

Zur Theorie des Polarons

Von G. Höhler

Institut für theoretische Physik der Universität
Göttingen

(Z. Naturforsch. **9a**, 801—802 [1954]; eingeg. am 28. Juli 1954)

In den letzten Jahren sind mehrere Verfahren zur Berechnung des Grundzustandes des Polaronen angegeben worden^{1—5}. Der Hamilton-Operator des Problems lautet

$$H = \frac{\mathfrak{p}^2}{2m} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\gamma}{i|\mathbf{k}|} [b(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - b^+(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}] + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega b^+(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}). \quad (1)$$

Darin sind \mathbf{r} , \mathfrak{p} Koordinate und Impuls des Elektrons, $(b + b^+)$ und $(b - b^+)/i$ verallgemeinerte Koordinaten und Impulse des Gitters bei Zerlegung der longitudinalen optischen Gitterschwingungen nach laufenden Wellen. ω = longitudinale „Reststrahlen“-Frequenz, $\gamma^2 = 2\pi e^2 \hbar \omega (1/n^2 - 1/\epsilon)/V$, V = Normierungsvolumen, ϵ , n^2 Dielektrizitätskonstante im statischen Feld bzw. für Frequenzen im nahen Ultrarot.

1. Wir untersuchen zunächst das Verhalten der Pekarschen Produktlösung¹ bei starker Kopplung. Da die Kontinuumsnäherung zu Divergenzen führt, müssen wir die atomistische Struktur des Gitters wenigstens dadurch berücksichtigen, daß wir (wie Lee und Pines⁵) die Summen im \mathbf{k} -Raum nur bis zu einer Kugel vom Radius k_0 erstrecken. Um die Rechnung einfacher zu gestalten, verwenden wir einen Produktansatz mit der Elektronenfunktion $\exp(-r^2/r_0^2)$; Pekar findet für seinen besten Produktansatz eine nur um 3% tiefere Energie. Der Grundzustand lautet dann bis auf den Normierungsfaktor

$$\Psi_P = \exp(-r^2/r_0^2) \cdot \exp\left(\sum_{\mathbf{k}} \gamma e^{-r_0^2 k^2/8} b^+(\mathbf{k})/\hbar\omega i|\mathbf{k}|\right) \cdot \Psi_0 \quad (2)$$

mit $b(\mathbf{k}) \Psi_0 = 0$. Der mit Ψ_P gebildete Erwartungswert der Energie ist mit den Abkürzungen

$$\beta = r_0 k_0/2, \quad u^2 = 2m\omega/\hbar; \quad g^2 = \gamma^2 V u/4\pi(\hbar\omega)^2$$

gegeben durch (Φ = Fehlerintegral)

$$E(\beta)/\hbar\omega = -g^2 k_0/[\sqrt{\pi} u \cdot \Phi(\beta)/\beta + 3k_0^2/4u^2\beta^2]. \quad (3)$$

Der beste Wert des Variationsparameters r_0 bzw. β ist aus $dE/d\beta = 0$ zu ermitteln:

$$(3k_0\sqrt{\pi}/2u g^2) = \beta \Phi(\beta) - \beta^2 \Phi'(\beta).$$

Bestimmt man hieraus β und setzt es in (3) ein, so folgt die gesuchte Funktion $E(g^2)$. Für kleine g^2 gilt $E(g^2)/\hbar\omega = -g^4/3\pi$, (bei $g^2 = 14$ liegt der genaue Wert um 5% höher) und für große g^2 lautet der erste Term einer Entwicklung nach fallenden Potenzen von

¹ S. Pekar, Fortschr. Phys. **1**, 367 [1954]. Dort weitere Zitate.

² H. Fröhlich, H. Pelzer u. S. Zienau, Phil. Mag. **41**, 221 [1950].

³ M. Gurari, Phil. Mag. **44**, 329 [1953].

⁴ T. Lee, F. Low u. D. Pines, Phys. Rev. **90**, 297 [1953].

⁵ T. Lee u. D. Pines, Phys. Rev. **91**, 193 [1953].

⁶ Vgl. J. Bardeen, Rev. Mod. Phys. **23**, 268 [1951].

g : — $2g^2 k_0/\pi u$. Von $g^2 = 11$ ab liegt unser Ergebnis tiefer als das von Lee und Pines.

2. Es seien Ψ und Ψ' die exakten normierten Grundzustände von H und $H' = H - \mathfrak{p}^2/2m$. Dann gilt

$$\begin{aligned} (\Psi_P, H \Psi_P) &> (\Psi, H \Psi) > (\Psi, H' \Psi) > (\Psi', H' \Psi') \\ &= -2g^2 k_0/\pi u. \end{aligned}$$

