

Berechnung der Grundzustandsenergie des Polarons mit Pfadintegralmethoden

*Calculation of the polaron's ground state energy
by path integral methods*

Bachelorarbeit

Carl Christian Köster

2013

Betreuer:

Priv.-Doz. Dr. Jochen Heitger

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Gernot Münster

Diese Fassung der Arbeit unterscheidet sich nur geringfügig von der dem Prüfungsamt vorgelegten Version.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen I: Das Pfadintegral	2
2.1	Zeitentwicklungsoperator und Propagator	2
2.2	Herleitung des Pfadintegrals	2
2.2.1	Kontinuumsliches	4
2.2.2	Symmetrie zwischen x - und p -Integration	5
2.2.3	Motivation zum euklidischen Pfadintegral	6
2.3	Vergleich von quantenmechanischem und euklidischem Pfadintegral .	7
2.4	Pfadintegral im Konfigurationsraum	8
2.5	Gauß'sche Integrale	9
3	Pfadintegral des harmonischen Oszillators mit äußerer Quelle	11
3.1	Aufspaltung der Wirkung	11
3.1.1	Fluktuationsanteil	12
3.2	Berechnung der Green'schen Funktion des harmonischen Oszillators .	13
3.2.1	Wronski-Konstruktion	14
3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	14
3.3.1	Umformulierung in Fourierdarstellung	15
3.4	Analytische Fortsetzung zum euklidischen Pfadintegral	15
4	Grundlagen II: Feldquantisierung	18
4.1	Lagrangefunktion und Hamiltonoperator für ein Feld	18
4.2	Übergang in Normal-Moden	19
4.3	Leiteroperatoren	20
4.4	Hamiltonoperator für die Phononen	21
5	Das Polaron-Problem	24
5.1	Das Polaron	24
5.2	Näherungen im Polaron-Modell	25
5.3	Der Hamiltonoperator	26
5.4	Vorbereitung auf das Variationsverfahren	27
5.4.1	Grundzustandsenergie	27
5.4.2	Formulierung des Pfadintegrals	28
5.4.3	Diskussion der Wirkung	30
5.5	Variationsprinzip für das Pfadintegral	31
5.5.1	Variationsprinzip	31
5.5.2	Testwirkung	32
5.6	Anwendung des Variationsverfahrens	32
5.6.1	Umformulierung des Problems	32
5.6.2	Berechnung der Größe $I(\mathbf{K}, t, s)$	33
5.6.3	Berechnung der einzelnen Erwartungswerte	39
5.6.4	Berechnung der Energie E_0	40
5.7	Betrachtung verschiedener Näherungslösungen	41
5.7.1	Fall großer α , $W = 0$	41
5.7.2	Fall kleiner α , $V = (1 + \varepsilon)W$	42
5.7.3	Fall großer α , $W \neq 0$	44
5.7.4	Diskussion der Näherung	46
6	Zusammenfassung	47

1 Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem im Jahre 1955 veröffentlichten Variationsverfahren zur Approximation der Grundzustandsenergie des Polarons von R.P. Feynman [Fey55]. Dort wird der von Feynman 1942 in seiner PhD-These entwickelte und sechs Jahre später in der Arbeit *Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics* [Fey48] veröffentlichte Pfadintegralzugang zur Quantenmechanik im Rahmen eines Variationsverfahrens sehr erfolgreich auf das Polaron-Problem angewandt.

Grundlage dieses Problems ist das auf Überlegungen von L.D. Landau zurückgehende [Dev03] Konzept des Polarons, eines Quasiteilchens, das bei der Propagation eines langsamen Elektrons durch einen Ionenkristall aufgrund der Elektron-Phonon-Wechselwirkung entsteht. Das Polaron kann über einen von H. Fröhlich 1954 vorgestellten Modell-Hamiltonoperator in einer Kontinuumsapproximation beschrieben werden [Frö54], der auch in Feynmans Variationsverfahren herangezogen wird. Die Untersuchung des Polaron-Modells ist dabei nicht nur im Bezug auf die Eigenschaften von Elektronen in Festkörpern von Interesse, sondern liefert auch ein einfaches Beispiel für eine Teilchen-Feld-Wechselwirkung [FH65].

Zum Beginn dieser Arbeit soll zunächst das Pfadintegral als neuer Zugang zur Quantenmechanik eingeführt werden. Dabei werden sowohl die quantenmechanische als auch die euklidische Variante des Pfadintegrals hergeleitet. Nach der Beschreibung einer bestimmten Gruppe von Pfadintegralen wird das Pfadintegral des harmonischen Oszillators mit einer äußeren Kraft berechnet, das bei der Behandlung des Polaron-Problems Anwendung findet. Daraufhin erfolgt eine Darstellung der Quantisierung von Feldern, wie sie in der Kontinuumsapproximation des Kristallgitters bei der Beschreibung des Polarons benötigt werden.

Schließlich wird das Modell des Fröhlich-Polarons eingeführt und das in [Fey93] und [Fey55] dargestellte Verfahren zur Approximation der Grundzustandsenergie des Polarons vorgestellt. Dabei werden zunächst die einzelnen, zur Abschätzung der Grundzustandsenergie führenden, Rechenschritte ausgeführt und zum Schluss die in der Literatur angegebenen Energieapproximationen nachvollzogen.

Die Abschnitte 2 und 3 orientieren sich an den Darstellungen in [Kle09] und geben die dort vorgestellten Inhalte wieder. Der Abschnitt 4 rekapituliert die Darstellungen in [Fey93], die auch die Richtschnur für den Rechenweg bis zur Abschätzung der Grundzustandsenergie in Abschnitt 5 darstellen. Weitere Quellen sind im Text gesondert gekennzeichnet.

2 Grundlagen I: Das Pfadintegral

2.1 Zeitentwicklungsoperator und Propagator

Ausgehend von der Schrödingergleichung

$$i\hbar\partial_t\psi(x,t) = H\psi(x,t) \quad (2-1)$$

erhält man für die Ortswellenfunktion $\psi(x,t)$ eines Teilchens im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators H die formale Lösung

$$\psi(x,t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}Ht\right\}\psi(x,0) \equiv U(t,0)\psi(x,0) . \quad (2-2)$$

Der Operator U heißt *Zeitentwicklungsoperator*. Im Folgenden werden die Matrixelemente dieses Operators in der Ortsdarstellung von großer Bedeutung sein. Sie werden auch als *Propagatoren* bezeichnet und treten bei folgender Betrachtung auf:

$$\begin{aligned} \psi(x_b, t_b) &= \langle x_b | \psi(t_b) \rangle = \langle x_b | U(t_b, t_a) | \psi(t_a) \rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \langle x_b | U(t_b, t_a) | x \rangle \langle x | \psi(t_a) \rangle \\ &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} dx (x_b t_b | x t_a) \langle x | \psi(t_a) \rangle . \end{aligned} \quad (2-3)$$

Für ein zum Zeitpunkt t_a bei $x = x_a$ lokalisiertes Teilchen gilt dann insbesondere

$$\psi(x_b, t_b) = (x_b t_b | x_a t_a) , \quad (2-4)$$

der Propagator repräsentiert also die Wellenfunktion eines Teilchens zum Zeitpunkt t_b , das zum Zeitpunkt t_a bei x_a lokalisiert war.

