehmen:

$$M |\Phi^{(ph)}\rangle = \sum_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} c_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} M |\{n_{\mathbf{q}''}\}\rangle \quad (\text{A.4})$$

$$= \sum_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} c_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} \frac{1}{(N+1)} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} e^{i\mathbf{n} \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}} f(\mathbf{q}) |\{n_{\mathbf{q}''}\}\rangle \quad (\text{A.5})$$

$$= \sum_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} c_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} \frac{1}{(N+1)} \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{n}} e^{i\mathbf{n} \left(\sum_{\mathbf{q}''} \mathbf{q}'' n_{\mathbf{q}''} \right)} f(\mathbf{q}) |\{n_{\mathbf{q}''}\}\rangle \quad (\text{A.6})$$

$$= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} f(\mathbf{q}) \delta\left(\mathbf{q} + \mathbf{G} - \sum_{\mathbf{q}''} \mathbf{q}'' n_{\mathbf{q}''}\right) \sum_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} c_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} |\{n_{\mathbf{q}''}\}\rangle \quad (\text{A.7})$$

$$= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} f(\mathbf{q}) \delta\left(\mathbf{q} + \mathbf{G} - \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}\right) \sum_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} c_{\{n_{\mathbf{q}''}\}} |\{n_{\mathbf{q}''}\}\rangle \quad (\text{A.8})$$

$$= \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} f(\mathbf{q}) \delta\left(\mathbf{q} + \mathbf{G} - \sum_{\mathbf{q}'} \mathbf{q}' b_{\mathbf{q}'}^\dagger b_{\mathbf{q}'}\right) |\Phi^{(ph)}\rangle \quad (\text{A.9})$$

Daraus erkennt man sofort die Gültigkeit der Gleichung (A.2) und damit die der Gleichungen (4.90) bzw. (6.11).

Anhang B

Invarianten

In diesem Anhang wollen wir einen kurzen Überblick über die jeweiligen Invarianten der verschiedenen Systeme und Untersysteme, die in dieser Arbeit behandelt werden, geben.

- i) Zunächst betrachten wir den rein elektronischen Teil des Fröhlich-Hamiltonians

$$H_{el}^{(F)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} \quad (\text{B.1})$$

Die hierin verborgene Symmetrie ist eine kontinuierliche Translationssymmetrie. Folglich lassen selbst kleinste kontinuierliche Translationen, erzeugt durch den elektronischen Impulsoperator $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$, das System unverändert. Daher ist der elektronische Impuls die Invariante des Systems,

$$\Pi_0^{(F)} = \mathbf{p} \quad (\text{B.2})$$

$\Pi_0^{(F)}$ ist eine vektorielle Invariante.

- ii) Der Fröhlich Hamiltonian

$$H^{(F)} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{q}} [V_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + h.c.] + \hbar \sum_{\mathbf{q}} \Omega_{\mathbf{q}} \left(b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.3})$$

zeigt eine diskrete Translationsinvarianz. Die Diskretheit wird durch den Elektron-Phonon-Kopplungs-Term verursacht, der nicht mit dem rein elektronischen Impuls vertauscht. Die Vektor-Invariante

$$\Pi^{(F)} = \mathbf{p} + \hbar \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \quad (\text{B.4})$$

wurde bereits von LEE, LOW und PINES [10] angegeben.

- iii) Wenn wir den rein elektronischen Teil des Fröhlich-Hamiltonians um ein periodisches Potential ergänzen,

$$H_{el} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{m}} V(\mathbf{r} - \mathbf{m}) \quad (\text{B.5})$$

erhalten wir ebenfalls ein diskretes translationsinvariantes System. In diesem Falle wird die Diskretheit durch die Elektronen verursacht. Wir finden die skalare Invariante

$$\Pi_0 = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{m} \mathbf{p} \right] \quad (\text{B.6})$$

- iv) Betrachten wir schließlich den allgemeinen Elektron-Phonon-Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} H = & \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} + \sum_{\mathbf{m}} V(\mathbf{r} - \mathbf{m}) + i \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{G}} \mathbf{e}(\mathbf{q} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} v(\mathbf{q}, \mathbf{G}) Q_{-\mathbf{q}} \\ & + \hbar \sum_{\mathbf{q}} \Omega(\mathbf{q}) \left(b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'', \mathbf{G}} K_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''}^{(\mathbf{G})} Q_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}'} Q_{\mathbf{q}''} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' - \mathbf{G}) \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

der ein Elektron-Phonon-System mit diskreter Translationsymmetrie repräsentiert, so erkennen wir, dass die Symmetrieeoperatoren $R_{\mathbf{m}}$ (siehe (4.23,4.30,4.47) Invarianten von H sind.

$$R_{\mathbf{m}} \equiv \Pi = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \mathbf{m} \left(\mathbf{p} + \hbar \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} \right) \right] \quad (\text{B.8})$$

Wir wollen darauf aufmerksam machen, dass der Exponent von (B.8) die Invariante $\Pi^{(F)}$ des Fröhlich-Hamiltonians ist.