Im gleichen Sinn wie die Lösung von Lee und Pines wird also der Produktansatz im Grenzfall starker Kopplung „exakt“, weil sich die beiden Schranken einander asymptotisch nähern. — Das Weglassen des in \mathfrak{p} quadratischen Termes entspricht der Bloch-Nordsieck-Methode⁶, die somit für kleine und mittlere Kopplung viel zu tiefe Energiewerte ergibt⁷. — Die Zustände Ψ' bleiben auch bei starker Kopplung wesentlich verschieden von Ψ_P , denn diese sind um $\mathbf{r} = 0$ herum lokalisiert, während Ψ' kein \mathbf{r} auszeichnet (Ψ' ist Eigenzustand zu \mathfrak{G} , s. u.). Manchmal versteht man unter der Bloch-Nordsieck-Methode auch die Näherung, bei der in den Feldgleichungen die Quellen als vorgegeben behandelt werden. Dann ist in H ebenfalls $\mathfrak{p}^2/2m$ wegzulassen und überdies \mathbf{r} als gegebene c -Zahl zu behandeln. Energie und Grundzustand bleiben unverändert, nur ist in Ψ' jetzt \mathbf{r} eine feste Zahl. Setzt man diese gleich Null, so beschreibt Ψ' einen Zustand des Gitters, der sich bei starker Kopplung nur wenig von dem in Ψ_P enthaltenen Gitterzustand unterscheidet.

3. Pekars adiabatische Methode¹ bringt bei mittlerer Kopplung eine merkliche Verbesserung des Produktansatzes, sie ist von $g^2 \approx 7$ an besser als die Lösung von Gurari und Lee, Low, Pines. Die Kopplungs- konstante für NaCl ist nach Pekar größer als 7; er bestimmt aus der F-Zentrenabsorption die Elektronenmasse im Gitter zu $m = 2,78 m_e$ und findet damit $g^2 = 8,7$. Die Herleitung dieser Ergebnisse bedarf jedoch noch einer kritischen Untersuchung, auf die wir an dieser Stelle nicht näher eingehen wollen. Das Verhalten der adiabatischen Näherung bei starker Kopplung wurde noch nicht behandelt.

4. Zur Verbesserung des Produktansatzes führen wir einen zweiten Variationsparameter η so ein, daß der Gitterzustand noch von den Elektronenkoordinaten abhängt: die Gitterverzerrung hat den Mittelpunkt $\eta \mathbf{r}, \eta = 0$ führt auf (2) zurück.

$$\Psi = \exp(-r^2/r_0^2) \cdot \exp\left(\sum_{\mathbf{k}} \gamma e^{-r_0^2 k^2/8} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}\eta} b^+(\mathbf{k})/\hbar\omega i|\mathbf{k}|\right) \cdot \Psi_0.$$

Man findet bei mittlerer Kopplung etwa $\eta = 0,1$ und eine zusätzliche Energieabsenkung um $0,8 \hbar\omega$.

5. Pekar definiert für seine Produktlösung einen Translationsoperator, der den Mittelpunkt des Pola-

⁷ Bei der Transformation mit S in ⁴ geht $\mathfrak{p}^2/2m$ über in $(\mathfrak{G}' - \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} b^+ b)/2m$. Wir ordnen um:
 $b^+(\mathbf{k}') b(\mathbf{k}') b^+(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) = b^+(\mathbf{k}') b^+(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}') b(\mathbf{k})$
 $+ b^+(\mathbf{k}) b(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.

Nach Weglassen des ersten Terms, also nur eines Teils von $\mathfrak{p}^2/2m$, ist auch noch eine exakte Lösung möglich. Für $\mathfrak{G}' = 0$ erhalten wir denselben Wert für die Energie des Grundzustandes wie die Störungstheorie sowie ³ und ⁴.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

rons um einen beliebigen Vektor a verschiebt. Den gleichen Erfolg hat die Anwendung des unitären Operators $U(a) = \exp(-i a \mathfrak{G}/\hbar)$ auf Ψ_P . \mathfrak{G} ist definiert durch

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{p} + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} b^+ (\mathbf{k}) b (\mathbf{k})$$

und erzeugt die infinitesimale Translation, es ist jedoch nicht der Operator des Gesamtimpulses. U und \mathfrak{G} sind mit H vertauschbar. Es existiert daher ein vollständiges, simultanes System von Eigenzuständen, insbesondere gehört der Grundzustand zum Eigenwert $\mathfrak{G}' = 0$. Wir gewinnen nun aus dem Produktansatz (2) Eigenzustände $\Psi^{\mathfrak{G}'}$ von \mathfrak{G} zum Eigenwert \mathfrak{G}' , indem wir geeignete Linearkombinationen von Lösungen Ψ_P mit verschiedenen Mittelpunkten bilden. Man kann auch leicht einen Projektionsoperator finden, der, auf Ψ_P angewandt, die gesuchten Eigenzustände von \mathfrak{G} heraussucht: $\Psi^{\mathfrak{G}'} = \int e^{i(\mathfrak{G}' - \mathfrak{G}) \mathfrak{R}/\hbar} d\mathfrak{R} \Psi_P$. Es ist $(\Psi^0, H \Psi^0) < (\Psi_P, H \Psi_P)$. Die Berechnung des Erwartungswertes von H mit Ψ^0 (d. h. $\mathfrak{G}' = 0$) ergibt die im Bereich $g^2 = 5 \dots 10$ gültige Formel

$$E(g^2) = -0,11 g^4 - 1,98 + 21,8/g^4.$$

Bei $g^2 \approx 0$ ist $E(g^2) = -0,76 g^2$. — Wir haben damit Näherungen für den Grundzustand mit folgenden Eigenschaften gefunden: a) Sie sind ebenso wie die exakten Lösungen Eigenzustand von \mathfrak{G} . b) Sie liegen für $g^2 > 8$ tiefer als alle bisher bekannten Lösungen und haben für $g^2 \rightarrow \infty$ das Verhalten der exakten Lösung. c) Unsere Lösung führt über den von Lee und Pines verwendeten Produktansatz, d. h. über die Hartreesche Näherung im \mathbf{k} -Raum der Schallquanten hinaus.