2.2 Herleitung des Pfadintegrals

Den Beginn der Betrachtung, die zum Pfadintegral führt, stellt das Übergangsmatrixelement

$$(x_b t_b | x_a t_a) \equiv \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle \quad (2-5)$$

dar¹. Dieses wird in ein Produkt einer großen Anzahl $(N+1)$ von Zeitentwicklungsoperatoren zerlegt, sodann wird zwischen je zwei Faktoren die Vollständigkeitsrelation der Ortsraumbasis eingefügt:

$$\begin{aligned} (x_b t_b | x_a t_a) &= \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_N) \hat{U}(t_N, t_{N-1}) \cdots \hat{U}(t_2, t_1) \hat{U}(t_1, t_a) | x_a \rangle \\ &= \prod_{n=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_n \right] \langle x_b | \hat{U}(t_b, t_N) | x_N \rangle \langle x_N | \hat{U}(t_N, t_{N-1}) | x_{N-1} \rangle \cdots \\ &\quad \cdots \langle x_2 | \hat{U}(t_2, t_1) | x_1 \rangle \langle x_1 | \hat{U}(t_1, t_a) | x_a \rangle \\ &= \prod_{n=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_n \right] \prod_{n=1}^{N+1} [(x_n t_n | x_{n-1} t_{n-1})] , \end{aligned} \quad (2-6)$$

¹In diesem Unterabschnitt wollen wir Operatoren \hat{A} explizit durch Hüte kennzeichnen.

dabei ist $x_{N+1} \equiv x_b$ und $x_0 \equiv x_a$. Die Integranden können hier für infinitesimale Zeitintervalle ϵ ausgeschrieben werden zu

$$(x_n t_n | x_{n-1} t_{n-1}) = \langle x_n | e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{H}(\hat{p}, \hat{x}, t_n)} | x_{n-1} \rangle . \quad (2-7)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} ist die Summe des Operators der kinetischen Energie \hat{T} und des Operators der potenziellen Energie \hat{V} :

$$\hat{H}(\hat{p}, \hat{x}, t) = \hat{T}(\hat{p}, t) + \hat{V}(\hat{x}, t) . \quad (2-8)$$

Für hinreichend kleine Zeitintervalle ϵ kann der Zeitentwicklungsoperator nach der *Baker-Campbell-Hausdorff Formel* (B.C.H.) [Kle09] faktorisiert werden:

$$e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{H}} \equiv e^{-(i/\hbar)\epsilon(\hat{T}+\hat{V})} \stackrel{\text{B.C.H.}}{=} e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{V}} e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{T}} e^{-(i/\hbar^2)\epsilon^2 \hat{X}} , \quad (2-9)$$

mit²

$$\hat{X} \equiv \frac{i}{2}[\hat{V}, \hat{T}] - \frac{\epsilon}{\hbar} \left(\frac{1}{6}[\hat{V}, [\hat{V}, \hat{T}]] - \frac{1}{3}[[\hat{V}, \hat{T}], \hat{T}] \right) + \mathcal{O}(\epsilon^2) . \quad (2-10)$$

Wegen des Vorfaktors ϵ^2 wird der Summand mit \hat{X} im Exponenten unterdrückt und soll daher – mit dem Gedanken an einen später durchzuführenden Limes $\epsilon \rightarrow 0$ – hier zunächst nicht mehr beachtet werden.

Durch die Faktorisierung des Zeitentwicklungsoperators wird dieser in einen vom Ortsoperator \hat{x} und einen vom Impulsoperator \hat{p} abhängigen Teil gespalten. Dies wird im Weiteren ausgenutzt, um die Übergangsmatrixelemente im Integranden umzuformen. Wir schreiben nun

$$\langle x_n | e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{H}} | x_{n-1} \rangle \stackrel{\text{B.C.H.}}{\approx} \int_{-\infty}^{\infty} dx \underbrace{\langle x_n | e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{V}(\hat{x}, t_n)} | x \rangle}_{\boxed{1}} \underbrace{\langle x | e^{-(i/\hbar)\epsilon \hat{T}(\hat{p}, t_n)} | x_{n-1} \rangle}_{\boxed{2}} . \quad (2-11)$$

Jetzt formulieren wir die Faktoren um:

$$\boxed{1} = \langle x_n | x \rangle e^{-(i/\hbar)\epsilon V(x, t_n)} = \delta(x_n - x) e^{-(i/\hbar)\epsilon V(x, t_n)} \quad (2-12)$$

und

$$\boxed{2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \langle x | p_n \rangle \langle p_n | e^{-(i/\hbar)\epsilon T(p_n, t_n)} | p_n \rangle \langle p_n | x_{n-1} \rangle . \quad (2-13)$$

Das Skalarprodukt von Orts- und Impulseigenzuständen ist bekanntlich

$$\langle x | p \rangle = e^{(i/\hbar)px} \quad \text{bzw.} \quad \langle p | x \rangle = e^{-(i/\hbar)px} \quad (2-14)$$

und wir können schreiben

$$\boxed{2} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} e^{(i/\hbar)p_n(x-x_{n-1})} e^{-(i/\hbar)\epsilon T(p_n, t_n)} . \quad (2-15)$$

² $[\hat{A}, \hat{B}]$ steht für den Kommutator $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$.

Das Matrixelement hat jetzt die Form

$$\langle x_n | e^{-(i/\hbar)\epsilon\hat{H}} | x_{n-1} \rangle \stackrel{\text{B.C.H.}}{\approx} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} e^{(i/\hbar)p_n(x_n - x_{n-1})} e^{-(i/\hbar)\epsilon[T(p_n, t_n) + V(x_n, t_n)]} . \quad (2-16)$$

Damit kann die vollständige Übergangsamplitude formuliert werden:

$$\begin{aligned} (x_b t_b | x_a t_a) &\approx \prod_{n=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_n \right] \prod_{n=1}^{N+1} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \right] \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{n=1}^{N+1} [p_n(x_n - x_{n-1}) - \epsilon[T(p_n, t_n) + V(x_n, t_n)]] \right\} . \end{aligned} \quad (2-17)$$

2.2.1 Kontinuumsimes

Der letzte Schritt zum Pfadintegral besteht nun noch in der Bildung des Kontinuumsimes. Damit ist gemeint, dass die Anzahl der diskreten Zeitpunkte, in die der Pfad unterteilt wurde, unendlich und die Zeitintervalle infinitesimal klein werden:

$$(N + 1) \rightarrow \infty , \quad \epsilon \rightarrow 0 . \quad (2-18)$$

Schreibweise der Integrale Für die Integrale wird in diesem Grenzwert eine neue Notation eingeführt:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} dx_n \right] \prod_{n=1}^{N+1} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \right] \equiv \int_{x(t_a)=x_a}^{x(t_b)=x_b} \mathfrak{D}'x \int \frac{\mathfrak{D}p}{2\pi\hbar} . \quad (2-19)$$

Dieses Produkt unendlich vieler Integrale wird als *Pfadintegral* bezeichnet. Der Strich am $\mathfrak{D}'x$ -Integral weist darauf hin, dass es ein Ortsintegral weniger gibt als Impulsintegrale.