Literaturverzeichnis

- [1] M. WAGNER, *Unitary Transformations in Solid State Physics* (North Holland, Amsterdam, 1986)
- [2] L. D. LANDAU, Phys. Z. Sowjetunion **3**, 664 (1933)
- [3] T. HOLSTEIN, Ann. Phys. **8**, 325 (1959)
- [4] T. HOLSTEIN, Ann. Phys. **8**, 343 (1959)
- [5] H. FRÖHLICH, *Introduction to the Theory of the Polaron*, in *Polarons and Excitons* edited by C. G. KUPER and G. D. WHITFIELD (Oliver and Boyd, London, 1963)
- [6] Y. TOYOZAWA, Prog. Theor. Phys. **26**, 29 (1961)
- [7] N. F. MOTT, in: E. K. H. SALJE, A. S. ALEXANDROV, W. Y. LIANG, *Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials*, Cambridge University Press Cambridge 1995, Chap. 1
- [8] S. PEKAR, J. Phys. (U.S.S.R.) **10**, 341 (1946)
- [9] S. PEKAR, J. Phys. (U.S.S.R.) **10**, 347 (1946)
- [10] T. D. LEE, F. E. LOW and D. PINES, Phys. Rev. B **90(2)**, 297 (1953)
- [11] D. PINES, *Intermediate-Coupling Polaron Theory*, from *Polarons and Excitons* edited by C. G. KUPER and G. D. WHITFIELD (Oliver and Boyd, London, 1963)

- [12] R. S. KNOX, In *Solid State Physics*, F. SEITZ and D. TURNBULL editors, Academic Press, New York (1963)
- [13] J. BARDEEN, L. COOPER and J. SCHRIEFFER, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [14] J. FRENKEL, Phys. Rev. **37**, 17 (1931)
- [15] J. FRENKEL, Phys. Rev. **37**, 1276 (1931)
- [16] E. A. SILINSH and V. ČÁPEK, *Organic Molecular Crystals*, AIP Press, New York (1994)
- [17] H. HAKEN, Il Nuovo Cimento **3**, 1230 (1956)
- [18] H. HAKEN, Fortschr. Phys. **6**, 271 (1958)
- [19] C. G. KUPER and G. D. WHITFIELD, *Polarons and Excitons* (Oliver and Boyd, London, 1963)
- [20] A. S. DAVYDOV, *Theory of Molecular Excitons*, Plenum Press, New York (1979)
- [21] G. H. WANNIER, Phys. Rev. **52**, 191 (1937)
- [22] N. F. MOTT, Trans. Faraday. Soc. **34**, 500 (1938)
- [23] A. ALEXANDROV and N. MOTT, Rep. Prog. Phys. **57**, 1197 (1994)
- [24] J. RANNINGER, Z. Phys. B **84**, 167 (1991)
- [25] N. F. MOTT, in: H. HAKEN, M. WAGNER, *Cooperative Phenomena*, Springer-Verlag Berlin 1973
- [26] A. S. ALEXANDROV and N. MOTT, *Polarons and Bipolarons*, World Scientific Publ., Singapore 1995
- [27] A. S. ALEXANDROV, J. RANNINGER, Phys. Rev. B **23**, 1796 (1981), Phys. Rev. B **24**, 1164 (1981)

- [28] M. R. SCHAFFROTH, Phys. Rev. **100**, 463 (1955)
- [29] I. FUGOL, Adv. Phys. **37**, 1 (1988)
- [30] CH. B. LUSHCHIK, in *Excitons*, edited by E. I. RASHBA and M. D. STURGE (North-Holland, Amsterdam, 1982), p. 505
- [31] R. L. FULTON and M. GOUTERMAN, J. Chem. Phys. **35(3)**, 1059 (1961)
- [32] F. T. HIOE, J. Math. Phys. **23(12)**, 2430 (1982)
- [33] E. T. JAYNES, *Microwave Laboratory Report*, Stanford University (1958)
- [34] F. W. CUMMINGS, Phys. Rev. A **140**, 1051 (1965)
- [35] M. WAGNER, *Gruppentheoretische Methoden in der Physik*, Vieweg (1998)
- [36] H. B. SHORE and L. M. SANDER, Phys. Rev. B **7(10)**, 4537 (1973)
- [37] M. WAGNER and A. KÖNGETER, Phys. Rev. B **39(7)**, 4644 (1989)
- [38] M. WAGNER and A. KÖNGETER, J. Chem. Phys. **91(5)**, 3036 (1989)
- [39] M. SONNEK and M. WAGNER, J. Chem. Phys. **97(7)**, 5037 (1992)
- [40] E. I. RASHBA, In *Excitons*, E. I. RASHBA and M. D. STURGE editors, North Holland, Amsterdam (1982)
- [41] Y. TOYOZAWA, In *Electronic Excitations and Interaction Processes in Organic Molecular Aggregats*, P. REINECKER, H. HAKEN and H. C. WOLF editors, Springer, Berlin (1990)
- [42] M. BORN and J. R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. (Leipzig) **84**, 457 (1927)
- [43] M. WAGNER and A. KÖNGETER, J. Chem. Phys. **88(12)**, 7550 (1988)
- [44] A. KÖNGETER and M. WAGNER, J. Chem. Phys. **92(7)**, 4003 (1990)

