SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Osor Slaven Barišić

VARIJACIJSKE I NUMERIČKE METODE U ISTRAŽIVANJU SVOJSTAVA POLARONA

MAGISTARSKI RAD

Zagreb, 2001.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Osor Slaven Barišić

VARIJACIJSKE I NUMERIČKE METODE U ISTRAŽIVANJU SVOJSTAVA POLARONA

MAGISTARSKI RAD

predložen Fizičkom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog stupnja
magistra prirodnih znanosti fizike

Zagreb, 2001.

Ovaj magistarski rad izrađen je na Institutu za fiziku u Zagrebu, pod vodstvom prof. dr. sc. Ive Batistića, u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu. Zahvaljujem mu na pomoći koju mi je pružio tokom pisanja ove radnje mnogobrojnim savjetima, razgovorima, te ispravkama rukopisa. Također se zahvaljujem dr. sc. Davorinu Lovriću na prijateljskoj podršci.

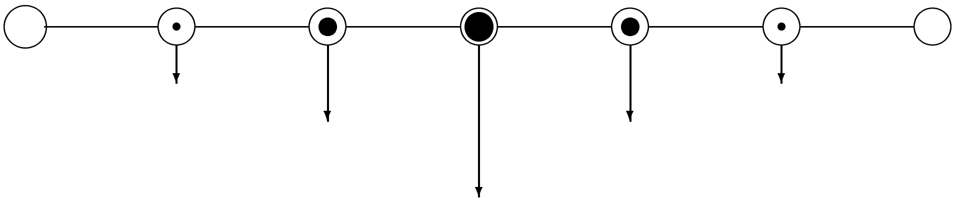
Sadržaj

1 Uvod

1.1 Polaroni

1.1.1 Pojam polarona

Pojam polarona početno se vezao uz vodljivi elektron (ili šupljinu) unutar polarne (ionske) kristalne rešetke. Prisustvo elektrona polarizira okolnu kristalnu rešetku (korijen riječi polaron dolazi od riječi polarizacija), a ovoj polarizaciji odgovara prostorna deformacija rešetke. Deformacija usporava elektron u njegovom gibanju duž rešetke, smanjujući efektivnu energiju njegovih preskoka na susjedne čvorove. No, ovaj gubitak na energiji, kao i onaj koji je posljedica energije potrebne za deformiranje rešetke u odnosu na njezino ravnotežno stanje, biva nadoknađen energijom privlačnog međudjelovanja elektrona i polarizirane rešetke. Gibajući se kroz kristal elektron stoga vuče za sobom i polarizaciju, te se on i pridružena deformacija rešetke mogu tretirati kao kvazi-čestica.



Slika 1: Čvorovi rešetke prikazani su kružićima. Gustoća vodljivog elektrona (šupljine) na pojedinom čvoru rešetke simbolizirana je zacrnjenim kružićima. Elektron međudjeluje s atomima (ionima) okolne rešetke, odnosno dovodi do polarizacije rešetke. Polarizaciji odgovara prostorna deformacija rešetke koja je opisana strelicama. Elektron se giba duž kristalne rešetke, no u ovom gibanju sudjeluje i deformacija. Ovako vezani, elektron i deformacija tvore kvazi-česticu koja se zove polaron.

Pojava polarona posebno je istražena u ionskim kristalima gdje je Coulombovo međudjelovanje između elektrona i iona rešetke veliko. U kovalentnim kristalima, čvorišta kristalne rešetke su u prosjeku neutralna, ali i tada postoje mehanizmi elektron-fononskog vezanja koji mogu dovesti do stvaranja polarona. Kao primjer neka bude spomenut model u kojem deformacija rešetke prouzrokuje promjenu preklapanja elektronskih orbitala na susjednim čvorovima rešetke, što onda vodi na efektivno elektron-fononsko međudjelovanje.

Da bi polaron kao kvazi-čestica bila prostorno i spektralno dobro definirana, koncentracija vodljivih elektrona koji stvaraju polarone u promatranom sustavu ne smije biti prevelika. U suprotnom, međudjelovanje elektrona jednog polarona s deformacijom rešetke koja pripada drugom polaronu može dovesti do toga da se razna polaronska stanja počnu međusobno preklapati. Tada je često bolje s jednoelektronskog pristupa prijeći na pristup koji sustav promatra preko međudjelovanja elektronskog kolektiva s rešetkom. Tako su sustavi o kojima se susreću polaronska stanja obično oni u kojima je koncentracija slobodnih nosioca naboja mala, dakle izolatori i poluvodiči.

1.1.2 Delokalizirani i samouhvaćeni polaroni

Osnovna podjela polarona izvodi se na osnovu njihove mobilnosti. Uobičajena terminologija poistovjećuje polarone čija je mobilnost znatna s velikim polaronima, dok one čija je mobilnost zanemariva s malim polaronima. No, pojmovi velikog i malog polarona ujedno se koriste i za podjelu polarona prema širini deformacije rešetke koja im je pridružena. Tako veliki polaron označava polarone za koje se deformacija proteže preko većeg broja čvorova rešetke, dok mali polaron označava polarone za koje je deformacija lokalizirana gotovo u potpunosti na čvoru s elektronom. Iz ovog razloga, podjela polarona prema mobilnosti na velike i male nije najsretnija. Primjerice, u ovom radu nađeni su polaroni zanemarive mobilnosti koji nisu ujedno i mali po širini pridružene deformacije rešetke.

U sustavima gdje je međudjelovanje elektrona i atoma kristalne rešetke slabo, mobilnost polarona bliska je mobilnosti slobodnih elektrona. Mala deformacija rešetke čini efektivnu masu polarona tek nešto većom od efektivne mase slobodnog elektrona, te su polaroni delokalizirani. U suprotnoj granici, kada je međudjelovanje elektrona i atoma kristalne rešetke jako, elektron i deformacija rešetke prostorno su lokalizirani, odnosno polaron je kao cjelina samouhvaćen. Ovakav polaron se ipak može gibati, no na vrlo sporoj vremenskoj skali, rijetko tunelirajući s čvora na čvor rešetke. Efektivna vjerojatnost preskoka polarona na susjede čvorove se međutim može povećati zbog termičkih pobuđenja rešetke, što za posljedicu ima veću mobilnost samouhvaćenih polarona.

1.1.3 Bipolaroni

Pomoću polarona je moguće objasniti mnoga svojstva koja se opažaju u raznim materijalima. Primjerice, već na prvi pogled je jasno da će mobilnost polarona neposredno određivati svojstva vodljivosti pojedinih materijala u kojima su oni prisutni, ili da će koncentracija polarona (vodljivih elektrona) znatno utjecati na fononski dio spektra. Također, posebno zanimljivim mogu biti efekti koji dolaze od polaron-polaron međudjelovanja.

U odsustvu međudjelovanja elektrona i rešetke, parovi elektrona će se međusobno odbijati. Međutim, za par polarona ovo ne mora biti točno. Dva polarona mogu imati nižu energiju ako im pridruženi elektroni kooperativno deformiraju rešetku, što u konačnici vodi na efektivno privlačenje dvaju elektrona. Ovako vezana par polarona naziva se bipolaronom. Bipolarni, između ostaloga, imaju posebnu važnost u nekim tumačenjima supravodljivosti.

1.1.4 Izotopni efekt

Jednostavnu potvrdu neposrednog utjecaja titranja atoma kristalne rešetke na elektrone daje, kroz mehanizam supravodljivosti mnogih metala, izotopni efekt. Naime, pojedini izotopi istog elementa razlikuju se u masi, dok su im kemijska i električna svojstva vrlo slična. To znači da će metal koji se proučava imati gotovo istu kristalnu strukturu i elektronske vrpce neovisno o tome koji je izotop rabljen pri njegovoj sintezi.

Najčešće je utjecaj dinamike kristalne rešetke na nosioce naboja dan preko fononskih frekvencija, odnosno preko mase atoma koji čine kristalnu rešetku. Mjereći temperaturu supravodljivog prijelaza, i koristeći proporcionalnosti

$$k_B T_c \sim \hbar\omega_D \sim M^\alpha \ ,$$

gdje je M masa izotopa, T_c kritična temperatura supravodljivog prijelaza, a ω_D Debyeva frekvencija, moguće je odrediti potenciju α. Za mnoge metale pokazuje se da je $\alpha \approx -1/2$, upravo kao što to predviđa BCS teorija temeljena isključivo na elektron-fononskom međudjelovanju.

1.2 Polaroni u raznim materijalima

1.2.1 Polaroni u ionskim kristalima

Kao što je već spomenuto, polaronska stanja pridružuju se i ionskim i kovalentnim kristalima. Primjerice, mjereći ciklotronskom rezonancijom efektivnu masu polarona, te raznim tehnikama konstantu elektron-fononskog vezanja, za niz materijala dobivena je slijedeća tablica, [1],

	KCl	KBr	AgCl	AgBr	ZnO	PbS	InSb	GaAs
N_{tot}^{pol}	3.97	3.52	2.00	1.69	0.85	0.16	0.014	0.06
m_{pol}/m_{el}	2.5	2.2	1.5	1.4	-	-	1.0	-

N_{tot}^{pol} je srednji broj fonona vezan uz polaron, te on približno odgovara omjeru energije elektron-fononskog vezanja i energije jednog fonona. Vrijednost efektivne mase slobodnog nosioca naboja m_{el} nije za materijale u tablici moguće izmjeriti neposredno, već se ona dobiva iz efektivne mase polarona i jakosti elektron-fononskog vezanja preko relacija izvedenih iz teorijskih razmatranja.

1.2.2 Kvazi-jednodimenzionalni vodiči

Kvazi-jednodimenzionalni vodiči u kojima vrpca fermionskog plina međudjeluje s rešetkom mogu umjesto metalnih svojstava, zbog pojave Peierlsove nestabilnosti, pokazivati poluvodička, odnosno izolatorska svojstva. Peierlsova nestabilnost označava nestabilnost rešetke na statičku deformaciju valnog vektora $2k_F$, (k_F je Fermijev vektor). U sustavima u kojima se ova nestabilnost pojavljuje, na Fermijevoj površini se otvara energetski procijep. Primjerice, polupopunjena elektronska vrpca uslijed Peierlsove nestabilnosti biva podijeljena na punu valentnu vrpcu (ispod procijepa) i praznu vodljivu vrpcu (iznad procijepa). Sustav statički deformirane rešetke i popunjene valentne vrpce tako, zbog elektron-fononskog međudjelovanja, ima nižu energiju od sustava nedeformirane rešetke i polupopunjene vrpce fermionskog plina.

Ako Peierlsova deformacija udvaja jediničnu ćeliju početne nedeformirane rešetke, širina energetskog procijepa, koji je posljedica Peierlsove nestabilnosti, određuje svojstva vodljivosti sustava kada nema dopiranja. No, dodavanjem nečistoća moguće je stvoriti višak naboja u vodljivoj vrpci iznad energetskog procijepa, odnosno manjak u valentnoj vrpci ispod energetskog procijepa, što može znatno utjecati na vodljivost pojedinog materijala. Obično se ovako stvoreni slobodni nosioci naboja pridružuju polaronskim stanjima, odnosno općenitije, kada u stvaranju stanja sudjeluje više vrpci, solitonskim stanjima kojima je svojstvena prostorna korelacija slobodnog nosioca naboja i deformacije rešetke.

1.2.3 Vodljive plastike

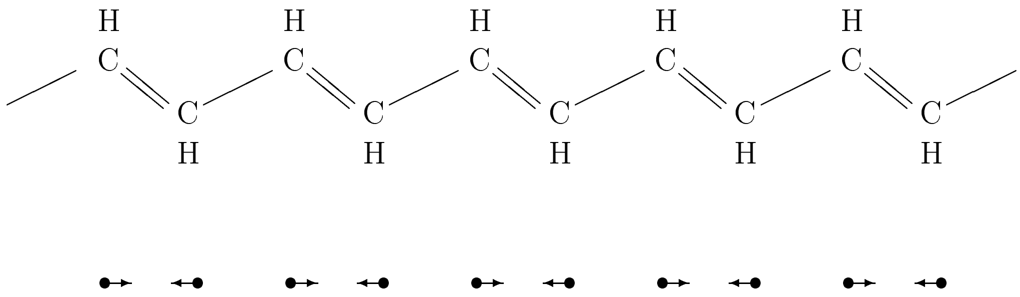
Vodljive plastike[1] primjer su materijala za koje se predloženi teorijski modeli vrlo dobro slažu s eksperimentalnim rezultatima. Kako se poopćenjem polaronske teorije objašnjavaju posebno uzbudljiva svojstva vodljivosti ovih materijala, oni su posredno predmet proučavanja i ovog rada.

Vodljive plastike obuhvaćaju brojnu skupinu kvazi-jednodimenzionalnih spojeva kojima je zajedničko da se sastoje od lanaca $(CH)_x$ skupina. U ovisnosti o načinu na koji su ostvarene veze između atoma ugljika ovi se lanci mogu znatno razlikovati, a osim s vodikovim atomima, atomi ugljika mogu se vezati i s drugim atomima, odnosno atomskim skupinama.

Poliacetilen, čiji je jedan izomer (*trans*-poliacetilen) prikazan na slici 2, vodljiva je plastika posebno jednostavne strukture. sp^2 hibridiziranim atomima ugljika pridružene su tri σ orbitale koje leže u ravnini, i jedna π orbitala koja je okomita na ravninu σ orbitala. Atomi ugljika međusobno su naizmjence povezani kratkim, odnosno dugim π vezama. Alternirajuća veza ostvaruje se preko elektrona π orbitala. π elektroni tvorili bi polupopunjenu vrpcu da nema Peierlsove nestabilnosti. Ovako, rešetka je dimerizirana, a vrpca π elektrona razdvojena je na valentnu i vodljivu vrpcu.

Dopiranjem poliacetilena moguće je dramatično promijeniti njegovu vodljivost. Primjerice, dopiranje *cis*-poliacetilena s AsF_5 dovodi do povećanja njegove vodljivosti čak za faktor 10^{11}. Pri nižim dopiranjima eksperimentalno je utvrđeno da su slobodni nosioci naboja povezani s stvaranjem polaronskih, solitonskih, i drugih lokaliziranih stanja, koja predviđaju teorijska razmatranja. Energije ovih stanja leže u energetskom procijepu između valentne i vodljive vrpce, a unutar lanca spomenuta stanja se protežu preko nekoliko (CH) skupina. Općenito, vodljivost cijele grupe vodljivih polimera obuhvaća raspon od 10^{-10} do 10^7 S/m. Primijetimo da je navedena gornja vrijednost vodljivosti bliska vodljivosti srebra i bakra koja iznosi oko 10^8 S/m.

[1] Zgodno je primijetiti da je Nobelova nagrada za kemiju, prošle, 2000. godine dodijeljena je A. J. Heegeru, A. G. MacDiarmidu i H. Shirakawi, "za otkrivanje i razvoj vodljivih plastika".



Slika 2: Potpuno dimerizirana rešetka *trans*-poliacetilena. Jednostruke i dvostruke linije između atoma ugljika simboliziraju duge (slabe) i kratke (jake) π veze.

1.3 Kratki pregled teorijskih istraživanja

1.3.1 Povijesni osvrt

L. D. Landau je prvi još 1933. godine izložio zamisao o elektronu koji je prostorno lokaliziran (samouhvaćen) zbog jakog međudjelovanja njega i okolne deformacije kristalne rešetke, [2]. Kratki izvadak iz Landauovog pionirskog rada glasi:

"*Sada smo u stanju prepoznati dva kvalitativno različita slučaja. Energetski najpovoljnije stanje sustava može odgovarati, prvo, nedeformiranoj rešetki i elektronu čije je gibanje približno "slobodno", i drugo, elektronu uhvaćenom unutar područja gdje je rešetka jako deformirana.*"

No, i pored toga što je u međuvremenu objavljen iznimno veliki broj radova o sustavima u kojima se elektron veže za deformaciju kristalne rešetke, priroda samouhvata polarona, kao i mnoga druga svojstva vezana uz polarone, predmet su intenzivnih istraživanja koja se provode i danas.

Rana teorijska razmatranja temeljila su se na poluklasičnom pristupu u kojem se rešetka opisivala preko klasične makroskopske polarizacije. 1950. godine Fröhlich, Pelzer i Zienau predložili su prvi mikroskopski model u kojem je stupnjevi slobode rešetke opisani kvantno, odnosno preko fonona, [3]. Pripadajući hamiltonijan se danas naziva Fröhlichovim hamiltonijanom. On opisuje dugodosežno međudjelovanje između elektrona i longitudinalnih optičkih fonona. Osim Fröhlichovog modela, tokom vremena predloženi su još mnogi drugi elektron-fononski modeli, od kojih su neki vrlo uspješno objasnili svojstva pojedinih materijala.

T. D. Holstein je svoj model, koji je ujedno polazišna točka ovog rada, objavio 1959. godine, [4]. Njemu se sam autor vraćao u svom znanstvenom radu više puta, a posebno je zanimljiv njegov posljednji rad [5] u kojem on i L. A. Turkevich vrlo detaljno, na temelju adijabatskog pristupa, proučavaju utjecaj gibanja polarona na lokalne fonone koji su vezani uz deformaciju rešetke polarona. Holsteinov model opisuje kratkodosežno međudjelovanje elektrona i optičkih fonona, a kristalna rešetka je za razliku od Fröhlichovog modela tretirana diskretno.

1.3.2 Holsteinov model

Holsteinov model se često koristi za proučavanje jednoelektronskih stanja u sustavima u kojima elektron međudjeluje s rešetkom. Primjena Holsteinovog modela međutim nije ograničena samo na jednoelektronska stanja kao ovaj rad, već se model koristi i za proučavanja fizikalnih sustava u kojima cijela elektronska vrpca, uz razne popunjenosti, međudjeluje s rešetkom. Iako je u ovom radu najviše pažnje posvećeno jednodimenzionalnom Holsteinovom modelu, postoji također i opsežna literatura koja ovim modelom proučava dvodimenzionalne i trodimenzionalne sustave.

I pored toga što je Holsteinov model možda jedan od najjednostavnijih modela koji opisuje elektron-fononske sustave, on sadrži mnoga fizikalna svojstva koja su prisutna u složenijim modelima. Njegova jednostavnost donekle sputava neposrednu primjenu dobivenih rezultata na stvarne fizikalne sustave, no opet, dobrim razumijevanjem rezultata ovog jednostavnog modela stvaraju se bolje pretpostavke za razumijevanje rezultata složenijih modela, koji bolje odgovaraju stvarnom stanju u materijalima.

1.3.3 Metode

Zbog toga što je broj pobuđenih stanja kristalne rešetke neograničen, računanje energije i valne funkcije Holsteinovog polarona složen je matematički problem. Niz metoda predložen je u tom smislu, a ovdje se sada osvrnimo samo na one najuspješnije.

Metoda kvantnog Monte Carlo računa, [6, 7], temelji se na računu integrala po putovima za elektron-fononski sustav na konačnoj temperaturi. Pomoću ove metode mogu se proučavati termodinamička svojstva sustava. U granici vrlo niskih temperatura, ovom metodom proučavana su i svojstva osnovnog stanja sustava (polarona). Međutim, spomenuta granica dovodi do numeričkih problema zbog kojih do sada objavljeni rezultati za energiju polarona, korelaciju elektrona i deformacije rešetke, te efektivnu masu polarona, pokazuju određene greške u odnosu na rezultate drugih metoda.

Globalna-lokalna metoda, [8], je varijacijska metoda s velikim brojem parametara, koja odnosu na sve druge varijacijske metode rabljene u istraživanjima Holsteinovog polarona, daje najbolje rezultate. Opći oblik varijacijske funkcije na kojoj se ova metoda temelji dan je jednostavnim analitičkim izrazom, no iščitavanje rezultata donekle otežava činjenica da se varijacijski parametri (amplituda deformacije rešetke, elektronska funkcija) dani u impulsnom prostoru. Posebnu uspješnost, za razliku od mnogih drugih varijacijskih metoda, Globalna-lokalna metoda pokazuje u računima polaronskih stanja čiji se impuls znatnije razlikuje od nule.

Metoda grupe renormalizacije za matricu gustoće, [9, 10], složena je numerička metoda koja u određenim područjima parametara daje vrlo točne rezultate. Metoda je rabljena za neposredni račun polaronskih stanja iščezavajućeg srednjeg impulsa za sustave kristalne rešetke s konačnim brojem čvorova, a uporabom cikličkih rubnih uvjeta i za račun polaronskih stanja bilo kojeg impulsa. Ovdje je zgodno primijetiti da uporaba cikličnih rubnih uvjeta vodi na nižu energiju osnovnog stanja sustava kako se broj čvorova rešetke modeliranog sustava smanjuje. Da bi doprinosi što dolaze od rubnih uvjeta bili zanemarivi, modelirani sustavi s konačnim brojem čvorova moraju biti stoga dovoljno veliki u odnosu na širinu polarona. Tek tada je moguće dobivene rezultate pridružiti sustavu beskonačne rešetke.

Najbolji rezultati u slučaju Holsteinovog polarona dobiveni su raznim metodama egzaktne dijagonalizacije, [23]-[26]. Točnost rezultata citiranih metoda ovisi o parametrima hamiltonijana, no za onaj dio parametarskog područja koji se najčešće proučava u literaturi rezultati sustavno konvergiraju k točnim vrijednostima. Dvije metode egzaktne dijagonalizacije obrađene su i unutar ovoga rada, te će u sljedećim poglavljima biti o njima više riječi.

2 Holsteinov model

2.1 Holsteinov hamiltonijan

Holsteinov hamiltonijan dan je izrazom

$$
\begin{aligned}
\hat{H} &= -t \sum_{n,s} c_{n,s}^{\dagger} \left(c_{n+1,s} + c_{n-1,s} \right) + \hbar\omega \sum_{n} b_n^{\dagger} b_n \\
&- g \sum_{n,s} c_{n,s}^{\dagger} c_{n,s} \left(b_n^{\dagger} + b_n \right) .
\end{aligned} \tag{1}
$$

$c_{n,s}^{\dagger}$ je operator stvaranja elektrona na n-tom čvoru rešetke, dok s označava njegov spin. $b_n^{\dagger}$ je pak operator stvaranja fonona na n-tom čvoru rešetke. Elektronski dio hamiltonijana opisuje elektrone u aproksimaciji čvrste veze i aproksimaciji prvih susjeda. Stupnjevi slobode koji su pridruženi rešetki opisani su pak samo jednom granom optičkih fonona. Njihova disperzija nije uključena u model, odnosno, fononske frekvencije dane su Einsteinovom aproksimacijom, $\omega(k) = \omega$. Međudjelovanje između elektrona i rešetke razmjerno je gustoći elektrona i deformaciji rešetke. Ono je i lokalne prirode pošto elektron međudjeluje s rešetkom samo na čvoru na kojem se nalazi.

t je energija preskoka elektrona na susjedni čvor, dok je $\hbar\omega$ energija fonona. g je pak energija elektron-fononskog međudjelovanja. Holsteinov hamiltonijan ovisi samo o omjeru dva nezavisna energetska parametra, primjerice $g/\hbar\omega$ i $t/\hbar\omega$, tako da će u ovom radu kao jedinica za energiju biti rabljena energija fonona $\hbar\omega$.

Stupnjeve slobode rešetke često je zgodno izraziti preko operatora položaja i impulsa atoma (molekula) koji su pridruženi pojedinim čvorovima rešetke,

$$
\hat{x}_n = x_0 \left(b_n^{\dagger} + b_n \right) , \quad \hat{p}_n = i p_0 \left(b_n^{\dagger} - b_n \right) . \tag{2}
$$

Ovdje je $x_0 = \sqrt{\hbar/2M\omega}$ prostorna neodređenost titranja kvantnog harmoničkog oscilatora u osnovnom stanju, dok je $p_0 = \sqrt{M\hbar\omega/2}$ neodređenost ovog titranja u impulsu. M je masa atoma (molekula) čija titraja promatramo. Ako je konstanta opruge rešetke dana s κ, onda je frekvencija ω dana s $\omega^2 = \kappa/M$.

Konstanta vezanja između elektrona i deformacije rešetke α, u izrazu $g = \alpha x_0$ ne ovisi o masi M. Ova činjenica omogućuje da se izabere takav skup parametara hamiltonijana u kojem samo jedan parametar ovisi o masi M,

$$
t = \hbar^2/2m_{el}a^2 , \quad M = \frac{\kappa}{\omega^2} , \quad \varepsilon_p = \frac{\alpha^2}{2\kappa} = \frac{g^2}{\hbar\omega} . \tag{3}
$$

a je udaljenost između pojedinih čvorova rešetke, odnosno stopa rešetke, dok je ε_p energija vezanja polarona u granici $t = 0$, koja se često naziva energijom vezanja malog polarona. Izbor parametara (3) posebno je pogodan pri raspravi adijabatske granice parametara kada je M znatno veće od efektivne mase elektrona m_{el}, $m_{el}/M \to 0$. U ovoj granici, kao jedina dva relevantna parametra preostaju t i ε_p, neovisni o M.

2.2 Pravilo sume za ukupnu srednju deformaciju rešetke

Ukupna srednja deformacija rešetke za bilo koje svojstveno stanje Holsteinovog hamiltonijana ovisi samo o omjeru parametara $g/\hbar\omega$. Ovo proizlazi iz jednostavnog pravila sume o kojem će sada biti nešto više riječi. Prvi korak u postavljanju ovog pravila učinjen je u [11], dok je njegov ovdje izneseni oblik dan u [12].