Integrand Den Integranden hatten wir zuvor mithilfe der Baker-Campbell-Hausdorff Formel (2-9) angegeben und dann einen Summanden im Exponenten weglassen, mit dem Hintergedanken, dass sich diese Approximation im Kontinuumsimes wieder in eine Gleichung verwandelt. Damit dies tatsächlich der Fall ist, muss der Summand verschwinden.

Für zeitunabhängige Potenziale wird dies durch die *Lie-Kato-Trotter Produktformel* [Kle09] garantiert:

$$e^{-(i/\hbar)(t_b - t_a)\hat{H}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(e^{-(i/\hbar)\epsilon\hat{V}} e^{-(i/\hbar)\epsilon\hat{T}} \right)^{N+1} . \quad (2-20)$$

Vergleicht man dies mit der Baker-Campbell-Hausdorff Formel

$$\begin{aligned} e^{-(i/\hbar)(t_b - t_a)\hat{H}} &= \left(e^{-(i/\hbar)\epsilon(\hat{T} + \hat{V})} \right)^{N+1} \\ &\stackrel{\text{B.C.H.}}{=} \left(e^{-(i/\hbar)\epsilon\hat{V}} e^{-(i/\hbar)\epsilon\hat{T}} e^{-(i/\hbar^2)\epsilon^2\hat{X}} \right)^{N+1} , \end{aligned} \quad (2-21)$$

so erkennt man, dass obige Produktformel mit dem Verschwinden des Summanden $-(i/\hbar^2)\epsilon^2\hat{X}$ im Exponenten für den Grenzfall $N \rightarrow \infty$ gleichbedeutend ist. \hat{X} ist

in (2–10) angegeben. Eine Diskussion dieser Forderung soll hier nicht erfolgen, es sei nur erwähnt, dass eine hinreichende Bedingung für ihre Erfüllung durch die Beschränktheit der Operatoren nach unten gegeben ist [Kle09].

Für den verbleibenden Exponentialterm bedeutet die Grenzwertbildung nun den Übergang in ein Integral:

$$\begin{aligned}
& \frac{i}{\hbar} \sum_{n=1}^{N+1} [p_n(x_n - x_{n-1}) - \epsilon[T(p_n, t_n) + V(x_n, t_n)]] \\
& \rightarrow \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} \left[p(t) \frac{dx(t)}{dt} dt - [T(p, t) + V(x, t)] dt \right] \\
& = \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} [p(t) \dot{x}(t) - H(p, x, t)] dt .
\end{aligned} \tag{2-22}$$

Im Integranden steht uns nun eine Legendre-Transformierte der Hamiltonfunktion gegenüber – die *Lagrangefunktion* findet hier ihren Weg in die Quantentheorie. Das Zeitintegral der Lagrangefunktion ist gerade das klassische Wirkungsfunktional $S[\dot{x}(t), x(t), t]$. Jetzt kann das vollständige Pfadintegral aufgeschrieben werden:

$$(x_b t_b | x_a t_a) = \int_{x(t_a)=x_a}^{x(t_b)=x_b} \mathfrak{D}'x \int \frac{\mathfrak{D}p}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[\dot{x}(t), x(t), t] \right\} . \tag{2-23}$$

Es soll noch erwähnt werden, dass die Herleitung des Pfadintegrals auch mit einer Unterteilung eines Pfades im Impulsraum (statt im Ortsraum) durchgeführt werden kann. Dies führt auf eine ähnliche Formulierung, bei der Orts- und Impulsintegral die Rolle tauschen. Es gibt dann ein Ortsintegral mehr als Impulsintegrale (hier ist es umgekehrt).

2.2.2 Symmetrie zwischen x - und p -Integration

Einen bezüglich der Integrale über Orts- und Impulskoordinaten symmetrischen Ausdruck erhält man bei der Betrachtung der *Spur* des Zeitentwicklungsoperators:

$$Z_{\text{QM}} = \text{Tr} \hat{U}(t_b, t_a) . \tag{2-24}$$

Dies ist die *quantenmechanische Zustandssumme*. In der Ortsdarstellung hat sie die Gestalt

$$Z_{\text{QM}} = \int_{-\infty}^{\infty} dx_a \langle x_a | \hat{U}(t_b, t_a) | x_a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx_a (x_a t_b | x_a t_a) . \tag{2-25}$$

Der betrachtete Pfad ist nun geschlossen, da Anfangs- und Endpunkt übereinstimmen. Die zusätzliche Integration über diesen Punkt symmetrisiert das Pfadintegral bezüglich der Anzahl von Orts- und Impulsintegrationen und wir erhalten

$$Z_{\text{QM}} = \int_{x(t_a)=x_a}^{x(t_b)=x_a} \mathfrak{D}x \int \frac{\mathfrak{D}p}{2\pi\hbar} \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} S[\dot{x}(t), x(t), t] \right\} . \tag{2-26}$$

2.2.3 Motivation zum euklidischen Pfadintegral

Es gibt noch eine andere, mit der bisher beschriebenen eng verwandte, Möglichkeit, ein Pfadintegral zu formulieren. Um diese zu motivieren, wollen wir eine Überlegung von Feynman aus seiner Arbeit [Fey55] zum Polaron-Problem nachvollziehen. Bisher sind wir mit dem Zeitentwicklungsoperator von der Schrödingergleichung ausgegangen,

$$i\hbar\partial_t\psi(x,t) = \hat{H}\psi(x,t) , \quad (2-27)$$

die für einen vollständigen Satz von Eigenfunktionen $\varphi_n(x,t)$ und zugehörigen Eigenwerten E_n von \hat{H} Lösungen der Form

$$\psi(x,t) = \sum_n C_n e^{-iE_n t} \varphi_n(x,0) \quad (2-28)$$

hat. Unter den im Exponentialfaktor enthaltenen Energien ist auch die Grundzustandsenergie E_G des betrachteten Systems. Wir haben später Interesse daran, diese Energie aus der Lösung zu isolieren. In der gegebenen Form ist sie in der Oszillation geringster Frequenz enthalten und ein Herankommen ist schwierig. Das liegt am imaginären Exponenten. Wäre der Exponent reell, so würden sich die Oszillationen in eine Überlagerung mit t exponentiell abfallender Summanden umwandeln. Dann würde der Summand mit der geringsten Energie im Exponenten am langsamsten abfallen und im Grenzwert großer t als letzter übrigbleiben. Die Grenzwertbildung ist dann ein geeignetes Werkzeug zur Isolation der Grundzustandsenergie.