- [45] M. WAGNER and A. KÖNGETER, Journal of Luminescence **45**, 235 (1990)
- [46] H. EIERMANN, A. KÖNGETER and M. WAGNER, Journal of Luminescence **48+49**, 91 (1991)
- [47] H. EIERMANN and M. WAGNER, J. Chem. Phys. **96(6)**, 4509 (1992)
- [48] M. WAGNER and J. VÁZQUEZ-MÁRQUEZ, J. Phys. C: Solid State Phys. **20**, 1079 (1987)
- [49] M. WAGNER, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 2319 (1984)
- [50] M. WAGNER, J. Phys. A **18**, 1915 (1985)
- [51] M. SONNEK, TH. FRANK, and M. WAGNER, Phys. Rev. B **49**, 15637 (1994)
- [52] V. HEINE, *Group Theory in Quantum Mechanics* (Pergamon, New York, 1960)
- [53] M. TINKHAM, *Group Theory in Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, San Francisco, 1964)
- [54] M. HAMERMESH, *Group Theory and its Applications to Physical Problems* (Pergamon, New York, 1962)
- [55] J. S. LOMONT, *Applications of Finite Groups* (Academic Press, New York, 1959)
- [56] M. WAGNER, J. Phys. A: Math. Gen. **17**, 3409 (1984)
- [57] M. RAPP, M. WAGNER, J. Phys. A: Math. Gen. **30**, 2811 (1997)
- [58] K. HUANG, Proceedings of the Royal Society London A **215**, 352 (1951)
- [59] J. J. HOPFIELD, Phys. Rev. **112**(5), 1555 (1958)
- [60] M. SONNEK, H. EIERMANN and M. WAGNER, Phys. Rev. B **51**, 905 (1995)
- [61] R. E. PEIERLS, Ann. d. Physik, **3**, 1055 (1929)

- [62] R. E. PEIERLS, *Quantum Theory of Solids* (University Press, Oxford, 1955)
- [63] H. BARENTZEN, *phys. stat. sol. (b)* **71**, 245 (1975)
- [64] L. F. LEMMENS, J. T. DEVREESE and F. BROSENS, *phys. stat. sol. (b)* **82**, 439 (1977)
- [65] T. ALTANHAN and B. S. KANDEMIR, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 6729-6736 (1993)
- [66] T. FRANK, Doktorarbeit, 1998
- [67] M. SONNEK, Doktorarbeit, 1996
- [68] U. HERFORT, Doktorarbeit, 2000
- [69] H. EIERMANN, M. SONNEK and M. WAGNER, *Journal of Luminescence* **58**, 47 (1994)
- [70] K. KUBO and S. TAKADA, *J. Phys. Soc. Japan* **52**, 2108 (1983)
- [71] S. AUBRY, in *Microscopic Aspects of Nonlinearity in Condensed Matter*, (Edited by A. R. BISHOP et al., NATO ASI Series, Series B vol. **264**, p. 105-114, Plenum Press, New York, 1991)
- [72] I. S. GRADSHTEYN and I. M. RYZHIK, *Tables of Integrals, Series and Products* (Academic Press, 5th edition, 1994)
- [73] I.G. LANG and Y. A. FIRSOV, *Sov. Phys. JETP* **16**, 1301 (1963)
- [74] M. SONNEK and M. WAGNER, *Phys. Rev. B* **53(6)**, 3190 (1996)

Danksagung

Ohne die kräftige Unterstützung, die ich von allen Seiten genossen habe, wäre diese Promotion nicht durchführbar gewesen. Daher danke ich von ganzem Herzen

- Herrn Prof. Dr. Max Wagner für die intensive Betreuung und Zusammenarbeit, für die weitsichtige und flexible inhaltliche Zielsetzung, für die großzügige Respektierung meiner parallel laufenden Ausbildung zum Lehrer sowie meiner zahlreichen Unterrichte und nicht zuletzt für anregende Gespräche über die Musik im allgemeinen und jener Richard Wagners im besonderen,
- Herrn Prof. Dr. Arne Wunderlin für die vorbehaltlose Übernahme des Mitberichts,
- Herrn Prof. Dr. Dieter Schweitzer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfung,
- Frau Ildiko Poljak, die stets mit großer Zuvorkommenheit und mit viel Humor für die alltäglichen und organisatorischen Belange da war,
- Dem Team der System-Manager, die mir stets mit Geduld und Engagement über die Eigenwilligkeiten der „Blehdackel,, hinweghalfen,
- Dr. Heinz Russ, meinem guten Freund, der mir in schwerer Stunde eindringlich zur Weiterführung der Promotion geraten hatte,
- Markus Grimm, meinem langjährigen Zimmergenossen, der mir in mancherlei Hinsicht die Augen öffnete,

- Allen Diplomanden und Doktoranden des Institutes für Theoretische Physik Teil III, für Diskussionen, small talks und social events,
- Meinen Eltern, Verwandten und Bekannten sowie meiner Freundin Ute für ihre Zusprache und ihr Vertrauen in meine Geduld und Disziplin.