Koristeći standardne izraze za $c^\dagger_{k,s}$ i $b^\dagger_q$,

$$c^\dagger_{k,s} = 1/\sqrt{N}\sum_n e^{-ikna} c^\dagger_{n,s}\ , \quad b^\dagger_q = 1/\sqrt{N}\sum_n e^{-iqna} b^\dagger_n\ ,$$

Holsteinov hamiltonijan (1) moguće je napisati u impulsnom prostoru elektrona i fonona, i rastaviti na dva člana, $\hat{H} = \hat{H}_{k,q\neq 0} + \hat{H}_{q=0}$,

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{k,q\neq 0} &= -2t\sum_{k,s}\cos(ka)\ \hat{n}_{k,s} + \hbar\omega\sum_{q\neq 0}\hat{n}_q \\
&- g/\sqrt{N}\sum_{k,s,q\neq 0} c^\dagger_{k+q,s}c_{k,s}(b_q + b^\dagger_{-q})\ , \\
\hat{H}_{q=0} &= \hbar\omega\ \hat{n}_{q=0} - gN_{el}/\sqrt{N}\ (b_{q=0} + b^\dagger_{q=0})\ .
\end{aligned}$$

U gornjim izrazima je $\hat{n}_{k,s}$ operator broja elektrona u stanju k, s, $\hat{n}_{k,s} = c^\dagger_{k,s}c_{k,s}$. Operator broja fonona u stanju q označen je s $\hat{n}_q = b^\dagger_q b_q$. Ukupni broj elektrona u sustavu se ne mijenja i dan je s $N_{el} \equiv \sum_{k,s}\hat{n}_{k,s}$. Član koji sadrži samo $q = 0$ fononske operatore, $\hat{H}_{q=0}$, moguće je prevesti u dijagonalni oblik korištenjem unitarnog operatora $\hat{S}_q(\xi)$,

$$\hat{S}^{-1}_{q=0}(\xi)\hat{H}_{q=0}\hat{S}_{q=0}(\xi) = \hbar\omega\ \hat{n}_{q=0} - (N_{el}g)^2/N\hbar\omega\ ,$$

gdje je

$$\hat{S}_q(\xi) = \exp(\xi b^\dagger_q - \xi^* b_q)\ , \quad \xi = N_{el}g/\sqrt{N}\hbar\omega\ .$$

Bilo koje svojstveno stanje člana $\hat{H}_{q=0}$,

$$\hat{S}_{q=0}(\xi)|n_{q=0}\rangle\ ,$$

ima istu srednju ukupnu deformaciju rešetke, $\overline{x}_{tot} = \sum_n \overline{x}_n$,

$$\begin{aligned}
\overline{x}_{tot} &= x_0\sqrt{N}\langle n_{q=0}|\hat{S}^{-1}_{q=0}(\xi)(b^\dagger_{q=0} + b_{q=0})\hat{S}_{q=0}(\xi)|n_{q=0}\rangle \\
&= x_0\sqrt{N}(\xi^* + \xi) = 2x_0N_{el}g/\hbar\omega\ ,
\end{aligned} \tag{4}$$

koja ne ovisi o parametru t. Kako $q = 0$ član hamiltonijana, $\hat{H}_{q=0}$, komutira s članom $q \neq 0$, $\hat{H}_{k,q\neq 0}$,

$$[\hat{H}_{q=0}, \hat{H}_{k,q\neq 0}] = 0 \ ,$$

proizlazi da bilo koje svojstveno stanje ukupnog hamiltonijana $\hat{H}$ ima istu srednju deformaciju rešetke (4). Naime, fononski dio svojstvenog stanja ukupnog hamiltonijana može biti uvijek predstavljen direktnim produktom dvije grupe stanja, prve koja u sebi uključuje samo $q = 0$ fonone, i druge koje uključuje samo $q \neq 0$ fonone. Izraz (4) zvat će se u nastavku ovog rada pravilom sume za srednju deformaciju rešetke.

Činjenica da je srednja vrijednost deformacije rešetke koja je pridružena svojstvenom stanju hamiltonijana dana jednostavnim izrazom (4), može biti upotrebljena pri računanju svojstvenih stanja. Ovisno o metodi, pravilo sume za srednju deformaciju rešetke može biti izravno uključeno u račune, ili ako to nije slučaj, može barem poslužiti za provjeru dobivenih rezultata.

Pravilo sume za srednju deformaciju rešetke nije ograničeno brojem elektrona ili dimenzijom sustava. Štoviše, ono osim u Holsteinovom modelu, postoji i u drugim sličnim modelima gdje postoji elektron-fononsko međudjelovanje koje je razmjerno prostornoj deformaciji rešetke i lokalnoj gustoći elektrona.

2.3 Impuls polarona

Impuls sustava suma je elektronskih i fononskih impulsa. Stoga se operator ukupnog impulsa sustava, $\hat{K}$, može prikazati slijedećim izrazom,

$$\hat{K} = \sum_k k \ \hat{n}_k + \sum_q q \ \hat{n}_q \ .$$

$\hat{K}$ komutira s hamiltonijanom, pa svojstvena stanja hamiltonijana mogu biti izabrana tako da su ujedno i svojstvena stanja operatora impulsa $\hat{K}$. Stanja najnižih energija koja su pridružena Holsteinovom hamiltonijanu su stanja u kojima su elektron i fononi (deformacija rešetke) prostorno korelirani, odnosno tvore polaronska stanja. Za takva stanja sustava impuls polarona je ujedno i impuls sustava.

3 Metode

3.1 Uvod

Sve metode koje su u ovom radu upotrijebljene kako bi se približno izračunala polaronska stanja, odnosno ona stanja koja pripadaju donjem dijelu spektra Holsteinovog hamiltonijana, zasnivaju se na varijacijskom principu. S fizičkog i matematičkog stanovišta one se međusobno znatno razlikuju, pa će svaka od metoda biti unutar ovog poglavlja posebno obrazložena. U uvodu primijetimo da su jednostavne metode, s malim brojem varijacijskih parametara, korištene kako bi se bolje razumjela fizikalna pozadina preciznih rezultata dobivenih metodama koje su numerički vrlo zahtjevne, jer odgovaraju velikom broju varijacijskih parametara.

Glavna prednost varijacijskih metoda s malim brojem parametara leži u činjenici da one omogućuju jednostavnu kvalitativnu analizu ovisnosti varijacijskih parametara o parametrima hamiltonijana. S druge strane, njihovi kvantitativni rezultati, osim u posebnim slučajevima, imaju manju vrijednost, i ponekad nisu dovoljni za potpun opis problema. Numeričke greške koje su posljedica učinjenih aproksimacija pri konstrukciji varijacijskih valnih funkcija s malim brojem parametara, naime, mogu čak ponekad dovesti i do pogrešnih zaključaka.

Složene numeričke metode omogućuju dobivanje točnih ili gotovo točnih rezultata. No, u slučaju ovih metoda praktički je nemoguće izravno analizirati izračunate valne funkcije, odnosno dobiti njihov zapis u fizikalno preglednom analitičkom obliku. Ipak, konzultirajući valne funkcije varijacijskih valnih funkcija s malim brojem varijacijskih parametara, može se steći dosta jasna slika točne valne funkcije. Koristeći dakle usporedno i jednostavne i složene metode, te uspoređujući njihove rezultate, moguće je s većom sigurnošću razdvojiti fizikalna svojstva računatih veličina od efekata koji su posljedica učinjenih aproksimacija.

3.2 Koherentna stanja

3.2.1 Pomaknuti harmonički oscilator

U ovom poglavlju ukratko će biti izložen formalizam i svojstva koherentnih stanja koja se često koriste unutar ovog rada. Naime, svojstva koherentnih stanja prenose se na svojstva dobivenih rezultata, pa se čini zgodnim skupiti ih i obrazložiti na jednom mjestu.

S valnom funkcijom harmoničkog oscilatora standardno se opisuje titranje atoma (molekule) asocirane pojedinim čvorovima rešetke. Ako na masu pridruženu nekom čvoru j djeluje još i vanjska sila F, njenom titranju pridružen je hamiltonijan pomaknutog harmoničkog oscilatora,

$$\hat{H}_j = \frac{1}{2}M\hat{p}_j^2 + \frac{1}{2}\kappa\hat{x}_j^2 - F\hat{x}_j - \frac{1}{2} \, . \tag{5}$$

Rabeći izraze (2), hamiltonijan (5) se može prikazati i preko fononskih operatora stvaranja i poništavanja,

$$\hat{H}_j = \hbar\omega \, b_j^\dagger b_j - g \, (b_j^\dagger + b_j) \; , \quad g = F x_0 \; ,$$

gdje je $x_0 = \sqrt{\hbar/2M\omega}$. Operator koherentnog stanja $\hat{S}_j(\xi)$ prevodi ovaj hamiltonijan u dijagonalni oblik,

$$\begin{aligned} \hat{S}_j(\xi) &= \exp\left(\xi \, b_j^\dagger - \xi^* \, b_j\right) \\ \hat{S}_j^\dagger(\xi)\hat{H}_j\hat{S}_j(\xi) &= \hbar\omega \, b_j^\dagger b_j - \frac{g^2}{\hbar\omega} \; , \quad \xi = g/\hbar\omega \; , \end{aligned}$$

odnosno, svojstvena stanja transformiranog hamiltonijana dana su izrazom

$$\hat{S}_j(\xi)|n\rangle_j = e^{\xi \, b_j^\dagger - \xi^* \, b_j} \, \frac{(b_j^\dagger)^n}{\sqrt{n!}}|0\rangle_j \; . \tag{6}$$

3.2.2 Svojstva koherentnih stanja

Amplituda koherentnog stanja ξ općenito može biti kompleksna veličina,

$$\xi = \Re(\xi) + i\Im(\xi) \; .$$

Koristeći izraze

$$\begin{aligned} \hat{S}_j^\dagger(\xi) b_j \hat{S}_j(\xi) &= b_j + \xi \\ \hat{S}_j^\dagger(\xi) b_j^\dagger \hat{S}_j(\xi) &= b_j^\dagger + \xi^* \; , \end{aligned}$$

lako je vidjeti da operator koherentnog stanja $\hat{S}_j(\xi)$ samo translatira prostorne i impulsne koordinate fononskog stanja na koje djeluje,

$$\begin{aligned} \hat{S}_j^\dagger(\xi)\hat{x}_j\hat{S}_j &= \hat{S}_j^\dagger(\xi)[x_0(b_j^\dagger + b^\dagger)]\hat{S}_j = \hat{x}_j + x_0(\xi^* + \xi) \\ \hat{S}_j^\dagger(\xi)\hat{p}_j\hat{S}_j &= \hat{S}_j^\dagger(\xi)[ip_0(b_j^\dagger - b^\dagger)]\hat{S}_j = \hat{p}_j + ip_0(\xi^* - \xi) \; , \end{aligned}$$

pa se operator koherentnog stanja može napisati (uzimajući u obzir izraz (7)) i u slijedećem obliku,

$$\hat{S}_j(\xi) = e^{[i\Re(\xi)\Im(\xi)]} e^{[i2\Im(\xi)p_0\hat{x}_j/\hbar]} e^{[-i2\Re(\xi)x_0\hat{p}_j/\hbar]} \; .$$

Prostorna translacija dana je realnim dijelom amplitude ξ, $2\Re(\xi)x_0$, dok je translacija u impulsnom prostoru dana imaginarnim dijelom, $2\Im(\xi)p_0$. Stanje (6) opisuje harmoničko titranje rešetke u n-tom pobuđenom stanju, oko položaja ravnoteže koji je dan amplitudom koherentnog stanja ξ.

Osnovno stanje pomaknutog harmoničkog oscilatora, odnosno stanje (6) uz $n = 0$, ujedno je i svojstveno stanje operatora poništavanja b_j,

$$b_j\hat{S}_j(\xi)|0\rangle_j = \hat{S}_j(\xi)\hat{S}_j^\dagger(\xi)b_j\hat{S}_j(\xi)|0\rangle_j = \hat{S}_j(\xi)(b_j+\xi)|0\rangle_j = \xi\hat{S}_j(\xi)|0\rangle_j \; .$$

Rabeći pak relaciju

$$e^{\hat{A}+\hat{B}} = e^{\hat{A}}\, e^{\hat{B}}\, e^{-\frac{1}{2}[\hat{A},\hat{B}]} \; , \tag{7}$$

osnovno stanje pomaknutog harmoničkog oscilatora može se prikazati u jednostavnom obliku koji ne uključuje operator koherentnog stanja,

$$\hat{S}_j(\xi)|0\rangle_j = e^{-\frac{1}{2}|\xi|^2}\, e^{\xi b_j^\dagger}|0\rangle_j = e^{-\frac{1}{2}|\xi|^2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{[\xi]^m}{\sqrt{m!}}|m\rangle_j \; , \tag{8}$$

Primijetimo da su u gornjem izrazu $|m\rangle_j$ pobuđena stanja nepomaknutog harmoničkog oscilatora. Porast amplitude koherentnog stanja ξ daje više težine energetski višim stanjima $|m\rangle_j$ u ukupnoj valnoj funkciji (8).

Za razliku od $|m\rangle_j$, $|n\rangle_j$ u izrazu (6) odgovara pobuđenom stanju pomaknutog harmoničkog oscilatora. Njegov ravnotežni položaj, kao što je već rečeno, određen je amplitudom koherentnog stanja ξ, i ne ovisi o n. Ukupni srednji broj fonona koji je pridružen stanju (6) ovisi pak i o ξ, i o n,

$${}_j\langle n|\hat{S}_j^\dagger(\xi)\; b_j^\dagger b_j\; \hat{S}_j(\xi)|n\rangle_j = \xi^*\xi + n = (\frac{\overline{x}}{2x_0})^2 + (\frac{\overline{p}}{2p_0})^2 + n \; .$$

Tako je srednji ukupni broj fonona suma fonona koji određuju ravnotežno stanje pomaknutog harmoničkog oscilatora i fonona koji su vezani uz pobude pomaknutog harmoničkog oscilatora.

3.3 Lokalizirana varijacijska metoda

Lokaliziranim polaronskim valnim funkcijama u ovom radu nazivaju se one funkcije koje opisuju polaron čijem se položaju unutar sustava može pridružiti jedan čvor rešetke. Primjerice, jednostavna lokalizirana polaronska funkcija koja je dana kao produkt elektronskog i fononskog dijela odgovara izrazu

$$|\varphi_j\rangle = (\sum_n \eta_n\, c_{j+n}^\dagger)\; (\prod_m \hat{S}_{j+m}(\xi_m))\; |0\rangle \; . \tag{9}$$

Ona opisuje polaron koji je centriran na j-tom čvoru rešetke. η_n je normalizirana elektronska funkcija na čvoru $j+n$, dok je $\hat{S}_{j+m}(\xi_m)$ operator koherentnog stanja koji djeluje na čvor $j+m$, kompleksne amplitude ξ_m. Dakle, fononski dio izraza (9) opisuje nepobuđeno titranje rešetke oko ravnotežnih položaja danih s ξ_m.

Varijacijska energija koja je pridružena stanju (9), $\overline{E}_\varphi$, dakako ne ovisi o odabiru centralnog čvorišta j, te je dana s

$$\begin{aligned}\overline{E}_\varphi &= -t\sum_n \eta_n^*(\eta_{n-1}+\eta_{n+1}) + \hbar\omega\sum_n |\xi_n|^2 \\ &- g\sum_n |\eta_n|^2(\xi_n+\xi_n^*) \; .\end{aligned} \tag{10}$$

Njezina minimizacija po amplitudama koherentnih stanja ξ_n povezuje srednje vrijednosti deformacije rešetke s elektronskom gustoćom ϱ_n na pojedinim čvorovima rešetke, $\varrho_n = |\eta_n|^2$,

$$\begin{aligned} \Re(\xi_n) &= \varrho_n \, g/\hbar\omega \quad \Rightarrow \quad \overline{x}_n = \varrho_n \, \alpha/\kappa \, , \\ \Im(\xi_n) &= 0 \, , \end{aligned} \tag{11}$$

što problem pronalaženja minimuma energije svodi na rješavanje nelinearne Schrödingerove jednadžbe za elektronsku valnu funkciju,

$$\varepsilon \, \eta_n = -t \, [\eta_{n-1} + \eta_{n+1}] - 2\varepsilon_p \, |\eta_n|^2 \;\; \eta_n \, . \tag{12}$$

Jedini slobodan parametar koji razlikuje različita rješenja jednadžbe (12) dan je omjerom energije preskoka elektrona i energije vezanja malog polarona, odnosno dan je s t/ε_p.

Holsteinovo rješenje za veliki polaron, [4], približno je analitičko rješenje jednadžbe (12) izračunato u dugovalnoj aproksimaciji,

$$\eta_n = \frac{1}{\sqrt{2 d_{pol}}} \cosh^{-1}(n/d_{pol}) \quad , \; d_{pol} = \frac{2t \, \hbar\omega}{g^2} = \frac{2t}{\varepsilon_p} \, . \tag{13}$$

Već i ovo rješenje ukazuje da omjer parametara t/ε_p zapravo mjeri širinu polarona d_{pol}.

Koristeći pak jednostavnu iteracijsku metodu, predloženu u [13], moguće je dobiti točni minimum energije (10). Ova metoda prozvana je u ovom radu *Lokaliziranom varijacijskom metodom*, te je označena oznakom L. Tako je onda E_L energija, a $|\varphi_j^L\rangle$ valna funkcija polarona dobivena ovom metodom.

Energija E_L je funkcija samo dvaju parametara hamiltonijana, t i ε_p, odnosno E_L, kao i valna funkcija polarona $|\varphi_j^L\rangle$, ne ovise o M. Ovo ukazuje na adijabatsku prirodu rezultata *Lokalizirane varijacijske metode.* Izraz (11) često se naziva adijabatskim zaključavanjem elektronskih i fononskih koordinata, budući da elektronske koordinate povezuje (samo) sa srednjom prostornom deformacijom rešetke.

3.4 Translacijska varijacijska metoda

Jednostavnu translacijski invarijantnu valnu funkciju polarona moguće je dobiti linearnom superpozicijom lokaliziranih polaronskih stanja (9),

$$|\Psi_K\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_\Psi}} \sum_j e^{iKja} |\varphi_j\rangle \, . \tag{14}$$

Ovakvom konstrukcijom, polaronska valna funkcija ujedno je i svojstvena funkcija operatora impulsa cijelog sustava $\hat{K}$. Valnu funkciju polarona sličnu (14) prvi je predložio Toyozawa, [14]. Izborom $\sum_m \xi_m = g/\hbar\omega$ valna funkcija (14) zadovoljava pravilo sume za ukupnu srednju deformaciju rešetke (4),

$$\overline{x}_{tot} = x_0 \sum_m \langle \Psi_K | (b_m^\dagger + b_m) | \Psi_K \rangle = x_0 \sum_m (\xi_m + \xi_m^*) = 2x_0 g/\hbar\omega \ . \qquad (15)$$

Energiju polarona pridruženu polaronskoj funkciji (14) moguće je izraziti preko matričnih elemenata između lokaliziranih valnih funkcija (9) centriranih na raznim čvorovima rešetke,

$$\overline{E}_\Psi = \frac{\sum_\Delta e^{iK\Delta a} \langle \varphi_j | \hat{H} | \varphi_{j+\Delta} \rangle}{\sum_\Delta e^{iK\Delta a} \langle \varphi_j | \varphi_{j+\Delta} \rangle} = \frac{\sum_\Delta e^{iK\Delta a} E_\Delta}{\sum_\Delta e^{iK\Delta a} S_\Delta} \ . \qquad (16)$$

Izrazi neophodni za račun matričnih elemenata E_Δ i S_Δ dani su u Dodatku A. Numerička metoda, slična *Lokaliziranoj varijacijskoj metodi*, koja bi na jednostavan način pronalazila točni minimum energije (16) nije još poznata. S druge strane, postoji cijeli niz radova koji se temelje na raznim varijacijskim metodama koje približno određuju minimum energije (16), od onih s malim brojem parametara, [11],[15]-[17], do onih s velikim brojem parametara, [18, 19]. Točni rezultati za dio parametarskog prostora dobiveni su tzv. Toyozawinom metodom, koja je, međutim, temeljena na iznimno velikom broju varijacijskih parametara, [19].

Traslacijska varijacijska metoda, označena oznakom T, umjesto općeg oblika valne funkcije (14), koristi njezin pojednostavljeni oblik. Pojednostavljenje se sastoji od uvođenja eksponencijalnih funkcija za valnu funkciju elektrona η_n i amplitude koherentnih stanja ξ_m, [16],

$$\eta_n = CG^{|n|} \ , \quad \xi_m = AB^{|m|} e^{iKma} \ , \quad 0 < G, B < 1 \ . \qquad (17)$$

Na taj način dobiva se polaronska funkcija $|\Psi_K(G,B)\rangle$ s dva varijacijska parametra, G i B. Minimum varijacijske energije dobivene ovom metodom, energija E_T, i pripadajuća valna funkcija $|\Psi_K^T\rangle$, pokazuju se dobrima u granicama slabog i jakog elektron-fononskog vezanja. Naime, u tim granicama valne funkcije dobivene računima smetnje daju istu eksponencijalnu ovisnost za η_n i ξ_m kao što je to ona izabrana u izrazu (17).

3.5 Metoda kombiniranja translacijskih funkcija

Metoda kombiniranja translacijskih funkcija, označena oznakom CT, predložena je u [12]. Ona se temelji na poopćenom problemu svojstvenih vrijednosti koji se dobiva varijacijskim pristupom. CT polaronska valna funkcija konstruira se kao linearna kombinacija više translacijski invarijantnih valnih funkcija $|\Psi_K(G_n, B_n)\rangle$,

$$|\Phi_K^{CT}\rangle = \sum_{n=1}^{p} a_n |\Psi_K(G_n, B_n)\rangle \ . \qquad (18)$$

Suma u gornjem izrazu podrazumijeva različite vrijednosti parametara G_n i B_n koji su uvedeni izrazom (17). Funkcije $|\Psi_K(G_n, B_n)\rangle$ stoga čine skup p linearno nezavisnih, no ne i međusobno okomitih valnih funkcija. Za dani izbor parametara hamiltonijana, vrijednosti parametara G_n i B_n se u računu ne mijenjaju, već su nepoznanice koeficijenti a_n koji se određuju iz zahtjeva da energija E_{CT}, koja je pridružena funkciji (18),

$$\overline{E}_{CT} = \frac{\langle \Phi_K^{CT} | \hat{H} | \Phi_K^{CT} \rangle}{\langle \Phi_K^{CT} | \Phi_K^{CT} \rangle} \ ,$$

bude minimalna,

$$\partial \overline{E}_{CT} / \partial a_n^* = 0 \ , \quad 1 \leq n \leq p \ .$$

Ovaj zahtjev tada vodi na poopćeni problem svojstvenih vrijednosti

$$\begin{aligned} & \sum_{n'} \langle \Psi_K(G_n, B_n) | \hat{H} | \Psi_K(G_{n'}, B_{n'}) \rangle \ a_{n'} \\ & \quad = E_{CT} \ \sum_{n'} \langle \Psi_K(G_n, B_n) | \Psi_K(G_{n'}, B_{n'}) \rangle \ a_{n'} \ . \end{aligned} \tag{19}$$

Ako s $E_{n,n'}$ označimo matrične elemente koji su pridruženi hamiltonijanu,

$$E_{n,n'} = \langle \Psi_K(G_n, B_n) | \hat{H} | \Psi_K(G_{n'}, B_{n'}) \rangle \ ,$$

a s $S_{n,n'}$ preklapanje između raznih $|\Psi_K(G_n, B_n)\rangle$ funkcija,

$$S_{n,n'} = \langle \Psi_K(G_n, B_n) | \Psi_K(G_{n'}, B_{n'}) \rangle \ ,$$

sustav jednadžbi (19) moguće je napisati u matričnom obliku,

$$\left[\quad E_{n,n'} \quad \right] \left[\ a_{n'} \ \right] = E_{CT} \left[\quad S_{n,n'} \quad \right] \left[\ a_{n'} \ \right] \ . \tag{20}$$

Rješavanjem poopćenog problema svojstvenih vrijednosti (20) dobiva se skup od p ortonormiranih polaronskih funkcija $|\Phi_{K,m}^{CT}\rangle$, s pripadajućim energijama $E_{CT}^{(m)}$. Tražena minimalna energija dana je s $E_{CT}^{(0)}$.

Kako bi se osiguralo da *Metoda kombiniranja translacijskih funkcija* dade iste, ili bolje rezultate od *Translacijske varijacijske metode*, $E_{CT} \leq E_T$, dovoljno je u sumu (18) uključiti i funkciju $|\Psi_K^T\rangle$ koja je prije toga izračunata *Translacijsko varijacijskom metodom*. Točnost energije $E_{CT}^{(0)}$ općenito raste s brojem funkcija koji se koriste u računu, dakle raste s p. No, ovaj broj ne može biti neograničen zbog numeričkih problema koji nastaju pri uporabi valnih funkcija s prebliskim vrijednostima parametara G_n i B_n, što čini njihovo preklapanje velikim,

$$S_{n,n'} = \langle \Psi_K(G_n, B_n) | \Psi_K(G_{n'}, B_{n'}) \rangle \approx 1 \ .$$

Ovdje treba primijetiti da preklapanje dviju funkcija $|\Psi_K(G_n, B_n)\rangle$ ne ovisi samo o njihovom položaju u G, B, prostoru, nego kroz parametar A u izrazu (17), i o parametrima hamiltonijana. Dvije točke u G, B, prostoru pridružene su valnim funkcijama čije preklapanje opada s porastom g, odnosno s porastom srednje deformacije rešetke. Naime, zbog pravila sume za ukupnu srednju deformaciju rešetke (15), parametar A razmjeran je elektron-fononskom vezanju, $A \sim g$. Preklapanje $S_{n,n'}$ je pak razmjerno s $\exp(-A^2)$, što ga čini opadajućom funkcijom elektron-fononskog vezanja za bilo koja dva para parametara G_n i B_n.

Rezultati koji su izneseni u ovom radu dobiveni su za razne vrijednosti p u ovisnosti o parametrima hamiltonijana. Najjednostavniji slučaj *Metode kombiniranja translacijskih funkcija* s $p = 2$ posebno je označen oznakom $CT^{\underline{2}}$.