Wie gelangt man zu einem reellen Exponenten? Die Antwort auf diese Frage gibt die Betrachtung imaginärer Zeiten, indem man annimmt:

$$\boxed{t = -i\tau , \quad \tau \in \mathbb{R}} . \quad (2-29)$$

Man bezeichnet τ auch als *euklidische Zeit*, da der Übergang $t \rightarrow -i\tau$ das Minkowski-Skalarprodukt in das negative euklidische überführt [Mün10]. Der Zeitentwicklungsoperator hat nun die Form

$$\hat{U}(t,0) = \exp \left\{ -\frac{\tau}{\hbar} \hat{H} \right\} . \quad (2-30)$$

Von zentraler Bedeutung ist jetzt die Feststellung der *Ähnlichkeit zum statistischen Operator*³

$$\hat{\rho} = \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \hat{H} \right\} = \exp \left\{ -\beta \hat{H} \right\} . \quad (2-31)$$

Durch den Übergang zu imaginären Zeiten und die Identifikation $\beta \leftrightarrow \frac{\tau}{\hbar}$ offenbart sich, neben der Aussicht auf die Berechnung einer Grundzustandsenergie, ein interessanter Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und statistischer Physik. Auch ausgehend vom statistischen Operator kann ein Pfadintegral, das sogenannte *euklidische Pfadintegral*, formuliert werden. Die Vorgehensweise ist ganz analog zur oben vorgestellten. Entsprechend führt die Umformulierung der Zustandssumme der statistischen Physik – also der Spur des statistischen Operators – auf ein in den dx - und dp -Integrationen symmetrisches Pfadintegral.

³Hier ist der *nichtnormierte* statistische Operator angegeben, da die Division durch die Spur weggelassen wurde.

2.3 Vergleich von quantenmechanischem und euklidischem Pfadintegral

Wir wollen mit einem Vergleich der Exponenten in quantenmechanischer und quantenstatistischer Zustandssumme beginnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Quantenmechanik} &\leftrightarrow \text{Statistische Physik} \\
 Z_{\text{QM}} = \text{Tr}(e^{-(i/\hbar)(t_b - t_a)H}) &\leftrightarrow Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \\
 -(i/\hbar)(t_b - t_a) &\leftrightarrow -\beta \\
 (t_b - t_a) &\leftrightarrow -i\hbar\beta =: -i(\tau_b - \tau_a) .
 \end{aligned} \tag{2-32}$$

Wir können die quantenstatistische Zustandssumme also als Erweiterung der quantenmechanischen auf imaginäre Zeiten t betrachten und schreiben⁴ $t = -i\tau$, mit $\tau \in \mathbb{R}$. Die kleinen, reellen Zeitintervalle, in die wir t bzw. τ aufspalten, haben jeweils die Form

$$\epsilon_t := \frac{1}{N+1}(t_b - t_a) \quad \leftrightarrow \quad \epsilon_\tau := \frac{1}{N+1}\hbar\beta = \frac{1}{N+1}(\tau_b - \tau_a) . \tag{2-33}$$

Bei dieser Definition muss man beachten, dass die Forderung nach reellen Zeitintervallen zugleich verhindert, dass die Definitionen für ϵ bei der Wahl $t = -i\tau$ ineinander übergehen:

$$\epsilon_{t=-i\tau} \neq \epsilon_\tau . \tag{2-34}$$

Vielmehr gilt der Zusammenhang

$$\epsilon_{t=-i\tau} = (-i)\frac{1}{N+1}(\tau_b - \tau_a) = -i\epsilon_\tau . \tag{2-35}$$

Deshalb darf man am Ende im Pfadintegral auch nicht einfach überall t durch $-i\tau$ ersetzen, wenn man von der quantenmechanischen zur quantenstatistischen Formulierung übergehen möchte. Man werfe hier den Blick auf die t -Abhängigkeiten der Funktionen im Integranden. Die kontinuierliche Abhängigkeit der Orts- und Impulsvariablen (also des Pfadverlaufes im Orts- und Impulsraum) von der Zeit t ist immer Konsequenz eines Kontinuumslimes für die in beiden Betrachtungen reellen Zeitintervalle ϵ . Um vom quantenmechanischen zum euklidischen Pfadintegral überzugehen, kann man daher zunächst das Integral als Grenzwert der Summe mit Zeitintervallen ϵ_t schreiben, dann $\epsilon_t = -i\epsilon_\tau$ ersetzen und wieder im Limes in ein $d\tau$ -Integral übergehen.

Die Indizes t und τ werden im Folgenden fortgelassen, da sie aus dem Zusammenhang hervorgehen.

Wir erkennen, wie wir durch die Fortsetzung des Exponenten auf imaginäre Zeiten reelle Vorfaktoren zu H in der Exponentialfunktion erhalten:

$$e^{-(i/\hbar)\epsilon H} \leftrightarrow e^{-(1/\hbar)\epsilon H} . \tag{2-36}$$

Nun bildet man die einzelnen Übergangsamplituden

$$\langle x_n | e^{-(i/\hbar)\epsilon H} | x_{n-1} \rangle \leftrightarrow \langle x_n | e^{-(1/\hbar)\epsilon H} | x_{n-1} \rangle ,$$

⁴Wir laufen also in die *negative* Richtung der imaginären Achse, wenn τ wächst.

die die Form

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} e^{(i/\hbar)p_n(x_n-x_{n-1})} e^{-(i/\hbar)\epsilon[T(p_n,t_n)+V(x_n,t_n)]}$$

$$\updownarrow$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} e^{(i/\hbar)p_n(x_n-x_{n-1})} e^{-(1/\hbar)\epsilon[T(p_n,\tau_n)+V(x_n,\tau_n)]}$$

haben. Da die Integrale, die aus den $\langle x|p\rangle$ -Matrixelementen stammen, ihren imaginären Vorfaktor behalten, erhält man nun einen anderen Exponenten im Pfadintegral, der, da er das Analogon der Wirkung für den euklidischen Fall darstellt, als *euklidische Wirkung* S_e bezeichnet wird:

$$S \equiv \int_{t_a}^{t_b} dt \underbrace{(p\dot{x} - H)}_L \quad \leftrightarrow \quad S_e \equiv \int_0^{\beta\hbar} d\tau \underbrace{(H - ip\dot{x})}_{L_e}, \quad (2-37)$$

$$e^{(i/\hbar)S} \quad \leftrightarrow \quad e^{-(1/\hbar)S_e}. \quad (2-38)$$

Im dt -Integral steht eine Legendre-Transformierte der Hamiltonfunktion, die Lagrangefunktion L . Die Transformation im $d\tau$ -Integral bezeichnet man auch als *euklidische Legendre-Transformation*, diese führt auf die *euklidische Lagrangefunktion* L_e [Kle09]. Den Index e werden wir später fortlassen.