Wenn man analog zu 4. einen weiteren Variationsparameter einführt und die Gauss-Funktion durch eine andere ersetzt, die als Spezialfall das von Lee, Low und Pines gefundene $f(k)$ (bei $\mathfrak{G}' = 0$) enthält, bekommt man einen Variationsansatz, der auch für $g^2 < 8$ nicht schlechter als³ und⁴ ist. Rechnungen hierüber sind im Gange.

6. Die Anwendung des geschilderten Verfahrens auf den Fall $\mathfrak{G}' \neq 0$ liefert $E(\mathfrak{G}')$ und somit die Masse des Polarons². Die numerische Auswertung ist noch nicht abgeschlossen, man wird jedoch erwarten, daß das Ergebnis nicht dem großen Wert von Pekar, sondern dem kleineren von Lee und Pines nahekommt. Pekar hat den Energiezuwachs des Systems bei der Bewegung eines lokalisierten Polarons durch das Gitter zuerst klassisch berechnet und fand dann mit der adiabatischen Methode denselben Wert. Um diese durchzuführen zu können, mußte er sich bei der Berechnung der Elektronenergie auf Gitterkonfigurationen beschränken, die sich wenig von denjenigen Konfigurationen unterscheiden, die man klassisch erhält, wenn die Elektronenladung irgendwo im Gitter gemäß $|\psi|^2$ lokalisiert ist. Pekar berechnet also auch mit der adiabatischen Methode, um welchen Betrag sich die Energie des Systems erhöht, wenn ein Strom vorhanden ist, der in der Bewegung einer *lokalisierten* Ladung besteht. Erst dann berücksichtigt er die Translationssymmetrie des Hamilton-Operators. Er hat übersehen, daß man zu energetisch tieferen Zuständen mit Strom kommt, wenn man die Symmetrie schon vorher durch Bildung der „richtigen“ Linearkombination $\Psi^{\mathfrak{G}'}$ berücksichtigt. Man vergleiche die Situation bei der Blochschen Näherung tiefer Energien für ein Elektron im periodischen Potential. Natürlich kann man durch Überlagerung von Lösungen $\Psi^{\mathfrak{G}'}$ mit verschiedenen \mathfrak{G}' lokalisierte Lösungen aufbauen, sie fließen aber schnell wieder auseinander. Aus diesen Überlegungen folgt, daß für die Leitfähigkeitstheorie die Masse des Polarons nach Fröhlich, Pelzer und Zienau² berechnet werden muß und Pekars Methode¹ auch bei stärkerer Kopplung nicht zum Ziel führt.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird an anderer Stelle erfolgen. Ich danke Herrn Prof. R. Becker für Diskussionen und Herrn A. Müllensiefen für Unterstützung bei den Rechnungen.

Eine massenspektrometrische Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Gasen in Festkörpern

Von W. Gentner und E. A. Trendelenburg

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 9a, 802—804 [1954]; eingeg. am 17. Juli 1954)

Bei der Altersbestimmung an Mineralien nach der Helium- oder Argonmethode ist es notwendig, die im Laufe der geologischen Zeiträume durch Diffusion entstandenen Verluste der radiogenen Edelgase Helium und Argon zu berücksichtigen. Wie schon früher mitgeteilt wurde^{1,2,3}, gelang es durch systematische Un-

tersuchungen der Zusammenhänge zwischen mittlerer Kristallgröße und gemessenem Alter an Sylvinen Abschätzungen über die Diffusionskonstanten von Helium und Argon im Temperaturbereich zwischen 40 und 80°C vorzunehmen. Es sollte nun versucht werden, unter Ausnutzung des für Diffusionsvorgänge gültigen Temperaturgesetzes

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

(D Diffusionskonstante, Q Ablöse- oder Aktivierungsenergie, R Gaskonstante, T absolute Temperatur) im Laborversuch bei höheren Temperaturen derartige Diffusionskonstanten zu messen und durch Extrapolation mit den aus der Altersbestimmung gewonnenen Werten zu vergleichen.

¹ W. Gentner, R. Präg u. F. Smits, Z. Naturforschg. 8a, 216 [1953].

² W. Gentner, R. Präg u. F. Smits, Geoch. Cosmoch. Acta 4, 11 [1953].

³ W. Gentner, K. Göbel u. R. Präg, Geoch. Cosmoch. Acta 5, 124 [1954].