Osim u svrhu dobivanja rezultata za osnovno stanje, pokazalo se da *Metoda kombiniranja translacijskih funkcija* može, prikladnim izborom početnog skupa funkcija u (18), biti korištena i pri analizi prvog pobuđenog stanja Holsteinovog polarona, $|\Phi_{K,1}^{CT}\rangle$, energije $E_{CT}^{(1)}$. Iz varijacijske teorije je poznato da je varijacijska energija osnovnog stanja neophodno veća ili jednaka energiji osnovnog stanja, $E_{CT}^{(0)} \geq E^{(0)}$ ($E^{(0)}$ označuje točnu energiju osnovnog stanja). Slična nejednakost za prvo pobuđeno stanje izvedena je u Dodatku B,

$$E_{CT}^{(1)} + E_{CT}^{(0)} \geq E^{(1)} + E^{(0)} \ , \tag{21}$$

gdje je $E^{(1)}$ točna energija prvog pobuđenog stanja. Nejednakost pokazuje da $E_{CT}^{(1)}$ može imati manju vrijednost od točne energije $E^{(1)}$, i bit će od posebne važnosti u raspravi o prirodi prvog pobuđenog stanja.

3.6 Egzaktna translacijska metoda

3.6.1 Uvod

U traženju stanja spektra najnižih energija razne metode egzaktne dijagonalizacije, [20]-[26], pokazale su vrlo dobre rezultate. Ovim metodama je svojstveno da se matrica hamiltonijana beskonačne dimenzije aproksimira reduciranom matricom čija je dimenzija konačna. Izbor baze Hilbertovog prostora stanja je ono što razlikuje razne metode egzaktne dijagonalizacije jedne od drugih.

Često se baza Hilbertovog prostora stanja izabire tako da broj elemenata reducirane matrice dimenzije $n \times n$, a različit od nule, bude linearno razmjeran dimenziji n (engleski naziv za ovakvu matricu je "sparse matrix"). U tom slučaju je osnovno stanje i energiju koja je pridružena reduciranoj matrici moguće vrlo precizno odrediti koristeći Lanczosev algoritam, [27].

Pokazuje se da je ključni uvjet za dobivanje zadovoljavajućih rezultata dobar izbor baze matrice s kojom je aproksimirana matrica hamiltonijana beskonačne dimenzije. Naime, taj izbor mora sadržavati sva ona stanja koja znatnije sudjeluju u valnoj funkciji točnog rješenja, [25]. Ako je ovo ispunjeno, dobiveni rezultati vrlo brzo konvergiraju, te se u usporedbi s drugim metodama pokazuju vrlo točnima. Dakle, težina onih stanja u točnoj valnoj funkciji koja nisu uključena u račun izravno je povezana s točnošću samog računa.

U slučaju Holsteinovog modela broj stanja koje je neophodno uključiti u račun određen je s parametrima hamiltonijana i impulsom polarona K. U nekim područjima parametarskog prostora ovaj broj može biti iznimno veliki, odnosno nedostižan današnjim računalima. Iz ovog razloga primjenjivost raznih metoda egzaktne dijagonalizacije u pravilu biva ograničena parametrima hamiltonijana.

3.6.2 Egzaktna translacijska metoda

Egzaktnoj translacijskoj metodi, [25, 26], pridruženi su ortonormirani elementi baze Hilbertovog prostora stanja koji se općenito daju prikazati u obliku

$$|n_0, n_{-1}, n_1, ..., n_m, ...\rangle_K^{eT} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{iKja} c_j^\dagger |n_0, n_{-1}, n_1, ..., n_m, ...\rangle_j \ . \tag{22}$$

Stanje (22) svojstveno je stanje impulsa cijelog sustava K. Ono opisuje gibanje elektrona duž rešetke koji je okružen "oblakom" fonona. Brojevi n_m odgovaraju brojevima fonona na pojedinim čvorovima rešetke čiji su indeksi m dani u odnosu na položaj elektrona. Primjerice, brojevi n_0, n_{-1} i n_1 odgovaraju redom broju fonona na čvoru s elektronom, na prvom lijevom čvoru od elektrona, i na prvom desnom čvoru od elektrona.

Kako Holsteinov hamiltonijan nema matričnih elemenata između stanja (22) s različitim impulsom, polaronska stanja koja se dobivaju *Egzaktnom translacijskom metodom* imaju isti valni vektor kao i stanja baze (22). Ovakva polaronska stanja delokalizirana su duž cijele rešetke kao i u slučaju *Translacijske varijacijske metode*, te *Metode kombiniranja translacijskih funkcija.*

Dimenzija matrice s kojom je potrebno aproksimirati hamiltonijan u slučaju *Egzaktne translacijske metode*, kako bi se dobili vrlo točni rezultati, vrlo brzo raste u području parametara $\hbar\omega \ll g$, t, odnosno u adijabatskoj granici. U ovom radu metoda je rabljena za područje parametara $t < 25\ \hbar\omega$ u kojem su dobiveni praktički točni rezultati za sve vrijednosti elektron-fononskog vezanja g. Naime, pogrešnost rezultata za energiju polarona procijenjena je za cijelo ovo područje parametara manjom od $10^{-8}\ \hbar\omega$. Za veće vrijednosti parametra t ovakvu točnost rezultata nije bilo moguće postići, čak i pri uporabi baze s više od 2×10^6 stanja.

3.6.3 Konstrukcija reducirane matrice

Reduciranu matricu koja je pridružena *Egzaktnoj translacijskoj metodi* može se konstruirati jednostavnim algoritmom koji će sada ukratko biti opisan. Treba spomenuti da se analognim algoritmom može konstruirati odgovarajuća reducirana matrica i u slučaju metode egzaktne dijagonalizacije opisane u poglavlju 3.7.

Primjenom operatora hamiltonijana $\hat{H}$ na stanja (22) računaju se njegovi matrični elementi. Primjerice, primjenom hamiltonijana na stanje bez fonona dobiva se slijedeći izraz,

$$\begin{aligned} \hat{H}\ |0,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} &= -2t\cos{(Ka)}\ |0,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} \\ &- \ g\ |1,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} \ . \end{aligned} \tag{23}$$

Izraz (23) daje sve matrične elemente koji se razlikuju od nule, a koji pripadaju stupcu (retku) stanja bez fonona u matrici hamiltonijana. Gornji izraz ujedno iz besfononskog stanja na lijevoj strani jednakosti stvara jedno novo stanje

$$|1,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} ,$$

koje opisuje elektron i jedan fonon na čvoru s elektronom. Na novostvoreno stanje se opet može primijeniti operator hamiltonijana:

$$\begin{aligned} \hat{H}\,|1,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} &= -t\ e^{-iKa}\ |0,0,1,..,0,..\rangle_K^{eT} \\ &- \ t\ e^{iKa}\ |0,1,0,..,0,..\rangle_K^{eT} \\ &- \ g\sqrt{2}\ |2,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} \\ &- \ g\ |0,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} \\ &+ \ \hbar\omega\ |1,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} . \end{aligned} \tag{24}$$

Na ovaj način stvorena su tri nova stanja,

$$|0,0,1,..,0,..\rangle_K^{eT} , \quad |0,1,0,..,0,..\rangle_K^{eT} , \quad |2,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} ,$$

koja redom opisuju stanja sustava u kojem se na lijevom čvoru od elektrona nalazi jedan fonon, u kojem se na desnom čvoru od elektrona nalazi jedan fonon, odnosno u kojem se na čvoru s elektronom nalaze dva fonona. Izraz (24) daje i sve matrične elemente koji se razlikuju od nule, a koji pripadaju stupcu (retku) u matrici hamiltonijana koji je pridružen stanju

$$|1,0,0,..,0,..\rangle_K^{eT} .$$

Izrazi (23) i (24) odgovaraju nultom i prvom koraku algoritma koji za stanja stvorena u prethodnom koraku računa sve matrične elemente koji su različiti od nule u matrici hamiltonijana, stvarajući istovremeno stanja za slijedeći korak.

Određivanjem najveće udaljenosti fonona od elektrona u nekom stanju (22), i ograničenjem ukupnog dozvoljenog broja fonona po stanju (22), broj stanja koje stvara algoritam drži se konačnim. Stanja koja ne zadovoljavaju opisane uvjete jednostavno se odbacuju iz računa, odnosno ne uključuju se u bazu koja odgovara reduciranoj matrici hamiltonijana. U konačnici, opisani postupak daje matricu koja, u ovisnosti o parametrima hamiltonijana, može u potpunosti poslužiti za račun osnovnog stanja sustava, odnosno polaronskog stanja. Naime, polaronima je svojstvena prostorna koreliranost elektrona i fonona, što osigurava da odbačena stanja (22), u kojima su elektron i fononi međusobno znatnije udaljeni, zanemarivo doprinose točnoj valnoj funkciji polarona. Vrijednost srednje ukupne deformacija rešetke (4) pak neposredno je povezana s ograničenjem na maksimalni broj fonona.

Prvih pet stanja koja su stvorena upravo izloženim algoritmom odgovaraju reduciranoj matrici hamiltonijana danoj s izrazom

$$\begin{bmatrix} -2t\cos Ka & g & 0 & 0 & 0 \\ g & \omega & -te^{-iKa} & -te^{Ka} & g\sqrt{2} \\ 0 & -te^{iKa} & \hbar\omega & 0 & 0 \\ 0 & -te^{-iKa} & 0 & \hbar\omega & 0 \\ 0 & g\sqrt{2} & 0 & 0 & 2\hbar\omega \end{bmatrix}.$$

Za vrlo male vrijednosti parametara g i t, već i ova reducirana matrica dimenzije 5×5 daje dobre rezultate za osnovno stanje sustava. Izvan ovog parametarskog područja, dakako, dimenzija reducirane matrice treba biti znatno veća od 5×5 ako se žele dobiti točni rezultati.

3.7 Egzaktna lokalizirana metoda

Druga metoda egzaktne dijagonalizacije koja se pojavljuje u ovom radu je *Egzaktna lokalizirana metoda*, [12]. Ona je označena oznakom eL, te joj je pridružena nešto složenija baza Hilbertovog prostora stanja nego što je to slučaj s *Egzaktnom translacijskom metodom*. Općeniti ortonormirani element baze za *Egzaktnu lokaliziranu metodu* dan je s

$$\begin{aligned} &|i,\ n_0, n_{-1}, n_1, ..., n_m, ...;\ \xi_m\rangle_j^{eL} = \\ &\quad c_{j+i}^\dagger\, [\prod_m \hat{S}_{j+m}(\xi_m)]\ |n_0, n_{-1}, n_1, ..., n_m, ...\rangle_j\ . \end{aligned} \tag{25}$$

Indeksi i i m dani su s obzirom na centar polarona koji se nalazi na čvoru j. Stoga operator $c_{j+i}^\dagger$ stvara elektron na i-tom čvoru rešetke naspram centra polarona, dok je n_m broj dodatnih fonona na m-tim čvorovima rešetke brojanim od centra polarona, kada je deformacija rešetke dana koherentnim operatorima $\hat{S}_{j+m}(\xi_m)$. Amplitude koherentnih stanja ξ_m određuju se unutar *Egzaktne lokalizirane metode* uporabom *Lokalizirane varijacijske metode*, odnosno, vrijednosti ξ_m u (25) odgovaraju minimumu energije (10), $\xi_m = \xi_m^L$.

Dio valne funkcije (25) koji pripada rešetki može se shvatiti na slijedeći način. Pobuđenja rešetke dana su brojem fonona n_m, dok koherentna stanja $\hat{S}_{j+m}(\xi_m)$ samo translatiraju ravnotežne položaje titranja rešetke na pojedinim čvorovima rešetke. Primjerice, ako nema dodatnih fonona u stanju (25), $n_m = 0$ za svaki m, rešetka titra oko položaja ravnoteže danih s $\overline{x}_m = 2x_0\xi_m$, a titranje na svakom čvoru rešetke odgovara osnovnom stanju harmoničkog oscilatora. Primijetimo da je upravo opisano stanje rešetke ekvivalentno stanju rešetke koje je dano valnom funkcijom $|\varphi_j^L\rangle$.

Produkt koherentnih stanja $\prod_m \hat{S}_{j+m}(\xi_m)$ može u sebi uključivati i veliki broj fonona, što ovisi o vrijednostima amplituda ξ_m. Njegovo prisustvo u valnoj funkciji (25) osigurava da i za velike vrijednosti parametara g i t, kada je srednji ukupni broj fonona u polaronskom stanju jako veliki, broj stanja (25) koje je neophodno uključiti u račun ostane relativno mali. Dodatni fononi n_m omogućuju da polaronska funkcija, koja se dobiva *Egzaktnom lokaliziranom metodom*, $|\varphi_j^{eL}\rangle$, opiše vrlo točno međuodnos elektrona i titranje rešetke, koji je tek približno dan s polaronskom valnom funkcijom $|\varphi_j^L\rangle$.

Kako su u slučaju *Egzaktne lokalizirane metode* elementi baze (25) dani lokaliziranim stanjima, a ne kao u slučaju *Egzaktne translacijske metode* translacijski invarijantnima, ona će dati dobre rezultate samo u području parametara gdje su doprinosi energiji polarona koji dolaze od njegovog gibanja duž rešetke zanemarivi. Točnije, *Egzaktna lokalizirana metoda* će dati gotovo točne rezultate za energiju i valnu funkciju polarona u području parametara koje odgovara samouhvaćenim polaronima, odnosno u području u kojem je efektivna energija preskoka polarona, t_{pol}, jako mala, $t_{pol} \ll \hbar\omega$, g, t. Ovo je bitno ograničenje naspram *Egzaktne translacijske metode*. S druge strane, *Egzaktna lokalizirana metoda* primjenjiva je u području parametara u kojem *Egzaktna translacijska metoda* nije: Područje samouhvaćenih polarona proteže se i u područje velikih vrijednosti parametara t, u kojem se *Egzaktna translacijska metoda*, kao što je već rečeno, ne može rabiti.

Pouzdanost rezultata *Egzaktne lokalizirane metode* zgodno je provjeriti usporedbom s rezultatima drugih metoda, primjerice s rezultatima *Egzaktne translacijske metode*. Kada ne postoje zadovoljavajući usporedni rezultati drugih metoda, pouzdanost *Egzaktne lokalizirane metode* moguće je provjeriti analizom konvergiranja rezultata s porastom dimenzije reducirane matrice s kojom je aproksimirana točna matrica hamiltonijana.

Redukcija beskonačne matrice hamiltonijana čini se u slučaju *Egzaktne lokalizirane metode*, na sličnoj osnovi kao i u slučaju *Egzaktne translacijske metode*. Naime, algoritam s kojim se stvara reducirana matrica jednostavno je kontrolirati ograničavanjem najveće udaljenosti elektrona i dodatnih fonona od centra polarona u stanju (25), $|i|$,$|m| \leq D^{max}$, odnosno ograničavanjem najvećeg ukupnog broja dodatnih fonona $\sum_m n_m$ u stanju (25). Ovdje je maksimalna udaljenost D^{max} određena iz uvjeta da je $\xi_m/\xi_0 < 10^{-4}$ za $|m| \geq D^{max}$, dok je za najveći ukupni broj dodatnih fonona bilo dovoljno uzeti $\sum_m n_m \leq 4$. Naravno, ovaj izbor nije općenit, već odgovara promatranom režimu parametara.

3.8 Oznake i parametarsko područje

Zbog mnoštva izloženih metoda čini se zgodnim na kraju njihovog teorijskog izlaganja osvrnuti se još jednom ukratko na njihove oznake. Metode koje sadrže u oznaci slovo L temelje se na lokaliziranim polaronskim funkcijama (*Lokalizirana varijacijska metoda*, oznaka L, i *Egzaktna lokalizirana metoda*, oznaka eL). One, pak, koje su pridružene translacijski invarijantnim polaronskim stanjima sadrže u oznaci slovo T (*Translacijska varijacijska metoda*, oznaka T, *Metoda kombiniranja translacijskih funkcija*, oznaka CT, i *Egzaktna translacijska metoda*, oznaka eT). Malo slovo e označava da se radi o metodama egzaktne dijagonalizacije (*Egzaktna translacijska metoda*, oznaka eT, i *Egzaktna lokalizirana metoda*, oznaka eL), dok upotreba jednoslovnih oznaka navodi na jednostavnost metoda koje one označuju (*Lokalizirana varijacijska metoda*, oznaka L, i *Translacijska varijacijska metoda*, oznaka T).

Područje parametara hamiltonijana unutar kojeg su dobiveni rezultati u ovom radu dano je s $t < 25\ \hbar\omega$. U ovom području, *Egzaktna translacijska metoda* daje rezultate koji se s praktičkog stajališta mogu smatrati točnima, odnosno ova metoda se može koristiti kao referentna metoda za račun grešaka ostalih metoda. Iznimno, s *Lokaliziranom varijacijskom* i *Egzaktnom lokaliziranom metodom* promatrano je i područje znatno većih vrijednosti parametra t, ali opet samo u svrhu proučavanja samouhvaćenih polarona čija je energija preskoka s čvora na čvor, t_{pol}, zanemariva (velike vrijednosti parametra g).

4 Svojstva polarona

4.1 Dinamika polarona i podjela parametarskog prostora

4.1.1 Uvod

Podjela parametarskog prostora Holsteinovog hamiltonijana se u ovom radu temelji na dinamičkim svojstvima polarona, kao što je to najčešće slučaj u literaturi. U skladu s ovim kriterijem, područje slabe veze ovdje je shvaćeno kao područje u kojemu su polaroni delokalizirani, a njihov impuls K dobro definiran. Mobilnost ovakvih polarona tek je neznatno manja od mobilnosti slobodnog elektrona. Područje jake veze, nasuprot toga, shvaćeno je kao područje u kojemu su polaroni samouhvaćeni, odnosno kao područje u kojem je mobilnost polarona zanemariva. Područje parametara u kojem se priroda polarona porastom jakosti elektron-fononskog vezanja mijenja, od one koja odgovara delokaliziranim polaronima do one koja odgovara samouhvaćenim polaronima, nazivat se prijelaznim područjem. Iako upravo opisana podjela parametarskog područja nije dakako jedinstvena, već postoje i druge podjele, ona prirodno proizlazi iz svojstava mobilnosti polarona.

4.1.2 Točka samouhvata g_{ST}

U prijelaznom području parametara svojstva polarona se vrlo brzo mijenjaju porastom elektron-fononskog vezanja g. U [28] je dokazano da je ova promjena kontinuirana funkcija g, što je otklonilo dvojbu, koja je dugo bila prisutna, oko toga da li samouhvat polarona odgovara neanalitičkom prijelazu.

Položaj prijelaznog područja parametara između područja slabe i jake veze je u [29] određen preko analize efektivne mase polarona. Naime, ako se efektivna masa polarona promatra kao funkcija elektron-fononskog vezanja g, u prijelaznom području parametara njezina vrijednost vrlo brzo raste u odnosu na masu slobodnog elektrona. Točka u kojoj je taj rast najbrži prozvana je u [29] točkom samouhvata, te je označena s g_{ST}. Na osnovu rezultata Globalne-lokalne metode, za vrijednosti parametara $0.1\ \hbar\omega < t < 10\ \hbar\omega$, autori su zaključili da se točka samouhvata g_{ST} može vrlo dobro opisati jednostavnim empirijskim izrazom

$$g_{ST} = \hbar\omega + \sqrt{t\ \hbar\omega}\ . \tag{26}$$

U g, t, prostoru parametara izraz (26) odgovara krivulji koja je u izvornom radu nazvana krivuljom samouhvata polarona.

Kvalitativnu analizu izraza za g_{ST} nije teško sprovesti kada se prijelazno područje poklapa s područjem malih polarona.[2] Izraz (26) razmotrimo u dvije nasuprotne granice: u granici kada je energije preskoka elektrona t mala, odnosno u granici kada je ona velika. U prvom slučaju vrijedi $g_{ST}/\hbar\omega \approx 1$. Ovakav odnos parametara odgovara polaronima za koje je srednji broj fonona unutar deformacije rešetke približno jednak jedan, $\overline{N}_{tot} \approx 1$. Stoga, za veće vrijednosti elektron-fononskog vezanja

[2] Pojam malih polarona ovdje podrazumijeva polarone čija je deformacija rešetke gotovo potpuno lokalizirana na čvoru na kojem se nalazi elektron.

$g > g_{ST}$ za srednji broj fonona vrijedi $\overline{N}_{tot} > 1$, te polaron postaje samouhvaćen (kako je t malo, efektivna masa polarona je velika). Za manje vrijednosti elektron-fononskog vezanja $g < g_{ST}$, srednji broj fonona je manji od jedan, $\overline{N}_{tot} < 1$. Ovo pak odgovara polaronskoj valnoj funkciji u kojoj je težina stanja u kojem u sustavu nema fonona (stanja koje odgovara slobodnom elektronu) dominantna čak i za $t \to 0$. Ovakva polaronska valna funkcija pak ne može istovremeno opisivati i samouhvaćeni polaron.

U granici velikih vrijednosti energije preskoka elektrona t izraz (26) odgovara odnosu parametara koji je dan s $g_{ST}^2/\hbar\omega \approx t$. Za ovakve vrijednosti parametara energija vezanja elektrona i deformacije rešetke, $\varepsilon_p = g^2/\hbar\omega$, približno je jednaka energiji preskoka slobodnog elektrona na susjedni čvor t. Tako je za $g > g_{ST}$ energija vezanja ε_p veća je od energije preskoka t, što vodi na samouhvaćene polarone, a za $g < g_{ST}$ situacija je obrnuta, što onda vodi na delokalizirane polarone.

4.1.3 Dinamika polarona

Dinamiku polarona moguće je promatrati kroz međuodnos triju energija: energije preskoka elektrona, t, energije preskoka polarona t_{pol}, te energije titranja deformacije rešetke $\hbar\omega$. Vrijednost elektron-fononskog vezanja g neposredno određuje u kakvom će odnosu biti energija t_{pol} naspram dviju energija t i $\hbar\omega$ koje su parametri hamiltonijana. Primjerice, u području slabe veze, deformacija rešetke je jako mala, što njezin utjecaj na dinamiku polarona čini neznatnim. Iz ovog razloga energija koja karakterizira gibanje polarona u području slabe veze biva bliska energiji slobodnog elektrona, $t_{pol} \lesssim t$. Područje samouhvaćenih polarona odgovara pak vrijednostima elektron-fononskog vezanja koje čine energiju preskoka polarona t_{pol} jako malom, $t_{pol} \ll t,\, \hbar\omega$. U ovom slučaju, dinamika polarona biva vrlo točno opisana lokalnim međuodnosom elektrona i deformacije rešetke, koji ne uključuje doprinose koji dolaze od njihovog zajedničkog gibanja. Prijelazno područje parametara je, u smislu dinamike polarona, područje u kojem se niti jedna od ovdje spomenutih triju energija, koje su pridružene dinamici polarona, ne može zanemariti.

4.1.4 Priroda samouhvata Holsteinovog polarona

Prirodu samouhvata Holsteinovog polarona moguće je detaljnije analizirati u okviru raščlambe polaronskih valnih funkcija danih izrazima (9) i (14). Prvi izraz odgovara lokaliziranoj valnoj funkciji polarona $|\varphi_j\rangle$, dok drugi izraz odgovara translacijski invarijantnoj $|\Psi_K\rangle$. U slučaju funkcije $|\Psi_K\rangle$, pridružene lokalizirane valne funkcije $|\varphi_j\rangle$ mogu imati međusobna znatnija preklapanja,

$$\langle \varphi_j | \varphi_{j'} \rangle \neq \delta_{j,j'} \ ,$$

što lokalna svojstva polarona i svojstva koja dolaze od gibanja polarona duž rešetke miješa na složeni način.

U području dovoljno malih, ili pak dovoljno velikih vrijednosti elektron-fononskog vezanja g, lokalizirane valne funkcije koje grade translacijski invarijantnu funkciju $|\Psi_K\rangle$ postaju približno okomite. U području malih vrijednosti parametra g, odnosno u području slabe veze, ova je okomitost posljedica međusobne okomitosti elektronskih dijelova lokaliziranih valnih funkcija,

$$\langle\varphi_j|\varphi_{j'}\rangle \;\sim\; \sum_n \eta^*_{j+n}\eta_{j'+n} \;\approx \delta_{j,j'}\;.$$

U području velikih vrijednosti parametra g, odnosno u području jake veze, ova je okomitost posljedica međusobne okomitosti fononskih dijelova lokaliziranih valnih funkcija ,

$$\langle\varphi_j|\varphi_{j'}\rangle \sim Y_{j'-j} = \exp\,[-\frac{1}{2}\sum_m(\xi^*_{j+m}-\xi_{j'+m})^2] \approx \delta_{j,j'}\;. \tag{27}$$

Izraz (27), odnosno granica $|Y_{\Delta\neq 0}| \ll 1$, odgovara samouhvaćenim polaronima. Translacijski invarijantni oblik funkcije (14) u granici $Y_{\Delta\neq 0} \to 0$ nema energetskih doprinosa, te se varijacijske energije (10) i (16) poklapaju. Primijetimo da su u izrazu (16), E_Δ i N_Δ razmjerni Y_Δ.

U području parametara kada je energija preskoka polarona t_{pol} mala, tretiranje polarona kao samouhvaćenog, odnosno njegovo opisivanje lokaliziranom a ne translacijski invarijantnom valnom funkcijom, odgovara zanemarivanju malih doprinosa u njegovoj ukupnoj energiji koji su reda veličine $t_{pol} \ll \hbar\omega,\ g,\ t$. Polaron kao cjelina stoji, a elektron virtualno preskače na susjedne čvorove na kojima rešetka nije deformirana. Tek poslije velikog broja takvih preskoka, reda veličine t/t_{pol}, polaron tunelira s jednog čvora rešetke na drugi, [30]. Stoga, u području jake veze polaronsko stanje je moguće vrlo točno opisati lokaliziranom valnom funkcijom koja je centrirana na nekom čvoru rešetke j, iako je točna valna funkcija Holsteinovog polarona uvijek translacijski invarijantna, [31].