2.4 Pfadintegral im Konfigurationsraum

Nimmt man für die kinetische Energie explizit die Form

$$T = \frac{p^2}{2m} \quad (2-39)$$

an, so kann die Integration über p_n in (2-16) mithilfe einer quadratischen Ergänzung ausgeführt werden⁵:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} e^{(i/\hbar)p_n(x_n-x_{n-1})} e^{-(i/\hbar)\epsilon\left[\frac{p_n^2}{2m}+V(x_n,t_n)\right]} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_n}{2\pi\hbar} \exp \left\{ -\frac{i\epsilon}{2m\hbar} \left(p_n^2 - 2p_n m \left(\frac{x_n - x_{n-1}}{\epsilon} \right) + m^2 \left(\frac{x_n - x_{n-1}}{\epsilon} \right)^2 \right) \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ \frac{i\epsilon}{\hbar} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{x_n - x_{n-1}}{\epsilon} \right)^2 - V(x_n) \right) \right\} \\ &= \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon}} \exp \left\{ \frac{i\epsilon}{\hbar} \left(\frac{m}{2} \left(\frac{x_n - x_{n-1}}{\epsilon} \right)^2 - V(x_n) \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2-40)$$

Die Übergangsamplitude schreiben wir dann als

$$\begin{aligned} (x_b t_b | x_a t_a) &\approx \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \epsilon}} \prod_{n=1}^N \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_n}{\sqrt{2\pi i \hbar \epsilon / m}} \right] \times \\ &\times \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \sum_{n=1}^{N+1} \epsilon \left(\frac{m}{2} \left(\frac{x_n - x_{n-1}}{\epsilon} \right)^2 - V(x_n) \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2-41)$$

⁵ \sqrt{i} steht hier für die Phase $e^{i\pi/4}$.

Hier kann wieder der Übergang zum Pfadintegral vollzogen werden. Wir wollen diesen für die quantenmechanische Zustandssumme Z_{QM} betrachten, dann wird durch das zusätzliche dx -Integral auch der Faktor vor dem Produkt von einem Integral begleitet und man erhält

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=1}^{N+1} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_n}{\sqrt{2\pi i \hbar \epsilon / m}} \right] \equiv \int \mathfrak{D}x(t) . \quad (2-42)$$

Das führt auf das Pfadintegral

$$Z_{\text{QM}} = \int e^{iS/\hbar} \mathfrak{D}x(t) . \quad (2-43)$$

Analog kann man bei der Zustandssumme Z vorgehen und mit

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \prod_{n=1}^{N+1} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_n}{\sqrt{2\pi \hbar \epsilon / m}} \right] \equiv \int \mathfrak{D}x(t) \quad (2-44)$$

schreiben

$$Z = \int e^{-S_e/\hbar} \mathfrak{D}x(t) . \quad (2-45)$$

Da die Wahl der verschiedenen hier angegebenen Definitionen aus dem Zusammenhang ersichtlich ist, soll auf unterschiedliche Notationen verzichtet werden. Bei der Behandlung des Polaron-Problems wird auf die Pfadintegraldarstellung von Z zurückgegriffen, da dies insbesondere den Zugriff auf die Grundzustandsenergie ermöglicht.

2.5 Gauß'sche Integrale

Wir betrachten jetzt die einfachste Art von Pfadintegralen, nämlich solche, bei denen in der Lagrange-Funktion die Ortskoordinate x und ihre Zeitableitung \dot{x} nur bis zur zweiten Ordnung vorkommen. Diese werden auch als *Gauß'sche Integrale* bezeichnet [FH65]⁶.

Man stelle sich ein Teilchen vor, dessen Lagrange-Funktion gegeben ist durch

$$\boxed{L = a(t)\dot{x}^2 + b(t)\dot{x}x + c(t)x^2 + d(t)\dot{x} + e(t)x + f(t)} . \quad (2-46)$$

Gesucht ist für ein Teilchen, das sich in Raum und Zeit von einem Punkt a zu einem Punkt b bewegt, der Propagator $K(b, a)$ zur gegebenen Lagrange-Funktion:

$$K(b, a) = \int_a^b \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \int_{t_a}^{t_b} L(\dot{x}, x, t) dt \right\} \mathfrak{D}x(t) . \quad (2-47)$$

Einen beliebigen Pfad $x(t)$ können wir auch durch seine Abweichung $y(t)$ vom klassischen Pfad $\bar{x}(t)$ darstellen:

$$x(t) = \bar{x}(t) + y(t) , \quad (2-48)$$

⁶Zu [FH65] sei hier auch auf die umfangreiche Errata [Sty08] hingewiesen. Dieser Unterabschnitt ist an der Darstellung der Gauß'schen Integrale in [FH65] orientiert.

wobei wir mit dem klassischen Pfad denjenigen bezeichnen, für den entsprechend des *Hamilton'schen Prinzips* die Wirkung extremal wird. Wir schreiben

$$S_{\text{cl}}[b, a] = S[\bar{x}(t)] . \quad (2-49)$$

Nun könnte man bei einer solchen Aufspaltung für \bar{x} auch jeden anderen denkbaren Pfad auswählen – der rechnerische Vorteil, den uns der klassische Pfad bietet, hängt jedoch gerade damit zusammen, dass dieser die Lagrange'schen Bewegungsgleichungen erfüllt, wie wir am Ende sehen werden.

Da sich x und y zu jedem Zeitpunkt t nur um eine Konstante $\bar{x}(t)$ unterscheiden, entsprechen Änderungen des Pfades $x(t)$ genau den Änderungen von $y(t)$ in der neuen Darstellung – es gilt also

$$dx_i = dy_i \quad (2-50)$$

für jeden Punkt t_i unserer gegitterten Zeitachse und damit auch

$$\mathfrak{D}x = \mathfrak{D}y . \quad (2-51)$$

Die Wirkung kann geschrieben werden als

$$S[x(t)] = S[\bar{x}(t) + y(t)] = \int_{t_a}^{t_b} \left[a(t)(\dot{x}^2 + 2\dot{x}\dot{y} + \dot{y}^2) + b(t) \dots \right] dt . \quad (2-52)$$

Die entstehenden Summanden können in drei Gruppen unterteilt werden, deren Diskussion eine explizite Rechnung erspart:

1. Summanden, die nur von x und/oder \dot{x} abhängen;
2. Summanden, die nur quadratisch von y und/oder \dot{y} abhängen⁷;
3. Summanden linear in y oder \dot{y} .