4.1.5 Procjena vrijednosti t_{pol}

Malo preklapanje $|Y_1|$ između dijelova susjednih lokalnih polaronskih funkcija $|\varphi_j\rangle$ koji pripadaju deformaciji rešetke neposredno je odgovorno za malu efektivnu energiju preskoka polarona t_{pol}. Energiju preskoka polarona moguće je kvalitativno procijeniti iz izraza

$$t_{pol} \sim t\,|Y_1|\;.$$

Pošto u gibanju polarona duž rešetke osim elektrona mora učestvovati i deformacija rešetke, energija preskoka polarona reducirana je naspram energije preskoka elektrona faktorom $|Y_1|$.

U svrhu procjene t_{pol}, uporabom *Lokalizirane varijacijske metode* moguće je izračunati preklapanje dijelova dviju susjednih $|\varphi^L_j\rangle$ funkcija koji pripadaju rešetki. Tako se za t_{pol} dobiva izraz

$$t^L_{pol} = t\,Y^L_1 = t\;\exp\,[-\frac{1}{2}\sum_m(\xi^L_{m+1}-\xi^L_m)^2]\;. \tag{28}$$

Drugi način procjene energetskih doprinosa koji dolaze od gibanja polarona duž rešetke, a koji je također upotrijebljen u ovom radu, temelji se na računu širine polaronske vrpce W,

$$W = E_{K=\pi/a} - E_{K=0} \; . \tag{29}$$

U gornjem izrazu $E_{K=\pi/a}$ je energija polarona valnog vektora $K = \pi/a$, dok je $E_{K=0}$ energija polarona valnog vektora $K = 0$. Jednoj četvrtini širine vrpce slobodnog elektrona u jednodimenzionalnom slučaju pridružena je energija preskoka t. Analogno tome, jednoj četvrtini širine polaronske vrpce moguće je pridružiti efektivnu energiju preskoka polarona t_{pol},

$$t_{pol} \sim \frac{1}{4} W \; .$$

4.1.6 Podjela parametarskog prostora

Na slici 3 prikazane su dvije karakteristične krivulje za energiju preskoka polarona t^L_{pol} u $g, \sqrt{t}$, parametarskom prostoru ($\hbar\omega = 1$). Crtkana i puna krivulja redom odgovaraju vrijednostima $t^L_{pol} = 10^{-1}\ \hbar\omega$ i $t^L_{pol} = 10^{-9}\ \hbar\omega$. t^L_{pol} je dan izrazom (28), odnosno odgovara rezultatima *Lokalizirane varijacijske metode*.

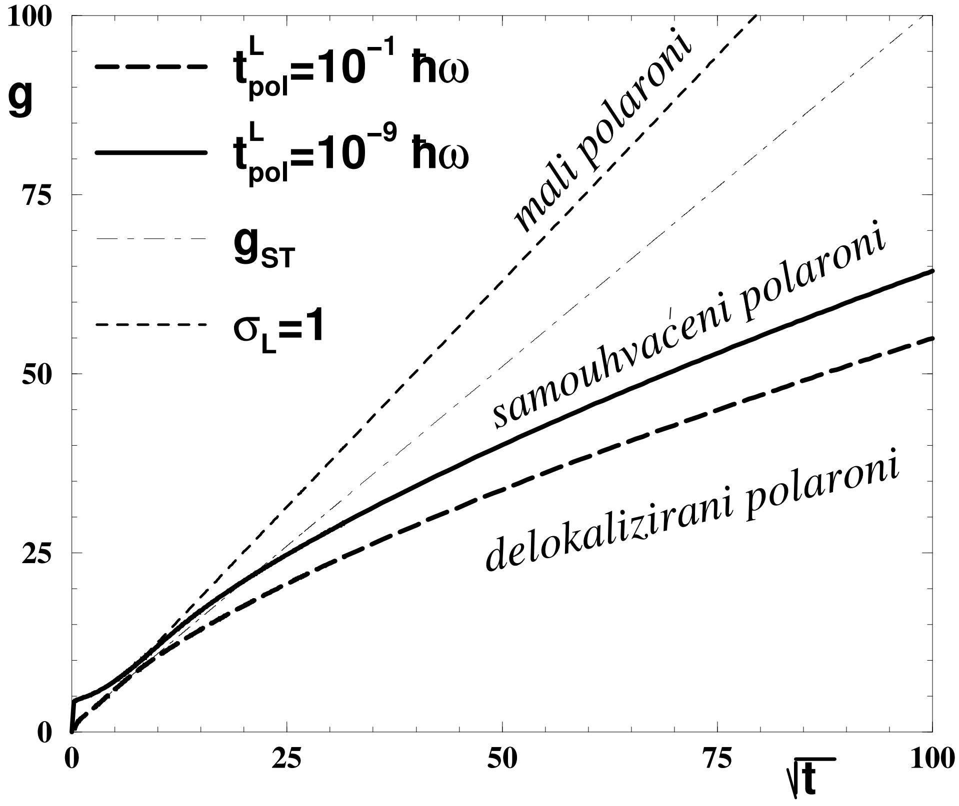
Dio parametarskog prostora koji se nalazi između crtkane i pune krivulje odgovara području u kojem t_{pol} porastom elektron-fononskog vezanja g opada za osam redova veličine. Tako područje iznad pune krivulje na slici 3 odgovara zanemarivim energijama preskoka polarona t_{pol}, dok područje ispod crtkane krivulje odgovara znatnijim vrijednostima ove veličine, $t^L_{pol} > 10^{-1}\ \hbar\omega$. Područje između spomenutih krivulja je stoga prijelazno područje parametara.

Za velike vrijednosti parametara g i t, izraz (26) precjenjuje vrijednost elektron-fononskog vezanja za koju dolazi do samouhvata polarona. Primijetimo da se u desnoj polovici slike 3, g_{ST} linija nalazi u području samouhvaćenih polarona, a ne u prijelaznom području. Ipak, za manje vrijednosti parametara g i t, za koje je izraz (26) bio prvobitno predložen, g_{ST} se poklapa s procjenom prijelaznog područja koja se dobiva iz analize t^L_{pol}.

4.2 Širina polarona

U područjima parametara koji se najčešće analiziraju unutar Holsteinovog modela, samouhvaćeni polaroni ujedno su i mali polaroni čija se širina tek neznatno veća od stope rešetke. No, općenito, širina polarona, za razliku od mobilnosti polarona, nije veličina koja u granici $t_{pol} \to 0$ neophodno postaje malom. Širinu polarona je moguće računati na više načina, pa onda njezina vrijednost donekle ovisi o tome koji je izabran. Obično se ona definira kao veličina koja mjeri broj čvorova rešetke preko kojih se deformacija za dano polaronsko stanje proteže u odnosu na položaj elektrona.

Ovdje je postupak računanja širine polarona, σ, preuzet iz [32]. On se temelji na bezdimenzijskoj korelacijskoj funkciji $C(r)$ koja daje korelaciju između elektrona i



Slika 3: Puna i dugo-crtkana krivulja dijele g, $\sqrt{t}$, parametarski prostor na tri dijela ($\hbar\omega = 1$). U području iznad pune krivulje polaroni su samouhvaćeni, odnosno radi se o području jake veze. Područje ispod duge-crtkane linije odgovara području u kojem energija preskoka polarona t_{pol} značajna, te su polaroni delokalizirani. Područje između ovih dviju krivulja je prijelazno područje parametara. t_{pol} je procijenjen *Lokaliziranom varijacijskom metodom* uporabom izraza (28). Izraz (26) odgovara tankoj crtkanoj liniji. Područje iznad kratko-crtkane linije, gdje je $\sigma_L < 1$, područje je malih polarona (vidjeti raspravu u poglavlju 4.2.).

deformacije rešetke na r-tom čvoru od elektrona. Za neko stanje sustava $|\Psi\rangle$ širina polarona je tako dana s

$$\begin{aligned} C(r) &= \frac{\hbar\omega}{2g}\langle\Psi|\sum_n c_n^\dagger c_n \; (b_{n+r}^\dagger + b_{n+r})|\Psi\rangle \\ \sigma^2 &= \sum_r r^2 \; C(r) - [\sum_r r \; C(r)]^2 \; . \end{aligned} \tag{30}$$

Ako stanje $|\Psi\rangle$ opisuje deformaciju koja je simetrična u odnosu na elektron onda je drugi član u izrazu (30) jednak nuli. Ako pak stanje $|\Psi\rangle$ zadovoljava pravilo sume (4) onda vrijedi i $\sum_r C(r) = 1$. Treba naglasiti da sva polaronska stanja u ovom radu zadovoljavaju oba spomenuta uvjeta.

Pojam malog polarona, kao što je već rečeno, obično podrazumijeva samouhvaćeni polaron čija je deformacija gotovo potpuno lokalizirana na čvoru s elektronom. Takvom polaronu pridružene su male vrijednosti veličine σ, odnosno $\sigma < 1$.

5 Područje jake veze

5.1 Širina samouhvaćenih polarona

5.1.1 Računanje širine samouhvaćenih polarona

U slučaju samouhvaćenih polarona, translacijski invarijantna konstrukcija polaronske valne funkcije nema utjecaja na širinu polarona σ. Širina translacijski invarijantnog polarona $|\Psi_K\rangle$, izraz (14), može se izraziti preko lokaliziranih funkcija $|\varphi_j\rangle$, izraz (9), na sličan način kao što je to učinjeno za energiju polarona (16),

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \frac{\sum_\Delta e^{iK\Delta a}\langle\varphi_j|\sum_r r^2 \frac{\hbar\omega}{2g}\langle\Psi|\sum_n c_n^\dagger c_n\,(b_{n+r}^\dagger + b_{n+r})|\varphi_{j+\Delta}\rangle}{\sum_\Delta e^{iK\Delta a}\langle\varphi_j|\varphi_{j+\Delta}\rangle} \\ &= \frac{\sum_\Delta e^{iK\Delta a}\sigma_\Delta^2}{\sum_\Delta e^{iK\Delta a} S_\Delta}\,. \end{aligned} \tag{31}$$

σ_Δ^2 je, kao E_Δ i S_Δ, razmjerno preklapanju fononskih dijelova lokaliziranih valnih funkcija, međusobno udaljenih Δ čvorova, $\sigma_\Delta^2 \sim Y_\Delta$. Točan izraz za σ_Δ dan je u Dodatku A. U granici samouhvaćenih polarona $Y_{\Delta\neq 0} \to 0$, širina translacijski invarijantnog polarona $|\Psi_K\rangle$ dana je jednostavno širinom lokaliziranog polarona $|\varphi_j\rangle$, odnosno $\sigma_\Delta = \sigma_{\Delta=0}$. Drugim riječima, širine samouhvaćenih polarona danih funkcijama (14) i (9) se u području jake veze poklapaju.

U slučaju polaronske valne funkcije $|\varphi_j^L\rangle$, koja se dobiva *Lokaliziranom varijacijskom metodom*, izraz za širinu polarona dan je s

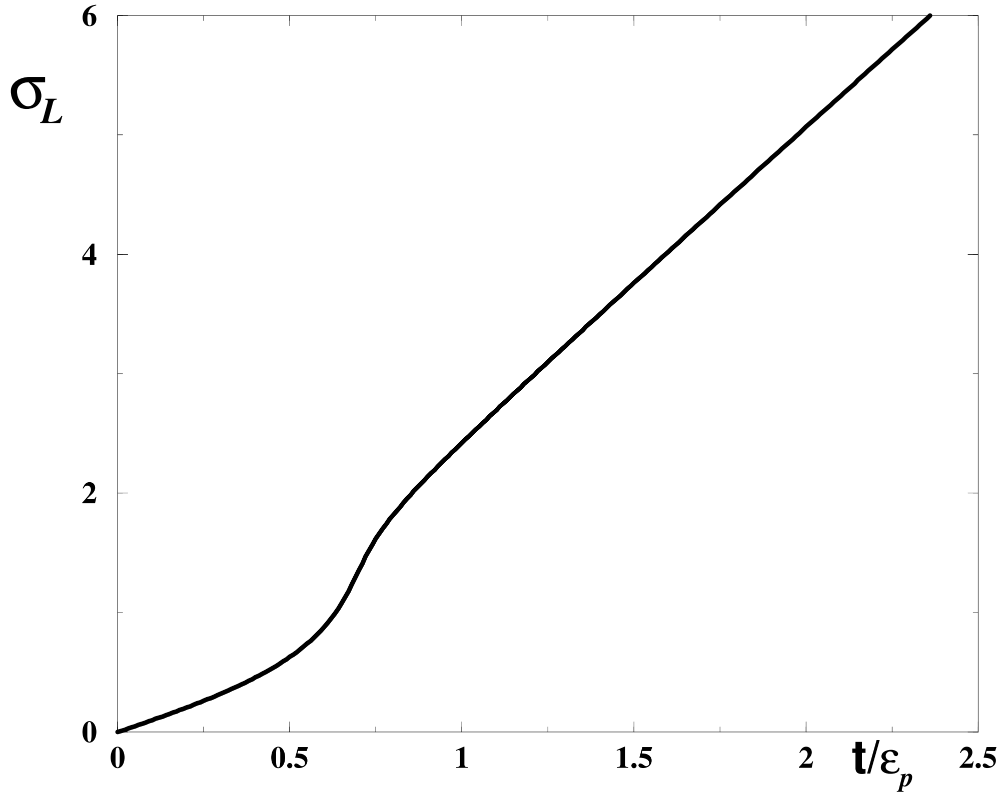
$$\sigma_L^2 = (\frac{\hbar\omega}{g})^2 \sum_{n,r} r^2\, \xi_n^L\, \xi_{n+r}^L = \sum_{n,r} r^2\, \varrho_n^L\, \varrho_{n+r}^L\,. \tag{32}$$

Elektronske i fononske koordinate u gornjem izrazu međusobno povezuje izraz (11). Kako *Lokalizirana varijacijska metoda* daje dobre rezultate za srednju deformaciju rešetke i elektronsku gustoću samouhvaćenih polarona, ona ujedno daje dobre rezultate i za njihovu širinu.

5.1.2 Rezultati Lokalizirane varijacijske metode

Polaronska funkcija $|\varphi_j^L\rangle$ slična je Holsteinovom velikom polaronu (13), osim kada je polaron mali, pa Holsteinovo rješenje zbog uporabe dugovalne aproksimacije nije dobro. Sa slike 4 se vidi da širina polarona σ_L računata *Lokaliziranom varijacijskom metodom* (osim za $\sigma_L < 2$), linearno raste s omjerom parametara ε_p/t. Primijetimo da se ovo ponašanje $\sigma_L > 2$ poklapa u potpunosti s ponašanjem veličine d_{pol} u izrazu (13).

Izraz (26) za manje vrijednosti energije preskoka elektrona t određuje prijelazno područje parametara. Međutim, za velike vrijednosti t, g_{ST} se nalazi u području jake veze i neposredno je povezan sa širinom polarona σ. Naime, g_{ST} u ovoj granici



Slika 4: Prikazani su rezultati *Lokalizirane varijacijske metode* za širinu samouhvaćenih polarona σ_L u ovisnosti o omjeru parametara $t/\varepsilon_p = t\ \hbar\omega/g^2$. σ_L je dan izrazom (30).

odgovara omjeru parametara $t/\varepsilon_p = 1$,

$$\lim_{t\to\infty} t\ \hbar\omega/g_{ST}^2 = t/\varepsilon_p = 1\ ,$$

koji za širinu polarona daje $\sigma_L(\varepsilon_p/t = 1) = 2.42$.

Sa slike 3 se može vidjeti da širina polarona, za danu konstantnu energiju preskoka polarona t_{pol}^L, raste kako je t sve veće. Primjerice, širina polarona kao funkcija t dana je sve većim vrijednostima omjera t/ε_p za $t_{pol}^L = 10^{-9}\ \hbar\omega$. Samouhvaćenim polaronima koji su iste širine na slici 3 pridruženi su pravci. Područje malih samouhvaćenih polarona, $\sigma_L < 1$, na slici 3 nalazi se tako iznad pravca danog kratkocrtkanom linijom.

Različito ponašanje o omjeru parametara t/ε_p koje pokazuju širina polarona i energija njegovog preskoka na susjedni čvor dovodi do toga da u području jake veze postoje, osim malih, i veliki samouhvaćeni polaroni. Ovo treba posebno naglasiti pošto se u okviru Holsteinovog modela samouhvaćeni i mali polaroni često poistovjećuju. Ovdje je pokazano da je poistovjećivanje opravdano za manje vrijednosti energije preskoka elektrona t, ali ne i za velike vrijednosti. U ovom drugom slučaju, samouhvaćeni polaroni dakle mogu biti i veliki, sa širinom $\sigma > 1$.

5.2 Energija preskoka samouhvaćenih polarona

Na slici 5 prikazani su usporedno rezultati *Lokalizirane varijacijske metode* za energiju preskoka polarona t^L_{pol}, koja je dana izrazom (28), i rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* za četvrtinu širine polaronske vrpce W^{eT}, koja je pak dana izrazom (29). Obje prikazane veličine neposredno su povezane s pogreškom *Egzaktne lokalizirane metode* koja je na slici 5 iskazana kroz razliku energija $E_{eL} - E_{eT}$. Naime, opis polarona lokaliziranom valnom funkcijom unosi grešku u energiji polarona koja je reda veličine energije gibanja polarona duž rešetke, što objašnjava zašto su sve tri prikazane veličine na slici 5 sličnih vrijednosti. Rezultati su dani kao funkcije elektron-fononskog vezanja g čija je vrijednost tek nešto veća od g_{ST}, izraz (26), odnosno za

$$g = g_{ST} + \hbar\omega = \sqrt{t\ \hbar\omega} + 2\ \hbar\omega\ . \tag{33}$$

Kao što se vidi sa slike 5, za ovakav odnos parametara g i t, energija preskoka polarona znatno je manja od energije pridružene titranju deformacije rešetke $\hbar\omega$, $t^L_{pol} < 7 \times 10^{-4}\ \hbar\omega$. Za veće vrijednosti parametara g i t od onih prikazanih na slici 5, omjer parametara (33) odgovara području jake veze, u kojem sve prikazane veličine postaju potpuno zanemarive.

Za već malo manje vrijednosti elektron-fononskog vezanja, odnosno za odnos parametara g i t koji točno odgovara izrazu (26), $g = g_{ST}$, energija preskoka polarona t_{pol} više nije općenito zanemariva. Odgovarajući rezultati za četvrtinu širine polaronske vrpce W^{eT} i energiju preskoka polarona t^L_{pol} prikazani su na slici 6 za $g < 14\ \hbar\omega$. Primijetimo da je širina polaronske vrpce mjestimice istog reda veličine kao i energija fonona $\hbar\omega$.

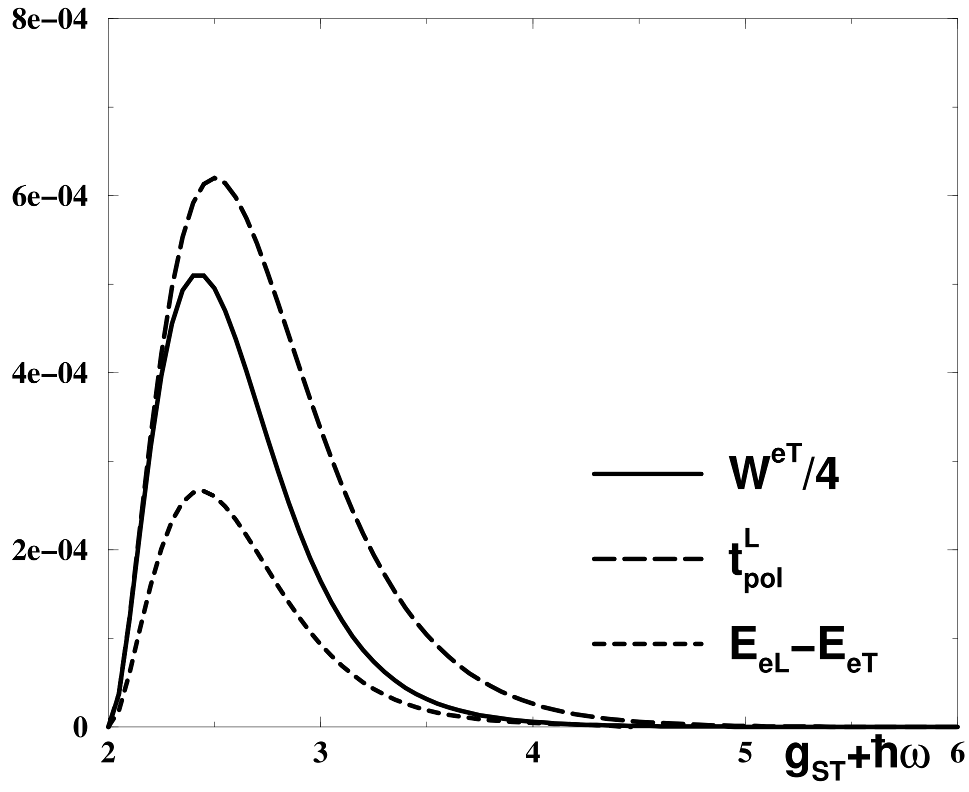
Međusobna usporedba rezultata, koji su prikazani na slikama 5 i 6, zorno pokazuje da već mala promjena jakosti elektron-fononskog vezanja u prijelaznom području parametara,

$$g = g_{ST} \rightarrow g = g_{ST} + \hbar\omega\ ,$$

dovodi do velike promjene u mobilnosti polarona. U prijelaznom je području, vremenska skala na kojoj se polaron giba duž kristalne rešetke usporediva s vremenskom skalom titranja deformacije rešetke. Stoga se, u svrhu potpunog opisa prirode polarona, njegovo gibanje duž rešetke ne smije zanemariti. Malim povećanjem elektron-fononskog vezanja, mobilnost polarona naglo pada, odnosno vremenska skala na kojoj se polaron giba duž rešetke postaje znatno većom od perioda titranja deformacije rešetke. Konačno, daljnjim povećanjem elektron-fononskog vezanja ulazi se u područje jake veze. Ovdje je gibanje polarona duž rešetke toliko sporo da se može potpuno zanemariti, te je polaronsko stanje moguće vrlo precizno promatrati samo kroz lokalni međuodnos elektrona i deformacije rešetke.

Na slici 6 se dobro vidi da za veće vrijednosti parametara g i t izraz za g_{ST} ne određuje dobro položaj prijelaznog područja parametara.[3] Energija preskoka

[3] Činjenica da se g_{ST} ne može uvijek povezati s prijelaznim područjem parametara već je razmatrana u poglavlju 4.1.6.



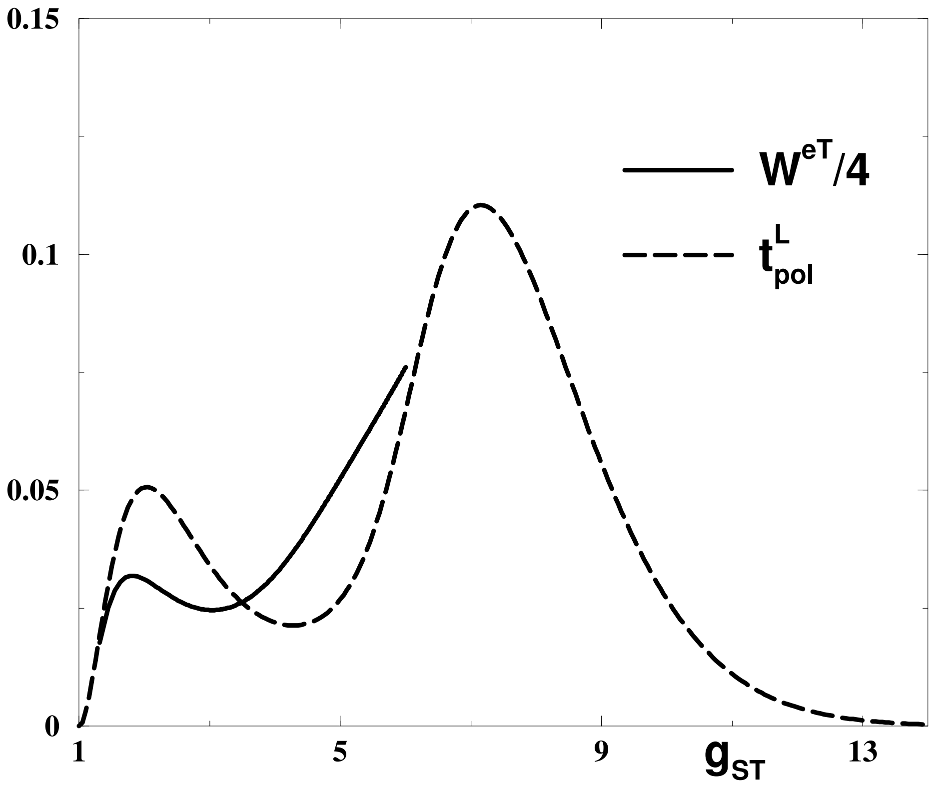
Slika 5: Na slici su prikazani su rezultati za energiju preskoka polarona dobiveni *Lokaliziranom varijacijskom metodom*, t^L_{pol}, i rezultati za četvrtinu širine polaronske vrpce dobiveni *Egzaktnom lokaliziranom metodom*, $W^{eT}/4$, uz $\hbar\omega = 1$. Pogreška *Egzaktne lokalizirane metode* vidi se iz krivulje koja odgovara razlici energija polarona $E_{eL} - E_{eT}$, gdje je E_{eT} točna energija polarona dobivena *Egzaktnom translacijskom metodom* za impuls polarona $K = 0$. Rezultati su dani kao funkcije elektron-fononskog vezanja $g = g_{ST} + \hbar\omega = \sqrt{t\,\hbar\omega} + 2\,\hbar\omega$.

polarona t^L_{pol} trne u desnom dijelu slike, te za veće vrijednosti parametra g od onih prikazanih na slici postaje zanemarivom. Naprotiv, kada bi g_{ST} dobro određivao položaj prijelaznog područja i za veće vrijednosti parametra g i t, energija preskoka t^L_{pol} ne bi smjela trnuti, već bi trebala približno zadržavati vrijednost koju ima u lijevom dijelu slike 6.