Für 1. erhält man die klassische Wirkung, zu der auch der Summand $f(t)$ gehört. Für 2. erhält man

$$\int_{t_a}^{t_b} a\dot{y}^2 + b\dot{y}y + cy^2 . \quad (2-53)$$

Die Summanden aus 3. fallen weg, denn dies sind die Summanden erster Ordnung, die entstehen, wenn man \bar{x} um y zu $\bar{x} + y$ variiert. Die stationäre Wirkung ist aber in erster Ordnung konstant bei Veränderungen des Pfades, deshalb müssen diese Summanden verschwinden. In der expliziten Rechnung zeigt sich dies dadurch, dass diese Summanden auf einen Term führen, dessen Verschwinden durch die Lagrange'sche Bewegungsgleichung gefordert wird. Das Wegfallen der Summanden folgt also aus der wohlüberlegten Wahl von \bar{x} zum klassischen Pfad mit extremaler Wirkung – der dadurch die Lagrange'sche Bewegungsgleichung erfüllen muss.

Mit den angegebenen Überlegung kann man den Propagator schreiben als

$$K(b, a) = e^{\frac{i}{\hbar} S_{\text{cl}}[b, a]} F(t_b, t_a) . \quad (2-54)$$

Der Propagator zerfällt also in ein Produkt und wird zu einer Funktion von t_b und t_a , während die räumlichen Endpunkte x_b und x_a eliminiert werden konnten. Diesen Sachverhalt wollen wir nach [Kle09] als *Faktorisierungseigenschaft* bezeichnen.

⁷Also Summanden, die y^2 , $\dot{y}y$ oder \dot{y}^2 enthalten.

3 Pfadintegral des harmonischen Oszillators mit äußerer Quelle

In diesem Abschnitt soll das Pfadintegral eines harmonischen Oszillators mit äußerem Antrieb berechnet werden, da dieses für die Behandlung des Polaron-Problems benötigt wird. Die Rechnungen beruhen auf der Darstellung in [Kle09]. Wir folgen der dortigen Notation und bezeichnen Wirkungen in diesem Abschnitt mit dem Buchstaben \mathcal{A} .

3.1 Aufspaltung der Wirkung

Man betrachte den harmonischen Oszillator, zu dessen Wirkung

$$\mathcal{A}_0 = \int_{t_a}^{t_b} dt \frac{M}{2} (\dot{x}^2 - \omega^2 x^2) \quad (3-1)$$

die Wirkung

$$\mathcal{A}_Q = \int_{t_a}^{t_b} dt x(t)j(t) \quad (3-2)$$

einer äußeren Quelle addiert wird. Die Gesamtwirkung

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_Q \quad (3-3)$$

ist weiterhin maximal quadratisch in \dot{x} und x . Deshalb kann das Pfadintegral immer noch über die zuvor dargestellten Methoden behandelt werden. Insbesondere bleibt die Faktorisierungseigenschaft bestehen. Spaltet man wieder die Ortsvariable in den klassischen Pfad $x_{\text{kl},j}(t)$, für den die Wirkung extremal wird, und eine Abweichung $\delta x(t)$ von diesem auf, so zerfällt das Pfadintegral in zwei Faktoren:

$$(x_b t_b | x_a t_a) = e^{(i/\hbar)\mathcal{A}_{\text{kl},j}} F_{\omega,j}(t_b, t_a) , \quad (3-4)$$

dabei ist $\mathcal{A}_{\text{kl},j}$ die Wirkung des klassisch durchlaufenen Pfads, also das Extremum der Wirkung \mathcal{A} . Im Faktor $F_{\omega,j}(t_b, t_a)$ verbirgt sich ein Pfadintegral.

Die klassische Bewegungsgleichung für den betrachteten Fall eines harmonischen Oszillators mit äußerer Quelle lautet

$$\ddot{x}_{\text{kl},j}(t) + \omega^2 x_{\text{kl},j}(t) = j(t)/M . \quad (3-5)$$

Die klassische Bahnkurve für $j = 0$, also ohne Quellenterm, ist gegeben⁸ durch

$$x_{\text{kl}}(t) = \frac{x_b \sin(\omega[t - t_a]) + x_a \sin(\omega[t_b - t])}{\sin(\omega[t_b - t_a])} . \quad (3-6)$$

Die zugehörige Wirkung ist⁹

$$\mathcal{A}_{0\text{kl}} = \frac{M\omega}{2 \sin(\omega[t_b - t_a])} \{ (x_a^2 + x_b^2) \cos(\omega[t_b - t_a]) - 2x_a x_b \} . \quad (3-7)$$

⁸Man gelangt zu diesem Ausdruck, indem man in die Koeffizienten a, b in der allgemeinen Lösung $x(t) = a \cos(\omega t) + b \sin(\omega t)$ der Bewegungsgleichung $\ddot{x} = -\omega^2 x$ mithilfe der Randbedingungen $x(t_a) = x_a$ bzw. $x(t_b) = x_b$ bestimmt.

⁹Das Wirkungsfunktional kann über partielle Integration und mithilfe der Lagrange'schen Bewegungsgleichung vor Einsetzen von $x(t)$ vereinfacht werden zu $S = M(x_b \dot{x}_b - x_a \dot{x}_a)/2$.

Für den quellenfreien Fall unterteilen wir den Pfad gemäß

$$x(t) = x_{\text{kl}}(t) + \delta x(t) . \quad (3-8)$$

Vom klassischen Anteil $x_{\text{kl}}(t)$ spalten wir also einen fluktuierenden Anteil $\delta x(t)$ ab. Die Gesamtwirkung, die sich aus der Wirkung vom harmonischen Oszillator und äußerer Quelle zusammensetzt, kann nun auch in einen klassischen und einen fluktuierenden Anteil unterteilt werden:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_Q = \underbrace{(\mathcal{A}_{0\text{kl}} + \mathcal{A}_{Q\text{kl}})}_{\mathcal{A}_{\text{kl}}} + \underbrace{(\mathcal{A}_{0\text{fl}} + \mathcal{A}_{Q\text{fl}})}_{\mathcal{A}_{\text{fl}}} . \quad (3-9)$$