5.3 Analiza samouhvaćenih polarona

5.3.1 Uvod

U području jake veze *Egzaktna lokalizirana metoda* za energiju polarona daje gotovo iste rezultate kao i *Egzaktna translacijska metoda*, pošto je u ovom području parametara energija preskoka polarona t_{pol} neznatna. U odnosu na *Egzaktnu translacijsku metodu*, *Egzaktna lokalizirana metoda* ima i jednu prednost koja se očituje u činjenici da joj je pridružena polaronska funkcija lokalizirana, a ne translacijski



Slika 6: Na slici su prikazani su rezultati za četvrtinu širine polaronske vrpce dobiveni *Egzaktnom lokalizacijskom metodom*, $W^{eT}/4$, i rezultati za energije preskoka polarona dobiveni *Lokaliziranom varijacijskom metodom*, t^{L}_{pol}, uz $\hbar\omega = 1$. Rezultati su dani kao funkcije elektron-fononskog vezanja $g = g_{ST} = \sqrt{t\,\hbar\omega} + \hbar\omega$. Za $g > 6\ \hbar\omega$, odnosno $t > 25\ \hbar\omega$, nije bilo moguće dobiti točne rezultate *Egzaktnom translacijskom metodom.*

invarijantna. Naime, takva valna funkcija omogućuje odvojeno proučavanje elektronskih i fononskih svojstava polarona. Nasuprot tome, translacijski invarijantna konstrukcija polaronske valne funkcije miješa elektronske i fononske koordinate na način koji onemogućuje odvojenu analizu elektronskih svojstava i svojstava koja dolaze od deformacije rešetke.

Srednja deformacija rešetke na nekom čvoru n koja je pridružena lokaliziranoj polaronskoj funkciji dana je neposredno srednjom vrijednošću operatora $\hat{x}_n$. Srednjoj pak deformaciji rešetke na nekom čvoru u slučaju translacijske valne funkcije ne doprinosi samo lokalizirana funkcija na tom čvoru rešetke, već i sve ostale lokalizirane funkcije čijom je linearnom kombinacijom postignuta translacijska invarijantnost. Tako je u slučaju translacijskih funkcija srednja deformacija rešetke ista za svaki čvor rešetke, pa se deformacija rešetke obično proučava u odnosu na položaj elektrona, odnosno proučavanjem korelacije između elektrona i deformacije rešetke.

U svrhu analize svojstava samouhvaćenih polarona, osim srednje vrijednosti prostorne deformacije rešetke, $\overline{x_n}$, ovdje su računate i neodređenosti titranja deformacije rešetke. Tako je posebno izračunata srednja prostorna neodređenost $\overline{\Delta x_n}$, i srednja neodređenost u impulsu $\overline{\Delta p_n}$. Rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* uspoređeni su s rezultatima *Varijacijske lokalizirane metode.*

Fononski dio valne funkcija polarona u slučaju *Varijacijske lokalizirane metode* opisan je nizom pomaknutih harmoničkih oscilatora. Titranje deformacije rešetke koje odgovara ovim pomaknutim harmoničkim oscilatorima se ne razlikuje od titranja slobodne rešetke, odnosno, za takvo titranje prostorna neodređenost dana je s x_0, a neodređenost u impulsu dana je s p_0 (x_0 i p_0 su uvedeni u izrazu (2)). *Egzaktna lokalizirana metoda* daje s druge strane rezultate koji upućuju na to da je titranje deformacije rešetke dosta složenije od ove jednostavne slike koju daje *Varijacijska lokalizirana metoda.* Općenito se pokazalo da je razlika između rezultata ovih dviju metoda, uz zadanu vrijednost parametra t, to veća što je vrijednost elektron-fononskog vezanja g manja.

5.3.2 Mali samouhvaćeni polaron

Na malom grafu unutar slike 7 prikazana je srednja deformacija rešetke dobivena *Egzaktnom lokaliziranom metodom* u ovisnosti o udaljenosti od centra polarona n. Kako je deformacija simetrična u odnosu na centar polarona, prikazani su rezultati samo za $n \geq 0$. Za širinu prikazanog polarona dobiva se $\sigma_L = 0.62$, odnosno radi se o malom polaronu ($\sigma < 1$).

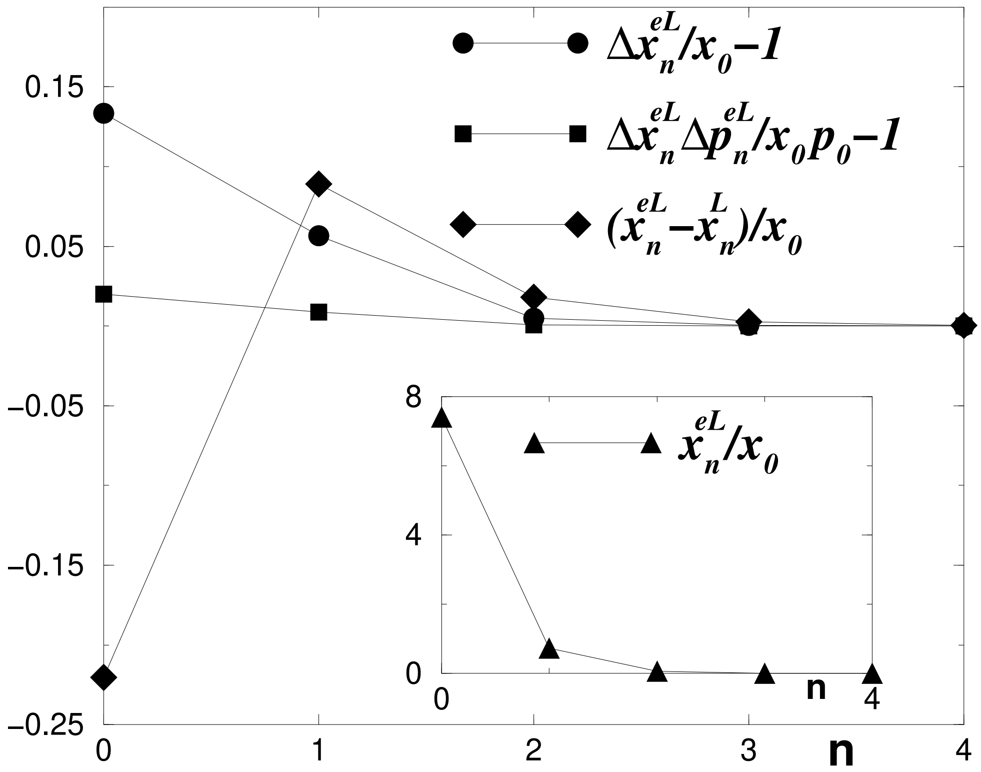
Na velikom grafu na slici 7 uspoređeni su rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* i rezultati *Varijacijske lokalizirane metode.* Sa slike se vidi da je srednja deformacija rešetke u slučaju *Egzaktne lokalizirane metode* tek nešto šira od one dobivene *Lokaliziranom varijacijskom metodom.* Prostorna neodređenost titranja deformacije rešetke na pojedinim čvorovima rešetke koja je dobivena *Egzaktnom lokaliziranom metodom* veća je od one kvantnog harmoničkog oscilatora frekvencije ω, $\Delta x_n^{eL} > \Delta x_n^L = x_0$. Nasuprot tomu, neodređenost impulsa je manja, tako da je umnožak prostorne i impulsne neodređenosti u rezultatima *Egzaktne lokalizirane metode* tek neznatno veći od umnoška $x_0 p_0 = \hbar/2$.

U slučaju malog polarona, prisustvo elektrona najviše utječe na titranje deformacije rešetke na centralnom čvoru polarona. Kako rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* predviđaju da je umnožak prostorne i impulsne neodređenosti ovog titranja blizak onom kvantnog harmoničkog oscilatora, titranje na centralnom čvoru polarona može se približno tretirati kao harmoničko. Gruba procjena frekvencije ovog titranja dobiva se iz relacije

$$\Delta x_{n=0}^{eL} \approx \sqrt{\hbar/2M\omega_{n=0}^{eL}}\,. \tag{34}$$

Pošto je prostorna neodređenost titranja deformacije rešetke na centralnom čvoru polarona $\Delta x_{n=0}^{eL}$ veća od x_0, što se vidi na slici 7, frekvencija titranja je utoliko manja od ω, $\omega_{n=0}^{eL} < \omega$.

Egzaktna lokalizirana metoda daje nešto drugačiju srednju deformaciju rešetke od one koju predviđa *Lokalizirana varijacijska metoda.* Ako se srednja vrijednost deformacije rešetke dobivena *Egzaktnom lokaliziranom metodom* uvrsti u izraz za energiju (10), dobiva se nešto viša energija polarona od one minimalne koju daje



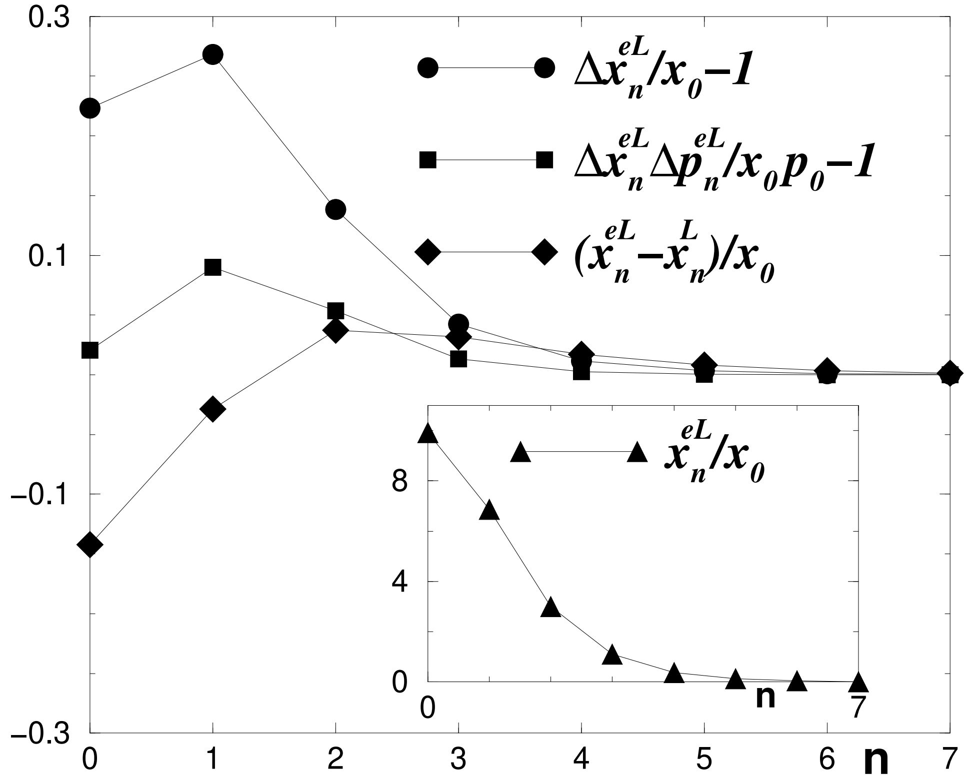
Slika 7: Na slici su uspoređeni rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* i *Lokalizirane varijacijske metode* za srednju deformaciju rešetke, $\overline{x_n}$, prostornu neodređenost titranja deformacije, $\overline{\Delta x_n}$, kao i umnožak prostorne neodređenosti i neodređenosti u impulsu titranja, $\overline{\Delta x_n}\overline{\Delta p_n}$, u ovisnosti o udaljenosti od centra polarona n. Na malom ubačenom grafu prikazana je srednja deformacija rešetke dobivena *Egzaktnom lokaliziranom metodom.* Parametri Hamiltoniana su $t = 10\ \hbar\omega$, $g = 4.5\ \hbar\omega$. Za širinu prikazanog polarona dobiva se $\sigma_L = 0.62$, a za energiju preskoka polarona $t^L_{pol} = 7.6\ 10^{-4}\ \hbar\omega$.

Lokalizirana varijacijska metoda. Istovremeno energija nultog titranja deformacije rešetke, zbog niže frekvencije, biva niža u slučaju *Egzaktne lokalizirane metode.* U konačnici, ova dva doprinosa dovode do toga da je ukupna energija polarona koja odgovara *Egzaktnoj lokaliziranoj metodi* niža od koja odgovara *Lokaliziranoj varijacijskoj metodi.*

5.3.3 Veliki samouhvaćeni polaron

Na slici 8 prikazana su svojstva deformacije rešetke za veliki polaron širine $\sigma_L = 2.19$. Deformacija rešetke ovog polarona se proteže na više čvorova rešetke, a prostorna neodređenost titranja deformacije rešetke nije najveća na centralnom čvoru polarona, već na susjednim $n = \pm 1$ čvorovima.

Raščlamba rezultata *Egzaktne lokalizirane metode* pokazuje da odnos između



Slika 8: Kao i na slici 7 uspoređeni su rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* i *Lokalizirane varijacijske metode* koja opisuju svojstva deformacije rešetke. Parametri Hamiltoniana su $t = 250\ \hbar\omega$, $g = 16.5\ \hbar\omega$. Uz ovakve parametre, širina polarona je veća nego na slici 7, $\sigma_L = 2.19$, dok se za energiju preskoka polarona dobiva $t^L_{pol} = 4.8\ 10^{-5}\ \hbar\omega$.

elektronske gustoće i deformacije rešetke samouhvaćenog polarona ne zadovoljava u potpunosti izraz za adijabatsko zaključavanje elektronskih i fononskih koordinata (11). No, odstupanja od ovog izraza su jako mala, i u području parametara koje je bilo proučavano pokazalo se da vrijedi

$$[x_n^{eL} - 2x_0 \frac{g}{\hbar\omega} \varrho_n^{eL}]/x_n^{eL} < 1\% \ .$$

Male korekcije izraza (11) posljedica su složenog lokalnog međuodnosa elektrona i deformacije rešetke kojeg *Egzaktna lokalizirana metoda* uzima u obzir. Nasuprot tome, izraz (11) izveden je iz računa temeljenog na jednostavnoj polaronskoj funkciji $|\varphi_j^L\rangle$, koja ovaj složen međuodnos nije u mogućnosti opisati.

U slučaju velikih polarona, postoji više svojstvenih stanja titranja deformacije rešetke. Ta svojstvena stanja se zbog prisustva elektrona razlikuju od svojstvenih stanja titranja slobodne rešetke, te se općenito protežu preko više čvorova rešetke. Ovo onemogućuje njihovo neposredno proučavanje preko analize titranja rešetke na pojedinim čvorovima, pošto titranju rešetke na jednom čvoru ne doprinosi samo jedno svojstveno stanje titranja deformacije, već njih više.

Nasuprot tome, u slučaju malih polarona, deformacija rešetke se, kao i elektron, nalazi gotovo u potpunosti na centralnom čvoru polarona. Zato je deformaciji rešetke praktički pridruženo samo jedno svojstveno stanje titranja, koje se može približno odrediti analizom svojstava titranja samo centralnog čvora polarona, kao što je to učinjeno u izrazu (34).

5.4 Prvo pobuđeno stanje sustava

Jednostavna raščlamba frekvencije nultog gibanja deformacije rešetke koja je pridružena malom samouhvaćenom polaronu, izraz (34), pokazuje da je energija ovog titranja niža od energije slobodnog titranja rešetke $\hbar\omega$. Stoga je za očekivati da prvo pobuđeno stanje sustava u području malih samouhvaćenih polarona odgovara pobudi fonona vezanog uz deformaciju rešetke, jer je energija ovakve pobude niža od energije pobuđenja rešetke $\hbar\omega$ koje nije korelirana s polaronom.

Kada samouhvaćeni polaron nije mali, svojstvenih stanja koja su pridružena deformaciji rešetke ima više, što vodi na više različitih energija fononskih pobuđenja koja su vezana uz polaron, [13, 35]. Jedno od tih lokalnih fononskih pobuđenja odgovara prvom pobuđenom stanju sustava u području velikih samouhvaćenih polarona.

Već iz usporedbe rezultata *Egzaktne lokalizirane metode* i *Lokalizirane varijacijske metode* za energiju samouhvaćenih polarona, koja pokazuje da općenito vrijedi $E_{eL} < E_L$, može se zaključiti da uvijek postoji barem jedno pobuđenje rešetke koje ima nižu energiju od $\hbar\omega$. Naime, energija polarona čija je srednja deformacija rešetke dana *Egzaktnom lokaliziranom metodom* bila bi ista ili veća od one što odgovara *Lokaliziranoj varijacijskoj metodi* kada bi energije nultih gibanja titranja deformacije rešetke bile iste za obje metode ($\hbar\omega/2$). Međutim, niža energija polarona koju daje *Egzaktna lokalizirana metoda* ukazuje na postojanje barem jednog svojstvenog stanja čija je energija nultog gibanja niža od $\hbar\omega/2$. Pobuda ovog stanja onda odgovara prvom pobuđenom stanju polarona.

Treba ipak napomenuti da upravo izvedeni zaključak zahtjeva daljnje provjere, pošto se temelji na određenim pojednostavljenjima složenog međuodnosa elektrona i deformacije rešetke kojeg daje *Egzaktna lokalizirana metoda*. Iznesena rasprava tretira polaronsku valnu funkciju kao umnožak elektronskog i fononskog dijela, odnosno zanemaruje mogućnost njihovog miješanja. Također, pri razmatranju prvog pobuđenog stanja, zanemarene su promjene elektronskog dijela funkcije polarona do kojih može doći pri prijelazu iz nepobuđenog u pobuđeno stanje polarona.

6 Područje slabe veze

6.1 Račun smetnje

Račun smetnje u području slabe veze odgovara razvoju energije i valne funkcije sustava po malim doprinosima što dolaze od elektron-fononskog međudjelovanja. Elektron-fononsko međudjelovanje dano je zadnjim članom u hamiltonijanu (1), koji će u nastavku biti označen s $\hat{H}_{int}$. Za skup nesmetanih stanja sustava uzima se direktni produkt skupa stanja slobodnog elektrona i skupa fononskih stanja. Račun popravaka nesmetane valne funkcije sustava čiji je fononski dio dan samo osnovnim, besfononskim stanjem rešetke,

$$|\Psi_k\rangle^{(0)} = |k\rangle = c_k^\dagger|0\rangle \; , \tag{35}$$

vodi na polaronsku valnu funkciju.

Prve neiščezavajuće popravke u energiji i valnoj funkciji stanja (35) dane su u drugom, odnosno prvom, redu računa smetnje,

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= E_k + \sum_q \frac{|\,\langle k+q;-q|\hat{H}_{int}|k\rangle\,|^2}{E_k - \hbar\omega - E_{k+q}} \; , \\ |\Psi_k\rangle^{(1)} &= |k\rangle + \sum_q \frac{\langle k+q;-q|\hat{H}_{int}|k\rangle}{E_k - \hbar\omega - E_{k+q}} \, |k+q;-q\rangle \; . \end{aligned}$$

U gornjim izrazima valna funkcija $|k;q\rangle = c_k^\dagger\; b_q^\dagger\; |0\rangle$ opisuje stanje sustava u kojem postoji elektron valnog vektora k i fonon valnog vektora q. Energija elektrona, te matrični elementi pridruženi smetnji, dani su s

$$E_k = -2t\cos{(ka)} \; , \quad \langle k+q;-q|\hat{H}_{int}|k\rangle = -g/\sqrt{N} \; ,$$

pa se za energiju i valnu funkciju polarona dobiva

$$\begin{aligned} E_k^{(2)} &= -2t\cos{(ka)} - g^2\; I_k(0) \\ |\Psi_k\rangle^{(1)} &= |k\rangle + g\sum_j e^{ikaj}\; c_j^\dagger \sum_\Delta\; b_{j+\Delta}^\dagger\; I_k(\Delta)\; |0\rangle \; , \end{aligned} \tag{36}$$

gdje je $I_k(\Delta)$ je dan s

$$I_k(\Delta) = \frac{1}{N}\sum_q \frac{e^{-iqan}}{2t\cos{(ka)} + \hbar\omega - 2t\cos{((k+q)a)}} \; .$$

Sumiranje po q u izrazu za $I_k(\Delta)$ izvedeno je u Dodatku C. Izvedeni izrazi valjani su za vrijednosti k koje zadovoljavaju nejednakost

$$2t[1-\cos{(ka)}] < \hbar\omega \; . \tag{37}$$

Stanja sustava koja odgovaraju većim vrijednostima k bit će posebno razmotrena nešto kasnije.

Primijetimo da valni vektor polarona (36) odgovara valnom vektoru elektrona k u nesmetanom stanju (35). Rezultati računa smetnje za polaron dakle daju translacijski invarijantnu valnu funkciju, no njihova valjanost ograničena je nejednakošću (37). Impuls sustava za ova stanja odgovara impulsu polarona.

6.2 Raščlamba valne funkcije polarona

U području slabe veze *Translacijska varijacijska metoda* daje rezultate koji su bliski rezultatima *Egzaktne translacijske metode*. Kako je $|\Psi_K^T\rangle$ valna funkcija dosta jednostavnog oblika, daljnja rasprava polaronske funkcije u području slabe veze bit će zasnovana na raščlambi ove funkcije.

Minimum varijacijske energije E_T za slabo elektron-fononsko vezanje uvijek odgovara malim vrijednostima varijacijskih parametara G i A. Rezultati računa smetnje tako se mogu prikazati u potpunosti preko valne funkcije $|\Psi_K^T\rangle$ koja je dana razvojem po malim vrijednostima G i A,

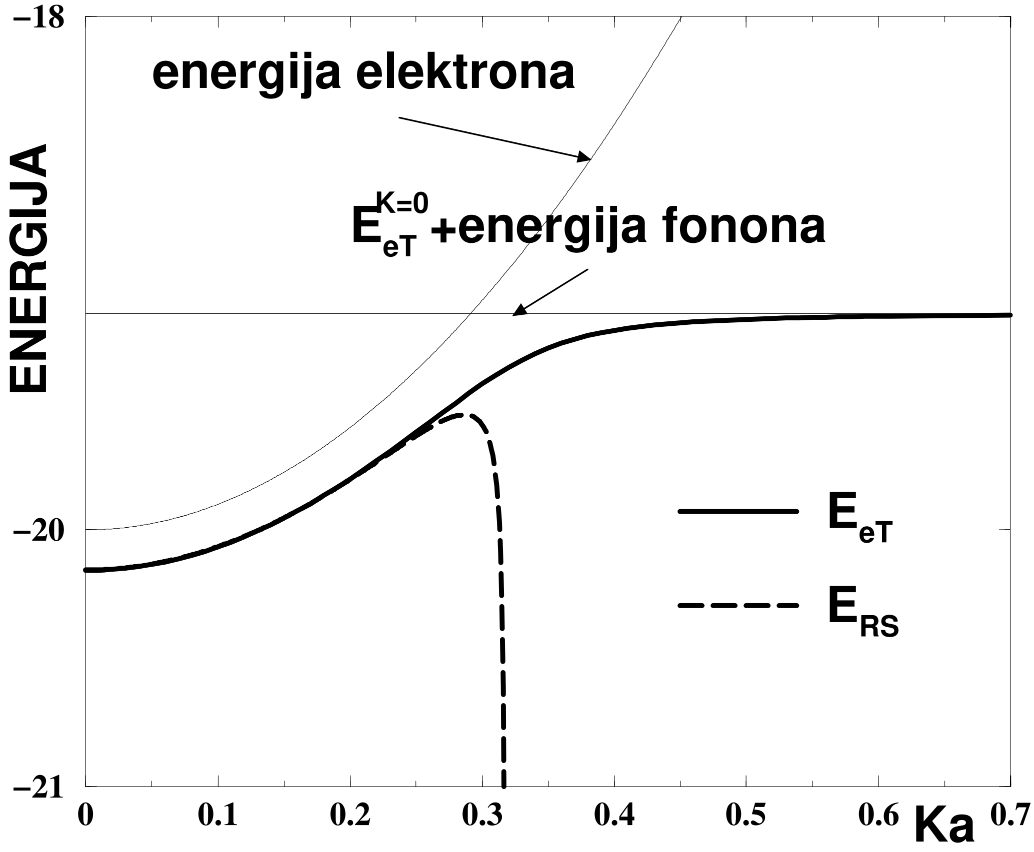
$$
\begin{aligned}
&K < K_c : \\
&\qquad |\Psi_K^T\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_\Psi}} \sum_j e^{iKja} c_j^\dagger \, (1 + A \sum_m B^{|m|} e^{iKma} b_{j+m}^\dagger) \, |0\rangle \\
&K > K_c : \\
&\qquad b_K^\dagger |\Psi_{K=0}^T\rangle = b_K^\dagger \frac{1}{\sqrt{N_\Psi}} \sum_j c_j^\dagger \, (1 + A \sum_m B^{|m|} b_{j+m}^\dagger) \, |0\rangle \, .
\end{aligned}
\qquad (38)
$$

U gornjem izrazu zadržan je samo nulti član u razvoju funkcije $|\Psi_K^T\rangle$ po vrijednosti parametra G, te nulti i prvi u razvoju po vrijednosti parametra A. Za $K < K_c$, valnu funkciju polarona moguće je podijeliti na dva dijela. Prvi dio odgovara slobodnom elektronu impulsa K. Drugi dio, koji je razmjeran parametru A, što ga čini malim u odnosu na prvi dio, opisuje virtualni fonon koji je prostorno koreliran s elektronom. Ova korelacija eksponencijalno trne s udaljenošću od elektrona, odnosno dana je s $B^{|m|}$, gdje je $B < 1$.

Za kritični impuls $K = K_c$, energija upravo opisanog stanja presijeca energiju sustava kada se u njemu nalazi polaron impulsa $K = 0$ i jedan fonon impulsa K_c. Tako za $K > K_c$, osnovnim stanjem sustava postaje stanje u kojem postoji jedan realni fonon čiji impuls odgovara impulsu sustava, [19, 33]. Ovaj realni fonon nije prostorno koreliran s elektronom, što je lako vidjeti iz izraza (38). Za $K < K_c$ stanje (38) je pak prvo pobuđeno stanje sustava. Razlika u energiji osnovnog i prvog pobuđenog stanja najveća je za $K = 0$, i točno je jednaka energiji $\hbar\omega$.

Približnu vrijednost kritičnog valnog vektora K_c oko koje se mijenja priroda osnovno stanje sustava moguće je odrediti iz jednakosti

$$2t[1 - \cos(K_c a)] = \hbar\omega \, . \qquad (39)$$



Slika 9: Na slici su prikazane energije polarona dobivene računom smetnje, E_{RS}, i *Egzaktnom translacijskom metodom*, E_{eT}, u ovisnosti o impulsu polarona K. Energije su dane u jedinicama $\hbar\omega$. Za veće vrijednosti K od onih prikazanih na slici, energija E_{eT} ostaje konstantnom, odnosno jednaka je sumi $E_{eT}^{K=0} + \hbar\omega$. $t = 10\ \hbar\omega$, $g = \hbar\omega$.

Naime, zbog slabog elektron-fononskog vezanja, ovisnost energije polarona o impulsu K vrlo je slična onoj slobodnog elektrona, pa se točna vrijednost kritičnog impulsa K_c malo razlikuje od one koju daje gornja jednakost.

Na slici 9 uspoređene su energije polarona koje se dobivaju računom smetnje, E_{RS}, i *Egzaktnom translacijskom metodom*, E_{eT}, u ovisnosti o impulsu polarona K. Također je prikazana energija slobodnog elektrona, kao i suma energija $E_{eT}^{K=0} + \hbar\omega$. Račun smetnje u blizini K_c ne daje dobre rezultate, odnosno divergira zbog postojanja degeneracije dvaju nesmetanih stanja sustava, prvog koji odgovara slobodnom elektronu impulsa $k = K_c$, i drugog koji odgovara stanju sustava u kojem elektron ima impuls $k = 0$, a fonon impuls $q = K_c$. Energija osnovnog stanja sustava dobivena *Egzaktnom translacijskom metodom* za veće impulse ($Ka > 0.7$) jednaka je energiji polarona impulsa $K = 0$ uvećanoj za energiju jednog fonona $\hbar\omega$. Rezultati *Egzaktne translacijske metode* potpuno su u skladu s valnim funkcijama koje su dane izrazima (38).

6.3 Ukupni srednji broj fonona i ukupna srednja deformacija

Iz polaronske valne funkcije u području slabe veze (38) vidljivo je da račun smetnje brzo konvergira u području parametara u kojem je član razmjeran s A mali. Težinu ovog člana u ukupnoj polaronskoj valnoj funkciji lako je izračunati, a uvjet da je ona mala zapravo odgovara uvjetu da je srednji broj fonona koji odgovaraju deformaciji rešetke znatno manji od jedan,

$$\begin{aligned}\overline{N}_{ph}^{pol} &= A^2 \sum_m B^{|2m|} = A^2(1+B^2)/(1-B^2) \\ &= \frac{g^2}{(\hbar\omega)^2} \frac{(1-B)(1+B^2)}{(1+B)^3} \ll 1 \; . \end{aligned} \tag{40}$$

U izrazu (40) parametar A, koji mjeri amplitudu deformacije rešetke, prikazan je preko parametra B, koji mjeri njezinu širinu, uporabom pravila sume za srednju deformaciju rešetke (4).

Nejednakost (40) moguće je zadovoljiti na dva načina. Prvi pretpostavlja vrlo slabo elektron-fononsko vezanje, $g \ll \hbar\omega$, dok drugi odgovara zahtjevu da je deformacija rešetke rasprostranjena preko velikog broja čvorova rešetke, odnosno vrijednostima parametra B koje zadovoljavaju uvjet $1 - B \ll 1$. Treba primijetiti da u ovom posljednjem slučaju srednja deformacija rešetke, $\overline{x}_{tot}/x_0 = 2g/\hbar\omega$, nije nužno mala, budući da energija elektron-fononskog međudjelovanja g može biti i veća od energije fonona $\hbar\omega$.

Parametar B, kao što je već rečeno, mjeri širinu deformacije rešetke u odnosu na elektron, odnosno mjeri dužinu prostorne korelacije između elektrona i deformacije rešetke. Račun smetnje za B daje

$$B = \cos(Ka) + \hbar\omega/2t - \sqrt{[\cos(Ka) + \hbar\omega/2t]^2 - 1} \; .$$

Primijetimo da B u gornjoj jednakosti ne ovisi o elektron-fononskom vezanju g. Korelacijska dužina između elektrona i deformacije rešetke je stoga konačna čak i u granici $g \to 0$. U toj granici deformacija rešetke dakako nestaje, no kao posljedica ponašanja parametra A, pridruženog amplitudi deformacije, koji je razmjeran s g, $A \sim g/\hbar\omega$.

6.4 Lokalizirane polaronske valne funkcije u području slabe veze

U slučaju lokaliziranih polaronskih valnih funkcija, korelacijska dužina između elektrona i deformacije rešetke istog je reda veličine kao i širina područja delokalizacije samog polarona. Ovo se lako može vidjeti iz lokalizirane polaronske valne funkcije (9). U granici u kojoj parametar g biva jako mali, $g \to 0$, korelacijska dužina kao i širina područja delokalizacije polarona postaju beskonačni. Takvo ponašanje, međutim, nije svojstveno translacijski invarijantnim valnim funkcijama polarona koje su po konstrukciji pridružene potpuno delokaliziranim polaronskim stanjima. Dužina korelacije između elektrona i deformacije rešetke za ova stanja nije povezana s delokalizacijom polarona, već ona, osim u granici $t \to \infty$, ostaje uvijek konačna.

U području slabe veze, zbog povezanosti delokalizacije polarona i dužine korelacije između elektrona i deformacije rešetke, polaronska stanja dobivena *Lokaliziranom varijacijskom metodom*, $|\varphi_j^L\rangle$, odgovaraju polaronima s vrlo širokom deformacijom, čija je amplituda jako mala. Ovo svojstvo je neovisno o dimenzijama sustava, te opisuje ponašanje lokaliziranih valnih funkcija polarona i u dvodimenzionalnim i trodimenzionalnim sustavima. Posebnost jednodimenzionalnih sustava očituje se u činjenici da proizvoljno mali privlačni i simetrični potencijal uvijek ima vezano stanje. Tako u jednoj dimenziji proizvoljno mala deformacija rešetke uvijek veže elektron. Zbog toga je energija polarona E_L uvijek manja od energije slobodnog elektrona $-2t$, za bilo koju konačnu vrijednost elektron-fononskog vezanja g.

Naprotiv, za višedimenzionalne sustave lokalizirane valne funkcije korištene u radovima [34, 35],[4] za dovoljno mala vezanja ne daju energije polarona koje su niže od energije slobodnog elektrona $-2dt$ (d je dimenzija sustava). To tada može dovesti do pogrešnog zaključka da elektron-fononsko međudjelovanje mora biti veće od neke kritične vrijednosti da bi u takvim sustavima postojala polaronska stanja. Detaljni usporedni rezultati za polarone opisane Holsteinovim modelom u jednoj, dvije i tri dimenzije u području slabe veze dani su u [36].

[4] Valne funkcije korištene u ovim radovima analogne su valnoj funkciji (9). Činjenica da su modelirani sustavi višedimenzionalni očituje se na valnoj funkciji polarona tek u tome što ona opisuje deformaciju rešetke i gustoću elektrona koji se protežu u svim dimenzijama sustava, a ne kao u slučaju polaronske valne funkcije (9), samo u jednoj.

7 Prijelazno područje parametara

7.1 Uvod

7.1.1 Ograničenje Egzaktne translacijske metode

U prijelaznom području parametara energija preskoka polarona t_{pol} nije zanemariva. Stoga, da bi proučavanja ovoga područja parametara bila potpuna, neophodno je koristiti metode koje se temelje na translacijski invarijantnim polaronskim funkcijama. Kako *Egzaktna lokalizirana metoda* ne zadovoljava ovaj uvjet, na raspolaganju kao jedina točna metoda preostaje *Egzaktna translacijska metoda*. Međutim, dostupnost rezultata *Egzaktne translacijske metode* ograničena je na područje parametara $t < 25\ \hbar\omega$. To je ujedno i područje parametara koje je analizirano u ovom poglavlju, pošto se htjela zadržati mogućnost usporedbe rezultata ostalih upotrijebljenih metoda s točnim rezultatima, ne bi li se nedvosmisleno utvrdila njihova vrijednost.

Jedna od posljedica ograničenja na proučavano područje parametara je činjenica da se za $t < 25\ \hbar\omega$ prijelazno područje parametara ujedno poklapa s prijelazom iz područja velikih u područje malih polarona. Dakle, samouhvat velikog polarona, koji odgovara većim vrijednostima t, nije zahvaćen daljnjom raspravom. No, kvalitativan opis samouhvata polarona ne bi trebao značajnije ovisiti o širini polarona. On bi prvenstveno trebao ovisiti o međuodnosu triju energija, t_{pol}, t, i $\hbar\omega$, o kojima je već raspravljeno u poglavlju 4.1.3..

Za vrijednosti parametra $t < 25\ \hbar\omega$, izraz (26) dobro određuje položaj prijelaznog područja parametara. Kako je ovaj izraz posebno jednostavan, u nastavku rasprave g_{ST} je uzet kao kritična vrijednosti elektron-fononskog vezanja koja karakterizira samouhvat polarona.

7.1.2 Prvo pobuđeno stanje

Rezultati *Kombinirane varijacijske metode* pokazuju da razlika u energiji prvog pobuđenog i osnovnog stanja polarona impulsa $K = 0$ doseže minimum u prijelaznom području parametara. Neka g_c označuje vrijednost elektron-fononskog međudjelovanja koje odgovara spomenutom minimumu,

$$\partial(E_{CT}^{(1)} - E_{CT}^{(0)})/\partial g|_{g=g_c} = 0\ .$$

Pokazuje se da su vrijednosti g_{ST} i g_c vrlo bliske. Primjerice, za $t = 20\ \hbar\omega$, dobiva se $g_{ST} = 5.47\ \hbar\omega$, odnosno $g_c = 5.55\ \hbar\omega$. Razlika između g_{ST} i g_c biva čak i manja kako se parametar t smanjuje. Bliskost vrijednosti g_{ST} i g_c ukazuje pak na mogućnost da je nagla promjena prirode osnovnog stanja polarona koja se događa oko g_{ST}, odnosno njegov samouhvat, povezana s ponašanjem prvog pobuđenog stanja.

7.2 Samouhvat polarona

7.2.1 Degeneracija varijacijske energije

Kvalitativno objašnjenje povezanosti ponašanja osnovnog i prvog pobuđenog stanja polarona moguće je naći raščlambom svojstva varijacijske energije E_T koja je pridružena *Translacijskoj varijacijskoj metodi.* Naime, varijacijska energija E_T za vrijednosti elektron-fononskog vezanja bliske g_c ima dva minimuma, koji za $g = g_c$ postaju degenerirani. Neka je s '$<$' označen apsolutni minimum energije za vrijednosti elektron-fononskog vezanja manje od g_c, i neka je s '$>$' označen apsolutni minimum energije za vrijednosti elektron-fononskog vezanja veće od g_c. Pripadajuće valne funkcije polarona neka su dane s $|\Psi^<\rangle$ i $|\Psi^>\rangle$.

Valne funkcije $|\Psi^<\rangle$ i $|\Psi^>\rangle$ nisu međusobno okomite. Međutim, analiza rezultata pokazuje da se polaronska stanja koja su dana ovim dvjema valnim funkcijama znatno razlikuju prema pridruženim im mobilnostima. Funkcija $|\Psi^<\rangle$ opisuje polaron čija translacijski invarijantna konstrukcija ima značajan doprinos u ukupnoj energiji polarona. Ovakvom polaronu odgovara mobilnost koja je usporediva s mobilnošću slobodnog elektrona. Nasuprot tome, translacijski invarijantna konstrukcija funkcije $|\Psi^>\rangle$ ima znatno manji doprinos u ukupnoj energiji polarona. To čini mobilnost ovako danog polaronskog stanja jako malom, te $|\Psi^>\rangle$ opisuje gotovo samouhvaćeni polaron.

Zgodno je primijetiti da je degeneracija varijacijske energije prisutna i u slučaju Toyozawine metode, [19]. Iako je ona numerički znatno složenija i daje bolje rezultate od *Translacijske varijacijske metode*, slično ponašanje varijacijskih energija obiju metoda u okolici g_c posljedica je činjenice da su obje metode utemeljene na istoj općoj valnoj funkciji polarona (14).

7.2.2 Račun osnovnog i prvog pobuđenog stanja polarona

Novu valnu funkciju polarona moguće je konstruirati jednostavnom linearnom kombinacijom valnih funkcija $|\Psi^<\rangle$ i $|\Psi^>\rangle$,

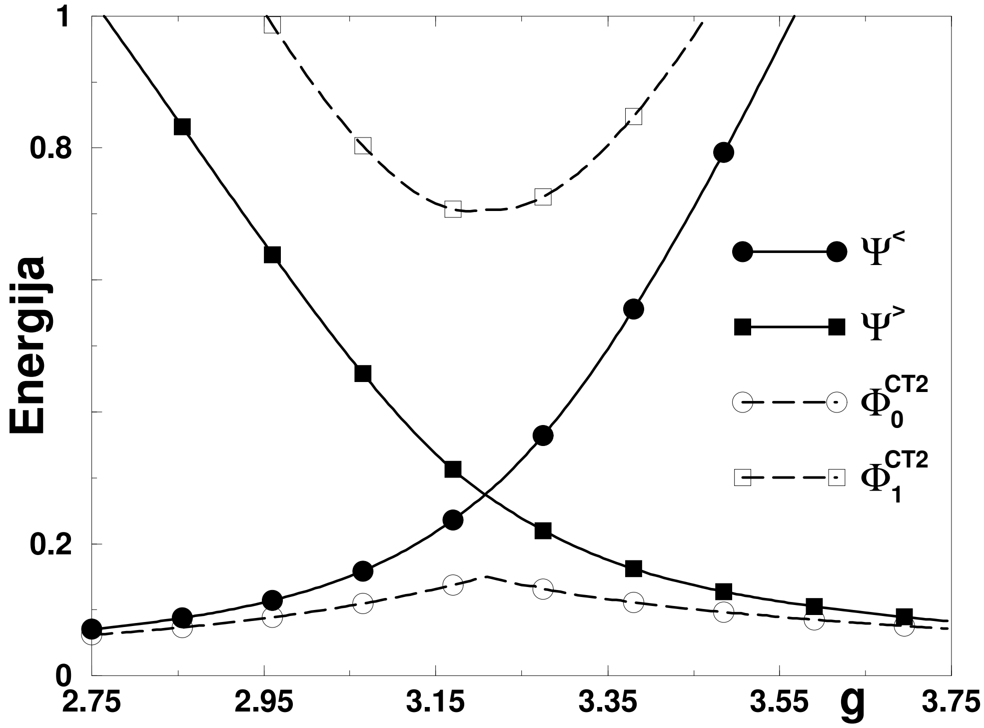
$$|\Phi^{CT\underline{2}}\rangle = a_< \, |\Psi^<\rangle + a_> \, |\Psi^>\rangle \; . \tag{41}$$

Slična kombinacija dvaju stanja značajno različite mobilnosti predložena je u [37] u svrhu računanja osnovnog stanja polarona. Valna funkcija $|\Phi^{CT\underline{2}}\rangle$ u izrazu (41) odgovara valnoj funkciji danoj izrazom (18) uz $p = 2$. $a_<$ i $a_>$ su nepoznanice koje treba odrediti iz uvjeta da je energija polarona danog valnom funkcijom $|\Phi^{CT\underline{2}}\rangle$ minimalna. Kao rezultat dobivaju se dvije okomite valne funkcije polarona, $|\Phi_0^{CT\underline{2}}\rangle$ i $|\Phi_1^{CT\underline{2}}\rangle$, kojima su pridružene energije $E_{CT}^{(0)}$ i $E_{CT}^{(1)}$.

Dobiveni rezultati za $E_{CT}^{(0)}$ i $E_{CT}^{(1)}$ prikazani su na slici 10, na kojoj su također prikazane i energije $E_<$ i $E_>$ koje su pridružene $|\Psi^<\rangle$ i $|\Psi^>\rangle$ paru funkcija. U točki $g = g_c$, energije $E_<$ i $E_>$ se križaju. Nasuprot toga, *Metodom kombiniranja translacijskih funkcija* dobivaju se dva nova polaronska stanja $|\Phi_0^{CT\underline{2}}\rangle$ i $|\Phi_1^{CT\underline{2}}\rangle$ koja izbjegavaju križanje (engleski naziv za izbjegnuto križanje je "anticrossing"). Stanje $|\Phi_0^{CT\underline{2}}\rangle$ odgovara osnovnom stanju polarona i ima nižu energiju od početnog para stanja $|\Psi^<\rangle$ i $|\Psi^>\rangle$. Stanje $|\Phi_1^{CT\underline{2}}\rangle$ je pak prvo pobuđeno stanje sustava.

7.2.3 Priroda prvog pobuđenog stanja

U području slabe veze prvo pobuđeno stanje dano je izrazom (38), odnosno odgovara stanju sustava u kojem se, osim polarona impulsa $K = 0$, u sustavu nalazi još jedan



Slika 10: Na slici su prikazane energije ($\hbar\omega = 1$) kao funkcije elektron-fononskog vezanja g koje pripadaju četirima valnim funkcijama: $|\Psi^{<}\rangle$, $|\Psi^{>}\rangle$, $|\Phi_0^{CT\underline{2}}\rangle$ i $|\Phi_1^{CT\underline{2}}\rangle$. Od svih energija oduzeta je točna energija polarona E_{eT} dobivena *Egzaktnom translacijskom metodom*. Prikazan je samo interval energije širine $\hbar\omega$ iznad energije osnovnog stanja E_{eT}, pošto je on ključan za analizu prirode prvog pobuđenog stanja. $t = 5\ \hbar\omega$, $K = 0$, $g_{ST} = 3.24$, $g_c = 3.27$.

polaronu nekorelirani fonon. Energija ovakvog prvog pobuđenog stanja, kao što je već rečeno, jednaka je sumi energije osnovnog stanja i energije jednog dodatnog fonona.

Sa slike 10 je lako vidjeti da je suma energija osnovnog i pobuđenog stanja dobivenih *Metodom kombiniranja translacijskih funkcija* oko g_c zadovoljava nejednakost

$$(E^{(0)}_{CT\underline{2}} - E_{eT}) + (E^{(1)}_{CT\underline{2}} - E_{eT}) < \hbar\omega \ ,$$

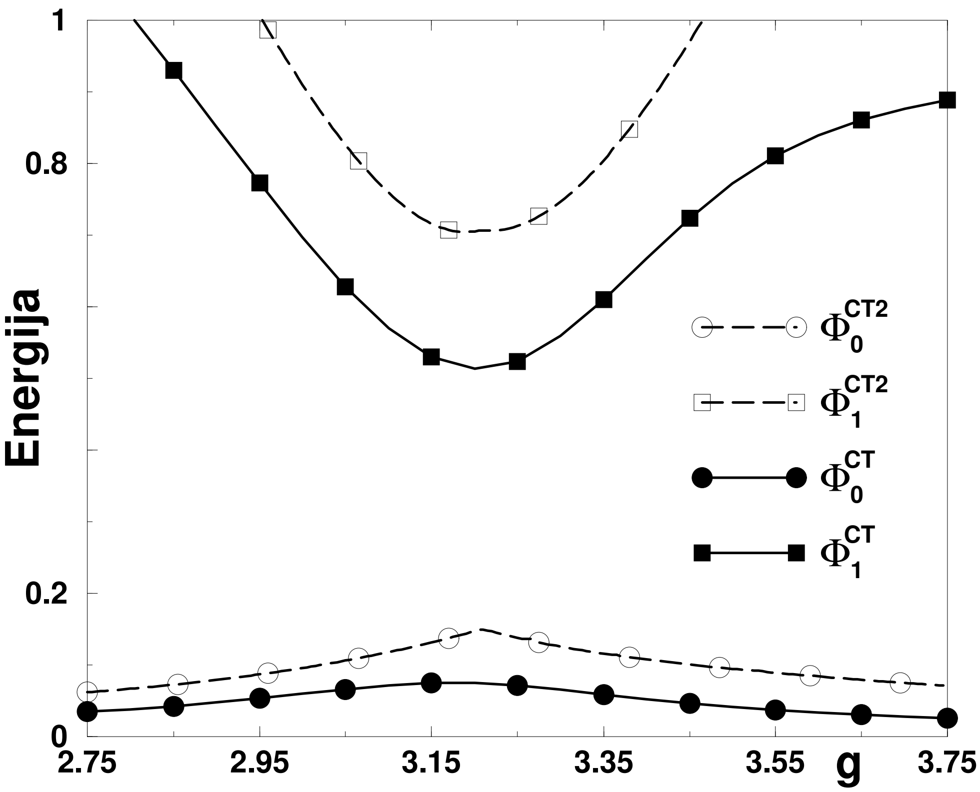
gdje je E_{eT} točna energija osnovnog stanja ovdje dobivena *Egzaktnom translacijskom metodom*. Gornju nejednakost moguće je povezati s nejednakošću (21), iz čega onda slijedi da je u okolici g_c zadovoljena nejednakost

$$E^{(1)} < E^{(0)} + \hbar\omega \ ,$$

gdje je $E^{(1)}$ točna energija prvog pobuđenog stanja, a $E^{(0)}$ točna energija osnovnog stanja ($E^{(0)} = E_{eT}$). Dobiveni rezultat pokazuje da je prvo pobuđeno stanje sustava u okolici g_c odgovara pobudi koja je vezana uz polaron, pošto tek pobuda koja je korelirana s polaronom može imati nižu energiju od sume $E^{(0)}+\hbar\omega$. Upravo suprotni rezultat od ovoga, primijetimo, dobiven je u području slabe veze.

7.2.4 Rezultati Metode kombiniranja translacijskih funkcija

Na slici 11 uspoređeni su rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija* koji su već prikazani na slici 10, dakle oni za energije valnih funkcija $|\Phi_0^{CT2}\rangle$ i $|\Phi_1^{CT2}\rangle$, s rezultatima iste metode koji se dobivaju korištenjem velikog broja valnih funkcija u izrazu (18) (p je veliko). Povećanje broja valnih funkcija korištenih za računanje valne funkcije polarona dovodi do značajnijeg sniženja izračunate energije osnovnog i prvog pobuđenog stanja. Također, dobiva se i kvalitativno novi rezultat. Naime, energija prvog pobuđenog stanja koja je pridružena valnoj funkciji $|\Phi_0^{CT2}\rangle$ za vrijednosti elektron-fononskog vezanja veće od g_c ostaje manjom od $E^{(0)}+\hbar\omega$, što ne vrijedi za $E^{(1)}_{CT2}$. Ovo svojstvo energije prvog pobuđenog stanja se ne mijenja ni u području jake veze koje nije prikazano na slici 11. Dakle, rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija*, kada je broj korištenih valnih funkcija u izrazu (18) velik, pokazuju da energija prvog pobuđenog stanja $E^{(1)}$ od neke kritične vrijednosti elektron-fononskog vezanja postaje manjom od $E^{(0)}+\hbar\omega$, i takvom ostaje za sve veće vrijednosti parametra g.



Slika 11: Gornja slika se u načinu prikaza rezultata i izboru parametrima u potpunosti se poklapa sa slikom 10. Također rezultati koji pripadaju energijama valnih funkcija $|\Phi_0^{CT2}\rangle$ i $|\Phi_1^{CT2}\rangle$ isti su na obje slike. Rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija* dobiveni s velikim brojem funkcija (p je u izrazu (18) jako velik) pridruženi su valnim funkcijama $|\Phi_0^{CT}\rangle$ i $|\Phi_1^{CT}\rangle$.

8 Povezivanje različitih područja parametara

8.1 Prvo pobuđeno stanje

8.1.1 Područje jake veze i prijelazno područje

U poglavlju 5.3.2. analizirana je frekvencija titranja deformacije rešetke na centralnom čvoru malog samouhvaćenog polarona, te je ona procijenjena manjom od one slobodnog titranja rešetke. U nastavku rasprave je zaključeno da je prvo pobuđeno stanje sustava u području jake veze prirodno povezati s pobuđenjem svojstvenog stanja titranja deformacije rešetke, neovisno radi li se o malom ili velikom samouhvaćenom polaronu.

U području jake veze mobilnost polarona je zanemariva, te je polaronsko stanje vrlo točno opisano lokaliziranom valnom funkcijom. Ova činjenica ne vrijedi samo za osnovno stanje polarona, već vrijedi i za prvo pobuđeno. Zanemariva mobilnost polarona je posljedica srednje deformacije rešetke, što se vidi iz izraza (28). Kako pobuđenje ne mijenja značajnije vrijednost srednje deformacije rešetke, isto vrijedi i za mobilnost polarona.

Nasuprot tome, u prijelaznom području parametara mobilnost polarona više nije zanemarivo mala. Gibanje polarona osim na dinamiku osnovnog stanja polarona, nesumnjivo utječe i na dinamiku pobuđenog polaronskog stanja. Rezultati izloženi u poglavlju 7.2., koji se odnose na izbjegnuto križanje dvaju stanja čije su mobilnosti bitno različite, potvrđuju ovu pretpostavku.

8.1.2 Renormalizirani fonon

Svojstvena stanja titranja deformacije rešetke i pripadajuće energije u slučaju samouhvaćenih polarona moguće je približno izračunati računom smetnje. Ovako izračunatim stanjima obično se pridružuje pojam renormaliziranih fonona.