Die erste Unterteilung resultiert also aus der Zusammensetzung der Wirkungen, die zweite aus der des Pfades. Deshalb kann man jetzt schreiben¹⁰

$$(x_b t_b | x_a t_a) = e^{(i/\hbar)(\mathcal{A}_{0\text{kl}} + \mathcal{A}_{Q\text{kl}})} \int \mathcal{D}\delta x(t) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} (\mathcal{A}_{0\text{fl}} + \mathcal{A}_{Q\text{fl}}) \right\} . \quad (3-10)$$

3.1.1 Fluktuationsanteil

Wir wollen hier zunächst den Fluktuationsanteil betrachten. Die Wirkung hat die Gestalt

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\text{fl}} &= \frac{M}{2} \int_{t_a}^{t_b} dt (\delta \dot{x}^2 - \omega^2 \delta x^2) + \int_{t_a}^{t_b} dt \delta x(t) j(t) \\ &= \frac{M}{2} \int_{t_a}^{t_b} dt (-\delta x \delta \ddot{x} - \omega^2 \delta x^2) + \int_{t_a}^{t_b} dt \delta x(t) j(t) \\ &= \frac{M}{2} \int_{t_a}^{t_b} dt \delta x(t) (-\partial_t^2 - \omega^2) \delta x(t) + \int_{t_a}^{t_b} dt \delta x(t) j(t) , \end{aligned} \quad (3-11)$$

wobei die kinetische Energie partiell integriert wurde und der ausintegrierte Summand wegfällt, da δx als Abweichung vom klassischen Pfad an den festgehaltenen Randpunkten t_a und t_b verschwinden muss.

Nun kann man einen Differentialoperator

$$D(t, t') = (-\partial_t^2 - \omega^2) \delta(t - t'), \quad t, t' \in (t_a, t_b) \quad (3-12)$$

eingeführen, der eine Funktionalmatrix darstellt. Diese ist insbesondere diagonal, weshalb man das Integral nun so schreiben kann, dass es einem Produkt aus Matrizen und Vektoren entspricht.

Zunächst sei aber eine formale Definition für die Inverse gegeben:

$$\int_{t_a}^{t_b} dt' D(t'', t') D^{-1}(t', t) = \delta(t'' - t), \quad t, t'' \in (t_a, t_b) . \quad (3-13)$$

Um diese Definition zu erfüllen, muss¹¹ D^{-1} folgende Form haben:

$$D^{-1}(t, t') = (-\partial_t^2 - \omega^2)^{-1} \delta(t - t') . \quad (3-14)$$

¹⁰Wenn die Grenzen der Pfadintegration aus dem Zusammenhang hervorgehen – wie hier durch den Propagator auf der linken Seite der Gleichung – wollen wir sie im Weiteren nicht explizit aufschreiben, um Platz zu sparen.

¹¹Durch Einsetzen zeigt man, dass die formale Definition so erfüllt wird.

Wendet man auf diese Gleichung den Operator $(-\partial_t^2 - \omega^2)$ an, wird ersichtlich, dass D^{-1} so als Green'sche Funktion zu $(-\partial_t^2 - \omega^2)$ definiert wird:

$$\begin{aligned} (-\partial_t^2 - \omega^2)D^{-1}(t, t') &= \delta(t - t') \\ \rightarrow (-\partial_t^2 - \omega^2)G(t, t') &= \delta(t - t') , \end{aligned} \quad (3-15)$$

D^{-1} ist also distributionelle Lösung zu $(-\partial_t^2 - \omega^2)$. Diese ist eindeutig bis auf Addition einer Lösung H mit

$$\int_{t_a}^{t_b} dt' D(t'', t')H(t', t) = 0 . \quad (3-16)$$

Die Wirkung kann nun zunächst geschrieben werden als

$$\mathcal{A}_{\text{fl}} = \frac{M}{2} \int_{t_a}^{t_b} dt \int_{t_a}^{t_b} dt' \delta x(t) D(t, t') \delta x(t') + \int_{t_a}^{t_b} dt \delta x(t) j(t) . \quad (3-17)$$

Mit der Definition

$$\delta \tilde{x}(t) \equiv \delta x(t) + \frac{1}{M} \int_{t_a}^{t_b} dt' D^{-1}(t, t') j(t') \quad (3-18)$$

findet man die Darstellung

$$\mathcal{A}_{\text{fl}} = \int_{t_a}^{t_b} dt \int_{t_a}^{t_b} dt' \left[\frac{M}{2} \delta \tilde{x}(t) D(t, t') \delta \tilde{x}(t) - \frac{1}{2M} j(t) G(t, t') j(t') \right] . \quad (3-19)$$

Um eine eindeutige Lösung für die Green'sche Funktion zu erhalten, wählt man für $G \equiv D^{-1}$ die gleichen Randbedingungen wie für den Fluktuationspfad $\delta x(t)$, der ja bei t_a und t_b verschwinden muss. Verschwindet G an den Rändern, so verschwindet dort auch der in (3-18) definierte Pfad. Die Fluktuationen $\delta \tilde{x}(t)$ laufen daher durch den gleichen Funktionenraum wie die $\delta x(t)$. Auch die Pfadintegralmaße $\mathfrak{D} \delta \tilde{x}(t)$ und $\mathfrak{D} \delta x(t)$ sind gleich, sie bleiben invariant unter der in (3-18) gegebenen Verschiebung. Der erste Summand der Wirkung (3-19) hat bis auf den Austausch $\delta x(t) \rightarrow \delta \tilde{x}(t)$ die gleiche Form wie der erste Summand in (3-11), der ja durch Umschreiben der Summanden des harmonischen Oszillators entstanden ist. Da Integrationsmaß und Raum der Pfade identisch sind, erhält man für den ersten Summanden den hier als bekannt¹² vorausgesetzten harmonischen Fluktuationsfaktor

$$F_\omega(t_b - t_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi i \hbar / M}} \sqrt{\frac{\omega}{\sin(\omega[t_b - t_a])}} . \quad (3-20)$$

3.2 Berechnung der Green'schen Funktion des harmonischen Oszillators

Um auch den zweiten Summanden in (3-19) angeben zu können, muss die Green'sche Funktion berechnet werden. Dies kann auf verschiedene Arten geschehen, wir ziehen hier die in [Kle09] als *Wronski-Konstruktion* bezeichnete Methode heran.

¹²Für die Herleitung sei auf [Kle09], [Mün10] sowie [FH65] verwiesen.