U [35] račun smetnje je iskorišten u svrhu proračuna frekvencije renormaliziranog fonona ω' koji odgovara titranju deformacije rešetke na centralnom čvorištu malog samouhvaćenog polarona. U najnižem redu računa, koji odgovara razvoju po malom omjeru parametara $t\,\hbar\omega/g^2$, dobiven je izraz

$$\omega' = \omega\,\sqrt{1-(t\,\hbar\omega/g^2)^2}\,. \tag{42}$$

Primijetimo da korekcija frekvencije u (42) ne ovisi o masi atoma (molekula) rešetke M, odnosno da je adijabatske prirode. Naime, $t\,\hbar\omega/g^2 = t/\varepsilon_p$, a t i ε_p, što se vidi iz izraza (3), ne ovise o M.

8.1.3 Empirijski izraz za energiju prvog pobuđenog stanja

Frekvencija ω' u izrazu (42) postaje jednaka nuli kada je $g = \sqrt{t\,\hbar\omega}$. Stoga izraz (42), baš kao i rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija*, ukazuje na postojanje intervala vrijednosti elektron-fononskog vezanja u kojem se energija prvog pobuđenog stanja znatno približava energiji osnovnog stanja.

Već je navedeno u raspravi prijelaznog režima parametara, da je kritična vrijednost elektron-fononskog vezanja g_c, za koju je razlika energija osnovnog i prvog pobuđenog stanja minimalna, u području parametara $t < 25\ \hbar\omega$ vrlo bliska g_{ST}. Stoga se g_c u ovom području parametara može aproksimirati s g_{ST} za koji postoji analitički izraz (26).

Područje za koje ω' postaje malo ne slaže se u potpunosti s vrijednošću g_c. Međutim, izraz (42) se može prilagoditi na takav način da frekvencija renormaliziranog fonona nestane baš za $g = g_{ST}$,

$$\omega'' = \omega\ \sqrt{1 - [t\ \hbar\omega/(g - \hbar\omega)^2]^2} \quad , \quad g > g_{ST}\ . \tag{43}$$

Gornja relacija iznenađujuće dobro predviđa energiju prvog pobuđenog stanja (kada je $g_{ST} \approx g_c$). Naime, pokazuje se da je energija prvog pobuđenog stanja $E^{(1)}_{CT}$, koja je dobivena *Metodom kombiniranja translacijski invarijantnih funkcija*, bliska sumi energije osnovnog stanja i energije fonona frekvencije ω'',

$$E^{(1)}_{CT} \approx E^{(1)}_{emp} = E^{(0)} + \hbar\omega'' \quad , \quad g > g_{ST}\ . \tag{44}$$

Treba primijetiti da u području parametara u kojem je $g_c \approx g_{ST}$ renormalizacijski faktor u izrazu za ω'' uključuje i neadijabatski doprinos, odnosno da spomenuti faktor ovisi o masi M. Prisutnost tog neadijabatskog doprinosa omogućava da se točka u kojoj ω'' iščezava poklopi s g_{ST}.

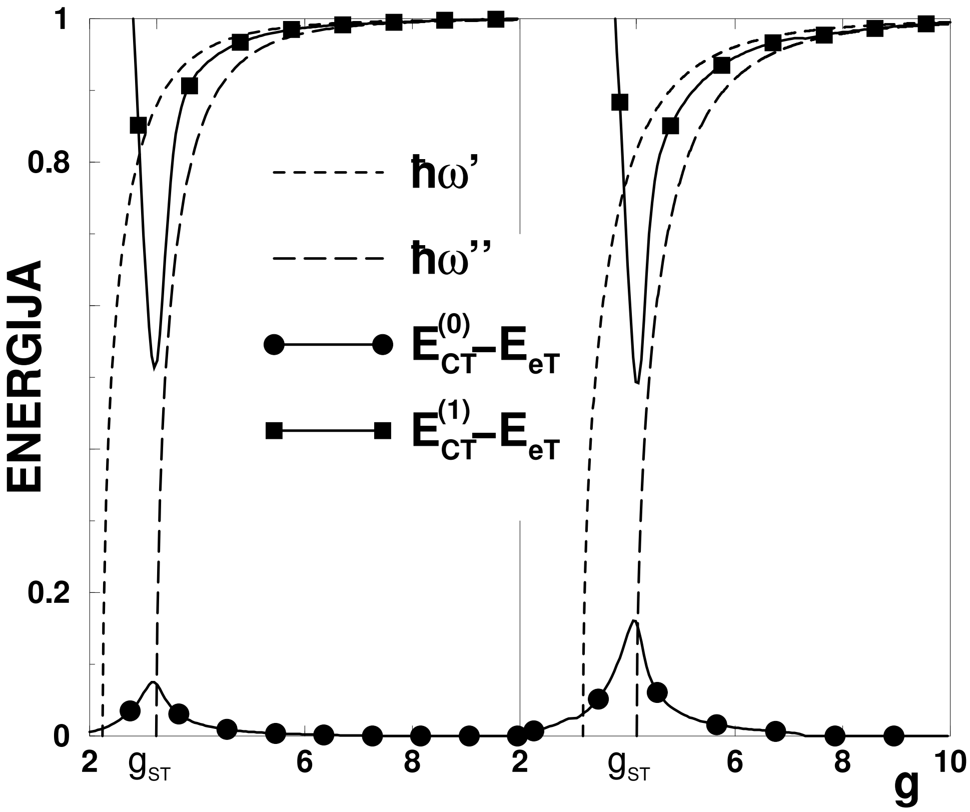
Na slici 12 su prikazane energije fonona frekvencija ω' i ω''. Za usporedbu, prikazani su i rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija* za osnovno i prvo pobuđeno stanje. Sa slike 12 se vidi da se energija $E^{(1)}_{emp}$ u blizini g_{ST} približava energiji osnovnog stanja E_{eT}, dok se za velike vrijednosti elektron-fononskog vezanja ona asimptotski približava sumi energije osnovnog stanja i energije jednog fonona $\hbar\omega$. Opisano ponašanje kvalitativno je u skladu s ponašanjem energije prvog pobuđenog stanja $E^{(1)}_{CT}$.

Za veće vrijednosti parametra t, kada se g_c i g_{ST} međusobno počinju znatnije razlikovati, izraz (43) treba popraviti. Ako je g_c povezan s mobilnošću polarona, odnosno s njegovim samouhvatom, što predviđa raščlamba prijelaznog područja parametara iznesena u poglavlju 7.2., onda se g_c naspram g_{ST} pomiče k manjim vrijednostima kako t raste (vidjeti sliku 3).

8.1.4 Priroda prvog pobuđenog stanja

Deformacija rešetke koja je pridružena valnoj funkciji polarona dobivenog *Metodom kombiniranja translacijskih funkcija* simetrična je u odnosu na elektron. Stoga bi svojstveno stanje titranja deformacije rešetke malog samouhvaćenog polarona trebalo biti u osnovi titranje koje je simetrično u odnosu na centralni čvor polarona.

Energija prvog pobuđenog stanja biva sve bliža energiji osnovnog stanja kako se prelazi iz područja jake veze prema prijelaznom području parametara (smanjenjem parametra g). Istovremeno, doprinosi dinamici polarona koji dolaze od gibanja polarona duž rešetke postaju značajni. Širina polarona raste, te se svojstveno stanje



Slika 12: Energije osnovnog i prvog pobuđenog stanja polarona dobivene *Metodom kombiniranja translacijskih funkcija* uspoređena su s energijom fonona frekvencije ω', izraz (42), i frekvencije ω'', izraz (43). Od rezultata *Metode kombiniranja translacijskih funkcija* oduzeta je energija osnovnog stanja E_{eT} ($\hbar\omega = 1$). Parametri su za lijevi graf dani s $t = 5\ \hbar\omega$, $K = 0$, a za desni graf s $t = 10\ \hbar\omega$, $K = 0$.

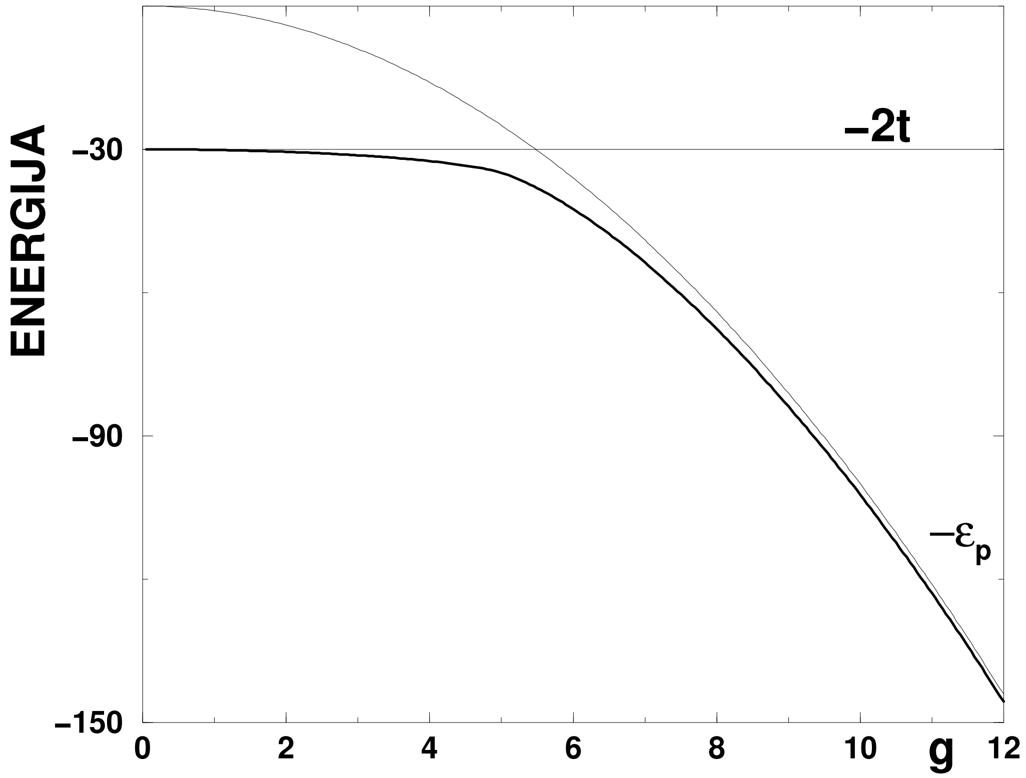
titranja deformacije rešetke, uz koje je vezano prvo pobuđeno stanje u području jake veze ($g > g_c$), počinje protezati preko više čvorova rešetke.

Efektivna masa pobuđenog polarona je manja od one nepobuđenog polarona kada je $g > g_c$. Naime, na ovakav odnos efektivnih masa ukazuju rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija.* Jedno od mogućih objašnjenja ovog ponašanja je da pobuđeno titranje deformacije rešetke povećava energiju preskoka polarona na susjedni čvor t_{pol} u prijelaznom području parametara kada je $g > g_c$. No, tek daljnja analiza i novi rezultati mogu pokazati točnost pretpostavke da fononsko pobuđenje deformacije rešetke povećava energiju preskoka polarona t_{pol}.

8.2 Skupni pregled rezultata

8.2.1 Energija polarona

Na slici 13 prikazana je energija polarona dobivena *Egzaktnom translacijskom metodom* u ovisnosti elektron-fononskom vezanju g. Dva granična ponašanja jasno se



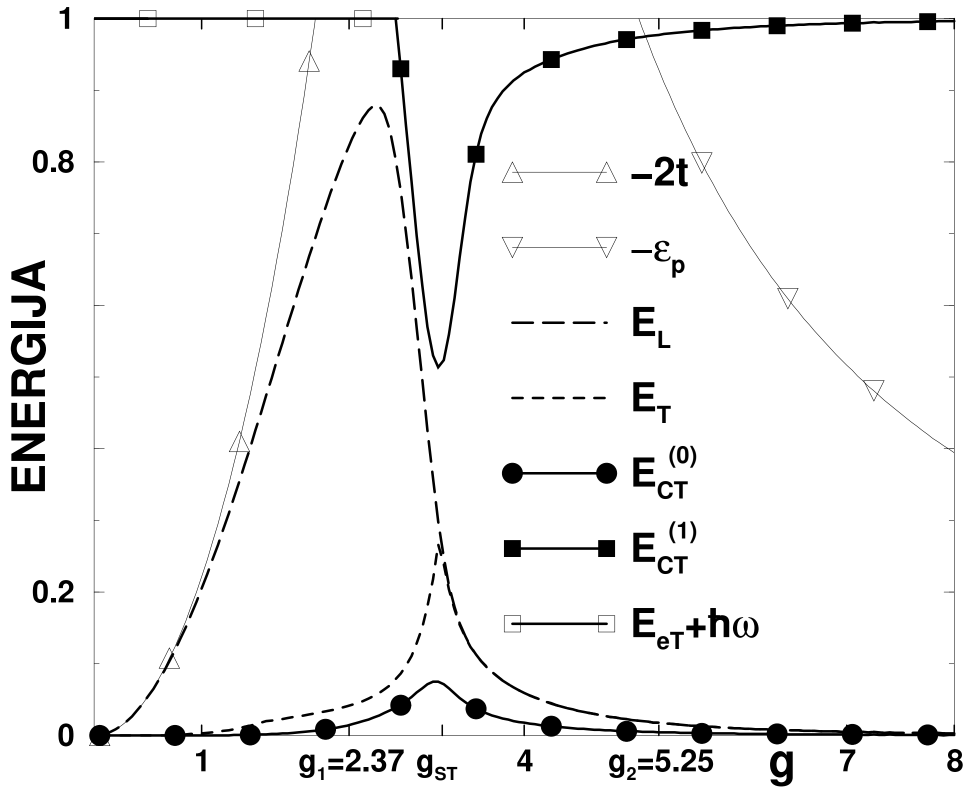
Slika 13: Na slici je prikazana energija polarona dobivena *Egzaktnom translacijskom metodom* u ovisnosti o elektron-fononskom vezanju g ($\hbar\omega = 1$). $t = 15\ \hbar\omega$, $K = 0$, $g_{ST} = 4.87\ \hbar\omega$.

očitavaju sa slike. U području slabe veze, energija polarona bliska je energiji slobodnog elektrona $-2t$, dok se u području jake veze, ona asimptotski približava energiji vezanja malog polarona $\varepsilon_p = g^2/\hbar\omega$. Prijelazno područje parametara odgovara vrijednostima parametra $g \approx g_{ST} = 4.87\ \hbar\omega$.

8.2.2 Usporedba rezultata raznih metodama za energiju polarona

Na slici 14 prikazani su rezultati različitih metoda za energiju osnovnog i prvog pobuđenog stanja polarona u ovisnosti o jakosti elektron-fononskog međudjelovanja g. Točna energija osnovnog stanja E_{eT} oduzeta je od svih ostalih rezultata. g_1 i g_2 dijele parametarski prostor na tri djela. Područje $g < g_1$ odgovara području u kojem je srednji broj fonona pridružen deformaciji rešetke manji od jedan, odnosno odgovara području slabe veze. Za $g > g_2$, energija preskoka polarona na susjedni čvor t^L_{pol} manja je od $10^{-9}\ \hbar\omega$, što odgovara području jake veze, odnosno području samouhvaćenih polarona. Prijelazno područje parametara dano je intervalom $g_1 < g < g_2$ u kojem je vrijednost parametra $g = g_{ST}$, dana izrazom (26), posebno označena.

U području slabe veze rezultati *Lokalizirane varijacijske metode* bliski su energiji



Slika 14: Na slici su prikazane energije osnovnog stanja polarona koje su dobivene raznim metodama i energija prvog pobuđenog stanja koja je dobivena *Metodom kombiniranja translacijskih funkcija.* Od svih prikazanih energija oduzeta je energija osnovnog stanja polarona E_{eT}. Parametri su $t = 5\ \hbar\omega$, $K = 0$ ($\hbar\omega = 1$).

slobodnog elektrona $-2t$. Pripadajuća lokalizirana valna funkcija opisuje polaron raširen preko velikog broja čvorova rešetke. Ovdje treba napomenuti da apsolutna greška *Lokalizirane varijacijske metode* u području slabe veze, kada je $t \geq 20\ \hbar\omega$ i kada se g približava g_c, postaje većom od energije jednog fonona $\hbar\omega$. Tek u području parametra gdje je energija preskoka polarona t_{pol} mala, *Lokalizirana varijacijska metoda* daje relevantne rezultate.

U području slabe veze, translacijski invarijantne valne funkcije daju dobre rezultate za energiju polarona. Primjerice, rezultati *Translacijske varijacijske metode*, prikazani na slici 14, u ovom području parametara se pokazuju vrlo dobrima. Najlošiji rezultati *Translacijske varijacijske metode* poklapaju se s prijelaznim područjem parametara, u kojem, porastom parametra t, greške ove metode postaju sve veće. U svrhu dobivanja boljih rezultata u prijelaznom području parametara neophodno je u izrazu (17) za η_n i ξ_m koristiti bolji izbor funkcija od eksponencijalnog. U području jake veze, translacijski invarijantna konstrukcija valne funkcije polarona nema energetskih doprinosa. Ovo pak objašnjava zašto u ovom području parametara, na slici 14, *Translacijska varijacijska metoda* i *Lokalizirana varijacijska metoda* daju gotovo iste rezultate.

Energija prvog pobuđenog stanja $E_{CT}^{(1)}$ presijeca energiju $E^{(0)}+\hbar\omega$ u prijelaznom području parametara za vrijednost elektron-fononskog vezanja koje je nešto veća od g_1. Pošto je dosegnuta minimalna razlika između energije osnovnog i prvog pobuđenog stanja za $g = g_c \approx g_{ST}$, energija $E_{CT}^{(1)}$ se porastom parametra g asimptotski približava sumi energija $E_{eT}+\hbar\omega$ u području jake veze. Ovo ponašanje je za $g > g_{ST}$ približno opisano izrazom (43).

8.2.3 Polaronska vrpca

Na slici 15 prikazane su najniže energije sustava kao funkcije impulsa K (polaronske vrpce) za razne vrijednosti elektron-fononskog vezanja. Vrpce najviše energije odgovaraju području slabe veze. U ovom području za $K > K_c$, gdje je K_c dan približno izrazom (39), najniže stanje sustava odgovara polaronu impulsa $K = 0$ i dodatnom fononu koji nosi impulsa sustava. Kako raste elektron-fononsko vezanje, K_c se pomiče prema većim vrijednostima, odnosno (39) prestaje biti dobra aproksimacija.

Daljnje povećanje parametra g dovodi do toga da širina polaronske vrpce, (29), postaje manjom od energije jednog fonona $\hbar\omega$. Dostignuto je prijelazno područje parametara, a stanja sustava odgovaraju polaronskim stanjima koja nose impuls sustava za sve vrijednosti K. Efektivna masa polarona je velika, što se vidi iz male zakrivljenosti krivulja oko $K = 0$.

U području jake veze polaronska vrpca je uža od širine krivulja s kojima su prikazani rezultati na slici 15. Stoga, rezultati za područje jake veze nisu prikazani. Oni bi na slici 15 odgovarali vodoravnim linijama.

8.2.4 Ovisnost deformacije rešetke o impulsu polarona

Na slici 16 prikazani su srednja prostorna deformacija i srednji impuls rešetke, kao funkcije udaljenosti od elektrona $n \geq 0$, za razne vrijednosti impulsa polarona K. Prva veličina odgovara srednjoj vrijednosti operatora

$$x_0 \sum_j c_j^\dagger c_j \, (b_{j+n}^\dagger + b_{j+n}) \, ,$$

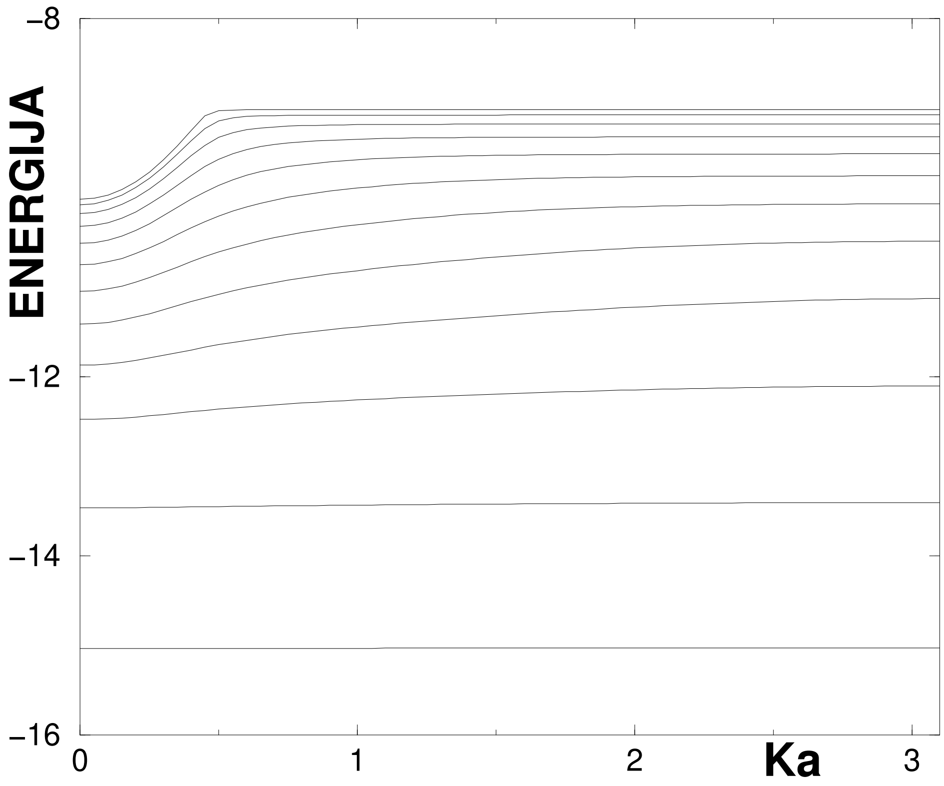
i simetrična je funkcija od n. Druga veličina odgovara srednjoj vrijednosti operatora

$$ip_0 \sum_j c_j^\dagger c_j \, (b_{j+n}^\dagger - b_{j+n}) \, ,$$

te je asimetrična funkcija od n. Prikazani rezultati odgovaraju prijelaznom području parametara, a jakost elektron-fononskog vezanja nešto je manja je od g_c. Širina polaronske vrpce (29), za ovaj izbor parametara, tek je nešto manja je od energije jednog fonona.

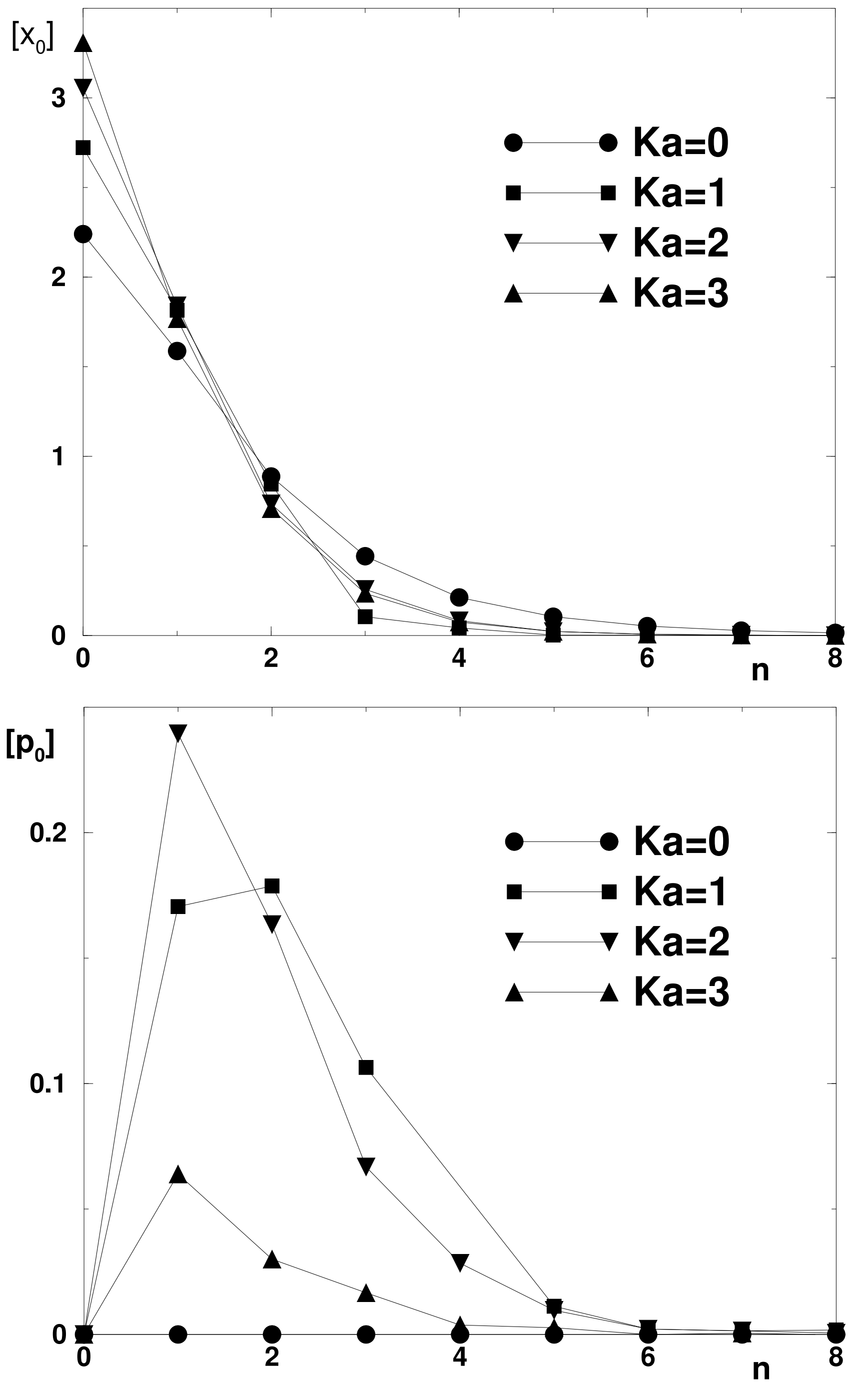
Već sa slike 16 se vidi da širina polarona σ opada s porastom impulsa valnog vektora. Točnije, *Translacijska egzaktna metoda* daje sljedeće rezultate:

	$Ka = 0$	$Ka = 1$	$Ka = 2$	$Ka = 3$
σ	2.15	1.58	1.46	1.41
$\overline{N}_{ph}^{pol}$	4.01	5.63	6.69	7.38



Slika 15: Na slici su prikazane najniže energije sustava kao funkcije impulsa K za razne vrijednosti elektron-fononskog vezanja, odnosno prikazane su polaronske vrpce. Gledajući odozgora prema dolje svaka vrpca odgovara uvećanju parametra g za 0.3 $\hbar\omega$, odnosno $g = l\ 0.3\ \hbar\omega$, gdje je l redni broj krivulje brojeći odozgo. Tako vrpca najniže energije koja je prikazana na ovoj slici odgovara vrijednosti parametra $g = 3.6\ \hbar\omega$ ($l = 12$). Rezultati su dobiveni *Egzaktnom translacijskom metodom*. $t = 5\ \hbar\omega$.

Nasuprot σ, srednji broj fonona $\overline{N}_{ph}^{pol}$, kao što se vidi iz gornje tablice, raste porastom impulsa polarona. Ovaj porast broja fonona vezan je uz preraspodjelu srednje deformacije rešetke (smanjenje širine polarona) i porast kinetičke energije rešetke koja je vezana uz gibanje polarona. Srednja ukupna deformacija rešetke za sve prikazane polarone je ista i dana je izrazom (4).



Slika 16: Na gornjoj slici prikazana je srednja prostorna deformacija rešetke, a na donjoj srednji impuls rešetke, na n-tom čvoru rešetke naspram elektrona. Prostorna deformacija dana je u jedinicama x_0, a srednja vrijednost impulsa u jedinicama p_0. Rezultati su dobiveni *Egzaktnom translacijskom metodom* za četiri vrijednosti impulsa polarona. $t = 15\ \hbar\omega$, $g = 4.5\ \hbar\omega$, $g_{ST} = 4.87\ \hbar\omega$.

9 Zaključak

Rezultati koji su izloženi u ovom radu, i koji su dobiveni s nekoliko varijacijskih i numeričkih metoda, od kojih su dvije nove (*Metoda kombiniranja translacijskih funkcija* i *Egzaktna lokalizirana metoda*), odnose se na osnovno i prvo pobuđeno stanje Holsteinovog polarona. Njihov kratki pregled koji slijedi dan je kroz sažet opis prirode polarona u trima područjima elektron-fononskog vezanja, koja se obično definiraju unutar Holsteinovog modela (područje jake veze, područje slabe veze, i prijelazno područje). Na taj način obuhvaćeni su i najvažniji zaključci koji su izvedeni unutar ovog rada.

U području jake veze energija preskoka polarona na susjedne čvorove t_{pol} je zanemariva, te se kaže da je polaron samouhvaćen. Parametar t, odnosno energija preskoka elektrona na susjedne čvorove, određuje njegovu širinu. Tako osim malih samouhvaćenih polarona, koji su gotovo potpuno lokalizirani na jednom čvoru rešetke, za velike vrijednosti parametra t postoje i veliki samouhvaćeni polaroni koji se protežu preko većeg broja čvorova rešetke. Rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* potvrđuju valjanost adijabatskog pristupa pri opisu samouhvaćenog polarona. Odnos srednje deformacije rešetke i gustoće elektrona ne pokazuje znatnije odstupanje od izraza za međusobno adijabatsko zaključavanje elektronskih i fononskih koordinata. Prisustvo elektrona nadalje renormalizira titranje rešetke u području gdje je ona deformirana, što smanjuje energiju njezinog nultog gibanja. Posebno, titranju deformacije rešetke malog samouhvaćenog polarona može se pridružiti renormalizirani fonon koji odgovara simetričnom titranju u odnosu na centar polarona. Energija ovog fonona manja je od $\hbar\omega$, i njegova pobuda čini prvo pobuđeno stanje sustava u slučaju malih samouhvaćenih polarona.

Osnovno stanje Holsteinovog polarona naglo mijenja svojstava smanjenjem elektron-fononskog međudjelovanja g u prijelaznom području parametara. Ova činjenica utvrđena je i proučena do sada u većem broju radova. Minimumu razlike energija prvog pobuđenog i osnovnog stanja odgovara vrijednost elektron-fononskog vezanja $g = g_c$ koja također leži, kako je ovdje utvrđeno, u prijelaznom području parametara. Navedeno ponašanje osnovnog i prvog pobuđenog stanja povezuju rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija.* Ova metoda aproksimira osnovno i prvo pobuđeno stanje linearnom kombinacijom polaronskih stanja različitih mobilnosti. Ako se u ovu linearnu kombinaciju uključe samo dva polaronska stanja, "lako" i "teško", dobiva se, kroz izbjegnuto križanje ovih dvaju stanja, jednostavna aproksimacija osnovnog i prvog pobuđenog stanja. Ovaj rezultat za $g > g_c$ predviđa da je efektivna masa osnovnog stanja veća od efektivne mase pobuđenog stanja, odnosno da je za $g < g_c$ ovaj odnos efektivnih masa obrnut.

Za dovoljno malu jakost elektron-fononskog međudjelovanja, srednji broj fonona koji je pridružen polaronskoj valnoj funkciji manji je od jedan. Ovo područje parametara odgovara području slabe veze. Osnovno stanje sustava za male impulse (K je malo) dano je gotovo slobodnim elektronom koji je okružen oblakom virtualnih fonona. Pridružena deformacija rešetke čini efektivnu masu polarona tek nešto većom od one slobodnog elektrona. Prvo pobuđeno stanje za male impulse sustava odgovara polaronu iščezavajućeg impulsa, te realnom fononu koji nosi impuls sustava, i koji nije koreliran s polaronom. Energetski procijep između osnovnog i prvog pobuđenog stanja najveći je za $K = 0$ i jednak je $\hbar\omega$. Za veće impulse sustava, stanje sustava s realnim fononom je osnovno stanje sustava, a energetski procijep između osnovnog i prvog pobuđenog nestaje, odnosno spektar sustava nema diskretnih stanja.

10 Dodatci

10.1 Dodatak A

Matrični elementi S_Δ, E_Δ, i σ^2_Δ, koji se rabe u izrazima (16) i (31) dani su s

$$
\begin{aligned}
Y_\Delta &= \exp\,[-\frac{1}{2}\sum_m (\xi^*_m - \xi_{m+\Delta})^2] \\
S_\Delta &= Y_\Delta \sum_n \eta^*_n \eta_{n+\Delta} \\
E_\Delta &= -t\; Y_\Delta \sum_n \eta^*_n (\eta_{n+\Delta+1} + \eta_{n+\Delta-1}) \\
&+ \hbar\omega\; S_\Delta \sum_m \xi^*_m \xi_{m+\Delta} \\
&- g\; Y_\Delta \sum_n \eta^*_n \eta_{n+\Delta} (\xi^*_n + \xi_{n+\Delta}) \\
C_\Delta(r) &= \frac{\hbar\omega}{2g}\; Y_\Delta \sum_n \eta^*_n \eta_{n+\Delta} (\xi^*_{n+r} + \xi_{n+\Delta+r}) \\
\sigma^2_\Delta &= \sum_r r^2\; C_\Delta(r) - [\sum_r r\; C_\Delta(r)]^2\;.
\end{aligned}
$$

10.2 Dodatak B

Neka je energija osnovnog stanja nekog sustava dana s $E^{(0)}$, i neka je energija prvog pobuđenog stanja dana s $E^{(1)}$. Dvije ortonormirane valne funkcije pridružene ovom sustavu mogu se rastaviti na dio koji je paralelan i dio koji je okomit na osnovno stanje sustava $|0\rangle$,

$$\begin{aligned}|\Psi_0\rangle &= \cos(\alpha)\ |0\rangle + \sin(\alpha)\ |\alpha\rangle \\ |\Psi_1\rangle &= \cos(\beta)\ |0\rangle + \sin(\beta)\ |\beta\rangle\ .\end{aligned}$$

Osnovno stanje stoga može biti prikazano kao zbroj doprinosa triju okomitih stanja,

$$|0\rangle = \cos(\alpha)\ |\Psi_0\rangle + \cos(\beta)\ |\Psi_1\rangle + \cos(\gamma)\ |\Psi_\gamma\rangle\ ,$$

gdje je $|\Psi_\gamma\rangle$ dio osnovnog stanja koji nije uključen u valne funkcije $|\Psi_0\rangle$ i $|\Psi_1\rangle$. Iz gornjeg izraza slijedi da je $\cos^2(\alpha) + \cos^2(\beta) \leq 1$, odnosno da je

$$\sin^2(\alpha) + \sin^2(\beta) \geq 1\ . \tag{45}$$

Ako se ishodište energetske skale izabere tako da je $E^{(0)} = 0$, stanjima $|\Psi_0\rangle$ i $|\Psi_1\rangle$ pridružene su energije

$$\begin{aligned}\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle &= \sin^2(\alpha)\ \langle\alpha|\hat{H}|\alpha\rangle \geq \sin^2(\alpha)\ E^{(1)} \\ \langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_1\rangle &= \sin^2(\beta)\ \langle\beta|\hat{H}|\beta\rangle \geq \sin^2(\beta)\ E^{(1)}\ ,\end{aligned}$$

čija suma zbog (45) zadovoljava nejednakost

$$\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_1\rangle \geq [\sin^2(\alpha) + \sin^2(\beta)]\ E^{(1)} \geq E^{(1)}\ .$$

Općenito onda vrijedi:

$$\langle\Psi_0|\hat{H}|\Psi_0\rangle + \langle\Psi_1|\hat{H}|\Psi_1\rangle \geq E^{(0)} + E^{(1)}\ .$$

10.3 Dodatak C

U ovom dodatku kompleksnom analizom izračunat je $I(\Delta)$ upotrebljen u izrazima unutar računa smetnje za slabu vezu. $I(\Delta)$ je dano s

$$I_k(\Delta) = \frac{1}{N}\sum_q \frac{e^{-iqa\Delta}}{2t\cos(ka) + \hbar\omega - 2t\cos((k+q)a)} ,$$

Sumaciju po q, koja se odnosi na prvu Brillouinovu zonu, moguće je prikazati u integralnom obliku,

$$\frac{1}{N}\sum_q \to \frac{a}{2\pi L}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq ,$$

gdje je $L = Na$. Rabeći zamjene

$$\begin{aligned} b &= -\cos ka - \hbar\omega/2t \\ Q &= k + q \\ z &= e^{iQa} , \end{aligned}$$

te uz $L = 1$, za $\Delta < 0$ se dobiva

$$\begin{aligned} I_k(\Delta < 0) &= \frac{a}{2\pi}\,\frac{1}{2t}\int_{-\pi/a}^{\pi/a} dq\,\frac{e^{iqa|\Delta|}}{\cos(ka) + \omega/2t - \cos((k+q)a)} \\ &= -\frac{a}{4t\pi}\,e^{-ika|\Delta|}\int_{-\pi/a+k}^{\pi/a+k} dQ\,\frac{e^{iQa|\Delta|}}{\cos(Qa) + b} \\ &= \frac{1}{4t\pi}\,e^{-ika|\Delta|}\oint_{|z|=1} dz\,\frac{2i\,z^{|\Delta|}}{z^2 + 2bz + 1} \\ &= \frac{i}{2t\pi}\,e^{-ika|\Delta|}\oint_{|z|=1} dz\,\frac{z^{|\Delta|}}{(z - z_1)(z - z_2)} , \end{aligned}$$

gdje je $z_{1,2} = -b \pm \sqrt{b^2 - 1}$. Uz nejednakost (37) može se lako vidjeti da je zadovoljeno $z_2 < 1$, a $z_1 > 1$. Preko teorema o reziduumima slijedi

$$\begin{aligned} I_k(\Delta < 0) &= \frac{i}{2t\pi}\,e^{-ika|\Delta|}\,2\pi i\,Res[f(z)]_{z=z_2} \\ &= \frac{1}{t}\,e^{-ika|\Delta|}\,\frac{(-b - \sqrt{b^2 - 1})^{|\Delta|}}{2\sqrt{b^2 - 1}} \\ &= \frac{1}{2t}\,e^{-ika|\Delta|} \\ &\times \frac{(\cos(ka) + \hbar\omega/2t - \sqrt{[\cos(ka) + \omega/2t]^2 - 1})^{|\Delta|}}{\sqrt{[\cos(ka) + \hbar\omega/2t]^2 - 1}} . \end{aligned}$$

Za $\Delta > 0$ lako se uvjeriti da vrijedi, rabeći u gornjim izrazima zamjenu $Q \to -Q$, jednakost

$$I_k(\Delta > 0) \quad = \quad \frac{1}{2t}\, e^{ika|\Delta|}\, \frac{(-b - \sqrt{b^2 - 1})^{|\Delta|}}{-2\sqrt{b^2 - 1}} \; .$$

Stoga, može se pisati

$$I_k(\Delta) \quad = \quad \frac{1}{2t}\, e^{ika\Delta}\, \frac{(\cos{(ka)} + \omega/2t - \sqrt{[\cos{(ka)} + \hbar\omega/2t]^2 - 1})^{|\Delta|}}{\sqrt{[\cos{(ka)} + \hbar\omega/2t]^2 - 1}} \; .$$

11 Literatura

[1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6^{th} edition, (John Wiley & Sons, Inc., New York).

[2] L. D. Landau, Phys. Zeitschrift Sowjetunion **3**, 664 (1933).

[3] H. Fröhlich, H. Pelzer, S. Zienau, Philos. Mag. **41**, 221 (1950).

[4] T. Holstein, Ann. Phys. (N.Y.) **8**, 325 (1959).

[5] T. D. Holstein, L. A. Turkevich, Phys. Rev. B **38**, 1901 (1988); **38**, 1923 (1988)

[6] H. De Raedt, A. Langedijk, Phys. Rev. Lett. **49**, 1522 (1982); Phys. Rev. B **27**, 6097 (1983); **30**, 1671 (1984);

[7] P. E. Kornilovitch, E. R. Pike, Phys. Rev. B **55**, R8634 (1997);

[8] D. W. Brown, K. Lindenberg, Y. Zhao, J. Chem. Phys. **107**, 3179 (1997).

[9] C. Zhang, E. Jeckelmann, S. R. White, Phys. Rev. Lett. **80**, 2661 (1998); E. Jeckelmann S. R. White, Phys. Rev. B **57**, 6376 (1998).

[10] C. Zhang, E. Jeckelmann, S. R. White, Phys. Rev. B **60**, 14092 (1999).

[11] D. Feinberg, S. Ciuchi, F. de Pasquale, Int. J. Mod. Phys. B **4**, 1395 (1990).

[12] O. S. Barišić, cond-mat/0101162.

[13] G. Kalosakas, S. Aubry, G. P. Tsironis, Phys. Rev. B **53**, 9666 (1998).

[14] Y. Toyozawa, Prog. Theor. Phys. **26**, 29 (1961).

[15] H. B. Shore, L. M. Sander, Phys. Rev. B **7**, 4573 (1973).

[16] G. Venzl, S. F. Fischer, Phys. Rev. B **32**, 6437 (1985).

[17] A. Klamt, J. Phys. C **21**, 1953 (1988).

[18] K. H. Hock, H. Nickisch, H. Thomas, Helv. Phys. Acta **56**, 237 (1983).

[19] Y. Zhao, D. W. Brown, K. Lindenberg, J. Chem. Phys. **107**, 3159 (1997).

[20] J. Ranninger, U. Thibblin, Phys. Rev. B **45**, 7730 (1992).

[21] F. Marsiglio, Phys. Lett. A **180**, 280 (1993); F. Marsiglio, Physica C **244**, 21 (1995).

[22] A. S. Alexandrov, V. V. Kabanov, D. K. Ray, Phys. Rev. B **49**, 9915 (1994).

[23] G. Wellein, H. Fehske, Phys. Rev. B **56**, 4513 (1997).

[24] G. Wellein, H. Fehske, Phys. Rev. B **58**, 6208 (1998).

[25] O. S. Barišić, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 1996.

[26] J. Bonča, S. A. Trugman, I. Batistić, Phys. Rev. B **60**, 1633 (1999).

[27] S. Pissanetzky, Sparse Matrix Technology (Academic press, London, 1984), p. 220; J. K. Cullum R. A. Willoughby, Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations (Birkhäuser Boston, 1985).

[28] B. Gerlach, H. Löwen, Phys. Rev. B **35**, 4291 (1987); H. Löwen, Phys. Rev. B **37**, 8661 (1998); B. Gerlach, H. Löwen, Rev. Mod. Phys. **63**, 63 (1991).

[29] A. H. Romero, D. W. Brown, K. Lindenberg, Phys. Rev. B **59**, 13728 (1999).

[30] A. S. Alexandrov, Phys. Rev. B **61**, 12315 (2000).

[31] P. Gosar, J. Phys. C **8**, 3584 (1975).

[32] A. H. Romero, D. W. Brown, K. Lindenberg, Phys. Lett. A, **266**, 414 (2000).

[33] J. M. Robin, Phys. Rev. B **58**, 14335 (1998).

[34] D. Emin, T. Holstein, Phis. Rev. Lett. **36**, 323 (1976).

[35] V. V. Kabanov, O. Yu. Mashtakov, Phys. Rev. B **47**, 6060 (1993).

[36] A. H. Romero, D. W. Brown, K. Lindenberg, Phys. Lett. A, **254**, 287 (1999).

[37] V. Cataudella, G. De Filippis, G. Iadonisi, Phys. Rev. B **60**, 15163 (1999); **62**, 1496 (2000).

12 Sažetak

Holsteinov model opisuje elektrone u aproksimaciji čvrste veze koji međudjeluju s jednom granom optičkih nedisperzivnih fonona. U ovom radu, rabeći pet različitih varijacijskih i numeričkih metoda, razmatrana su polaronska stanja ovog modela koja su pridružena jednodimenzionalnim i jednoelektronskim sustavima. Rabljene metode s malim brojem varijacijskih parametara pokazale su se pogodnima pri određivanju osnovnih svojstava polarona u različitim režimima parametara. S druge strane, numerički zahtjevnije metode bile su neophodne za dobivanje gotovo točnih rezultata.

U radu je dan temeljit pregled svojstava Holsteinovog polarona, te su mnogi poznati rezultati i fizikalne interpretacije još jednom analizirane. Također, izložene su i dvije nove metode, *Egzaktna lokalizirana metoda* i *Metoda kombiniranja translacijskih funkcija*. Prva metoda rabljena je za račun samouhvaćenih polaronskih stanja s točnošću koja do sada nije bila moguća za velike vrijednosti energije preskoka elektrona t. Najvažniji rezultati druge metode vezani su za prvo pobuđeno stanje polarona. Rezultati svih metoda međusobno su uspoređeni.

Veličina koja opisuje širinu polarona σ uobičajeno se izvodi iz korelacijske dužine koja mjeri korelaciju između deformacije rešetke i gustoće elektrona. Podjela parametarskog prostora hamiltonijana prema širini polarona razdvaja područje malih ($\sigma < 1$) od područja velikih ($\sigma > 1$) polarona. Isto tako, parametarski prostor se često dijeli prema mobilnosti polarona: na područje samouhvaćenih polarona, na područje delokaliziranih polarona, i na prijelazno područje. Ovdje je pokazano da su mobilnost i širina polarona različite funkcije parametara hamiltonijana, što je u suprotnosti s dosta raširenom predodžbom da su samouhvaćeni polaroni ekvivalentni malim polaronima, odnosno polaronima koji su gotovo potpuno lokalizirani na jednom čvoru rešetke. Naime, u slučajevima kada je energija preskoka elektrona t znatno veća od energije fonona $\hbar\omega$, $\hbar\omega \ll t$, osim područja malih, postoji i područje velikih samouhvaćenih polarona.

U prijelaznom području parametara, smanjenjem elektron-fononskog vezanja g, mobilnost polarona naglo raste, a polaron mijenja svoju prirodu prelazeći iz samouhvaćenog u delokalizirano stanje. U istom području parametara razlika energije osnovnog i prvog pobuđenog stanja ima minimum. Ovo ponašanje osnovnog i prvog pobuđenog stanja može se kvalitativno objasniti preko rezultata *Metode kombiniranja translacijskih funkcija*. Ova metoda aproksimira osnovno i prvo pobuđeno stanje linearnom kombinacijom samouhvaćenih i delokaliziranih polaronskih stanja. Što je veći broj stanja različitih mobilnosti uključen u račun, to je bolji rezultat koji se dobije za osnovno i prvo pobuđeno stanje, odnosno izračunate energije osnovnog i prvog pobuđenog stanja su niže. Ipak, mala greška u rezultatima za energiju osnovnog stanja ostaje prisutna, a to se onda prenosi i na energiju prvog pobuđenog stanja.

Rezultati *Egzaktne lokalizirane metode* potvrđuju da je uobičajena adijabatska slika polarona u području jake veze dobra. Unutar adijabatske slike, svojstvena stanja titranja rešetke renormalizirana su u blizini elektrona. U slučaju malog samouhvaćenog polarona, renormalizacija dovodi do znatnijeg smanjenja frekvencije titranja rešetke na centralnom čvoru polarona. Odgovarajući renormalizirani fonon, kako to pokazuju rezultati *Metode kombiniranja translacijskih funkcija*, pridružen je simetričnom svojstvenom stanju titranja deformacije u odnosu na centar polarona. Pobuda ovog fonona je ujedno i prvo pobuđeno stanje malog polarona.

Pravilo sume za srednju ukupnu deformaciju rešetke ovdje je izvedeno u obliku koji vrijedi za bilo koji broj elektrona u sustavu, kao i za bilo koju dimenziju sustava. Isto pravilo sume vrijedi i za neke druge modele, osim Holsteinovog, u kojima se lokalnom gustoća elektrona linearno veže za deformaciju rešetke.

13 Summary

In the present work the one-dimensional Holstein model of a tight-binding electron interacting with one branch of dispersionless optical phonons is studied by using five different variational and numerical methods. The methods with a small number of variational parameters are helpful in order to understand basic properties of the polarons in different regimes of the Holstein model. On the other hand, numerically more complicated methods are necessary to obtain nearly exact results for the polaron states.

A large amount of property of Holstein polarons has been reviewed, and many already known results and physical interpretations have been rediscussed. Two new methods are developed as well, the *Exact localized method* (EL method) and the *Combination of translational functions method* (CTF method). The first one is used to compute the ground state of self-trapped polarons. Unlike other approaches, this method provides accurate results in the regime of large electron hopping energy t. The most important results of the second new method deal with the first excited state. The results of all methods presented are compared.

The polaron size σ is usually defined as the correlation length for the *lattice deformation - electron density* correlation. With respect to σ, the parameter space can be divided into the regime of small polarons ($\sigma < 1$) and the regime of large polarons ($\sigma > 1$). The parameter space may also be divided with respect to the polaron mobility into the regimes of self-trapped polarons, delocalized polarons, and the crossover regime between them. It has been shown here that polaron mobility and size are different functions of the Hamiltonian parameters. It is a common belief that self-trapped polarons are necessarily small, i.e. almost completely localized states on a single lattice site. However, it has been found here that for the electron hopping energy t much larger than the phonon energy $\hbar\omega$, $\hbar\omega \ll t$, a regime of small and a regime of large self-trapped polarons coexist.

In the crossover regime the decrease of the electron-phonon coupling g leads to the rapid increase of the polaron mobility, so that the polaron changes from a self-trapped state to a delocalized one. It has been found that in the same regime, the energy difference between the ground and first excited state has a minimum. This behavior of the ground and first excited state may be qualitatively explained by the CTF method, in which the ground and first excited state are approximated by a mixture of self-trapped and delocalized polaron states. As the larger number of polaron states of different mobility is used, the better approximation of the ground and first excited state is obtained, and the corresponding energies are computed to be lower. However, a small error in the energy of the ground and of the first excited state remains even then.

The results of the EL method suggest that the adiabatic picture of the localized polaron state is valid in the strong coupling regime. Within this picture the lattice vibrations are renormalized in vicinity of the electron. In the small self-trapped polaron case the predominant effect of the renormalization is lowering of the phonon frequency at the central polaron site. The CTF result shows that this vibration corresponds to a symmetric oscillation of the lattice deformation with respect to the polaron center. Its excitation is the first excited state of the small polaron.

Finally, it is worth noting that there is a sum rule for the mean total lattice deformation. This sum rule is valid for any number of electrons and is independent of the system dimension. Moreover, the sum rule may be extended to some other models in which the lattice deformation is linearly coupled to the local electron density.

14 Životopis

Rođen sam 23. kolovoza 1969. godine u Parizu, od majke Solange i oca Slavena. Osnovnu i srednju školu pohađao sam u Zagrebu, gdje sam upisao studij fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. Diplomirao sam teorijsku fiziku 1996. godine (smjer čvrsto stanje). 1997. godine zaposlio sam se kao znanstveni novak Ministarstva znanosti i tehnologije na Institutu za fiziku gdje radim i danas. U nekoliko vremenskih intervala između 1991. i 1995. godine bio sam sudionik Domovinskog rata.

Radovi

O. S. Barišić, Variational study of the Holstein polaron, cond-mat/0101162, poslano u Phys. Rev. B, (2001).

K. Uzelac, A. Aničić, O. S. Barišić, Second-order phase transition induced by the quenched random dilution in 3D, Fizika A. **8**, 369, (1999).

O. S. Barišić, I. Batistić, 1D Holsteinov polaron s harmoničkom i anharmoničkom rešetkom, Knjiga sažetaka drugog znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva, 27, (1999).