3.2.1 Wronski-Konstruktion

Für $t \neq t'$ verschwindet die rechte Seite von (3–15). Da G symmetrisch in t und t' ist, kann man damit für $t > t'$ oder $t < t'$ zwei homogene Gleichungen formulieren¹³:

$$(-\partial_t^2 - \omega^2)G(t, t') = 0, \quad (3-21)$$

$$(-\partial_{t'}^2 - \omega^2)G(t, t') = 0. \quad (3-22)$$

Bezeichnet man die größere bzw. kleinere Zeit mit $t_>$ bzw. $t_<$, dann muss die Lösung dieser beiden Differentialgleichungen die Form

$$G(t, t') = C \sin(\omega[t_b - t_>]) \sin(\omega[t_< - t_a]) \quad (3-23)$$

haben. Das ist der Fall, da die Differentialgleichungen allgemein durch eine Sinusfunktion mit unbestimmter Amplitude und Phase gelöst werden können. Die Phase findet man dann schnell anhand der Randbedingung, dass $G(t, t')$ bei t_a und t_b verschwinden muss. Die beiden Lösungen müssen multipliziert werden, da sie nur in der variablen Amplitude der jeweils anderen Lösung untergebracht werden können. Es bleibt ein unbestimmter Amplitudenfaktor C , den man findet, wenn man den Fall $t = t'$ betrachtet, den wir zuvor ausgeschlossen hatten. Betrachtet man die erste Ableitung von $G(t, t')$, so entdeckt man eine Unstetigkeit:

$$\partial_t G(t, t')|_{t \rightarrow t'(+)} - \partial_t G(t, t')|_{t \rightarrow t'(-)} = -C\omega \sin(\omega[t_b - t_a]). \quad (3-24)$$

Diese bedeutet einen Summanden proportional zu einer Delta-Distribution in der zweiten Ableitung:

$$\begin{aligned} \partial_t^2 G(t, t') &= -C\omega \sin(\omega[t_b - t_a])\delta(t - t') \\ &\quad - \omega^2 C \sin(\omega[t_b - t_>]) \sin(\omega[t_< - t_a]). \end{aligned} \quad (3-25)$$

Dies soll (3–15) entsprechen, deshalb kann die Konstante bestimmt werden zu

$$C = \frac{1}{\omega \sin(\omega[t_b - t_a])}, \quad (3-26)$$

es folgt die Green'sche Funktion

$$G(t, t') = \frac{1}{\omega \sin(\omega[t_b - t_a])} \sin(\omega[t_b - t_>]) \sin(\omega[t_< - t_a]). \quad (3-27)$$

3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wir wollen die Ergebnisse für die verschiedenen Faktoren der Gesamtamplitude zusammenfassen. Die Übergangsamplitude wurde folgendermaßen aufgespalten:

$$\begin{aligned} (x_b t_b | x_a t_a) &= e^{(i/\hbar)\mathcal{A}_{0kl}[x_{kl}]} e^{(i/\hbar)\mathcal{A}_{Qkl}[x_{kl}, j]} \times \\ &\quad \times \int e^{(i/\hbar)\mathcal{A}_{0fl}[\delta x]} e^{(i/\hbar)\mathcal{A}_{Qfl}[\delta x, j]} \mathfrak{D}\delta x(t). \end{aligned} \quad (3-28)$$

¹³Es handelt sich hierbei um Helmholtz-Gleichungen in einer Dimension.

Die Zusammensetzung des Exponenten im Pfadintegral wurde jedoch in den Schritten von (3–11) nach (3–19) so umgeformt, dass wir schreiben können

$$(x_b t_b | x_a t_a) = e^{(i/\hbar) \mathcal{A}_{0kl}[x_{kl}]} e^{(i/\hbar) \mathcal{A}_{Qkl}[x_{kl}, j]} \times \\ \times e^{(i/\hbar) \mathcal{A}_Q^{\text{qu}}[j]} \int e^{(i/\hbar) \mathcal{A}_{0kl}[\delta \tilde{x}]} \mathfrak{D} \delta \tilde{x}(t) . \quad (3-29)$$

Das verbleibende Pfadintegral ist das des harmonischen Oszillators, $\mathcal{A}_Q^{\text{qu}}$ ist der nach Abspaltung der Oszillatorwirkungen verbleibende, in j quadratische Summand aus (3–19). Um die Amplitude explizit angeben zu können, benötigt man die Lösung dieses Pfadintegrals und die verschiedenen Wirkungen:

$$\mathcal{A}_{0kl} = \frac{M\omega}{2 \sin(\omega[t_b - t_a])} [(x_b^2 + x_a^2) \cos(\omega[t_b - t_a]) - 2x_b x_a] , \quad (3-30)$$

$$\mathcal{A}_{Qkl} = \frac{1}{\sin(\omega[t_b - t_a])} \int_{t_a}^{t_b} dt [x_a \sin(\omega[t_b - t]) + x_b \sin(\omega[t - t_a])] j(t) , \quad (3-31)$$

$$\mathcal{A}_Q^{\text{qu}} = -\frac{1}{2M} \frac{1}{\omega \sin(\omega[t_b - t_a])} \int_{t_a}^{t_b} dt \int_{t_a}^{t_b} dt' \times \\ \times j(t) \sin(\omega[t_b - t_{>}]) \sin(\omega[t_{<} - t_a]) j(t') , \quad (3-32)$$

$$F_\omega = \frac{1}{\sqrt{2\pi i \hbar / M}} \sqrt{\frac{\omega}{\sin(\omega[t_b - t_a])}} . \quad (3-33)$$

3.3.1 Umformulierung in Fourierdarstellung

Durch die Wahl

$$A(\omega) \equiv \frac{1}{2M\omega} \int_{t_a}^{t_b} dt e^{-i\omega(t-t_a)} j(t) , \quad (3-34)$$

$$B(\omega) \equiv \frac{1}{2M\omega} \int_{t_a}^{t_b} dt e^{-i\omega(t_b-t)} j(t) \quad (3-35)$$

können die die Quelle $j(t)$ enthaltenden Summanden umgeschrieben werden zu

$$\mathcal{A}_{Qkl} = -i \frac{M\omega}{\sin(\omega[t_b - t_a])} \{x_b(e^{i\omega[t_b-t_a]} A - B) + x_a(e^{i\omega[t_b-t_a]} B - A)\} , \quad (3-36)$$

$$\mathcal{A}_Q^{\text{qu}} = \frac{i}{4M\omega} \int_{t_a}^{t_b} dt \int_{t_a}^{t_b} dt' e^{i\omega|t-t'|} j(t) j(t') \\ - \frac{M\omega}{2 \sin(\omega[t_b - t_a])} [e^{i\omega[t_b-t_a]} (A^2 + B^2) - 2AB] . \quad (3-37)$$

3.4 Analytische Fortsetzung zum euklidischen Pfadintegral

Bei der Behandlung des Polaron-Problems werden wir das Pfadintegral des angetriebenen harmonischen Oszillators benötigen, wie bereits angedeutet jedoch bei der Berechnung der statistischen Zustandssumme. Die zuvor für das quantenmechanische Pfadintegral erhaltene Lösung soll daher nun in die des zugehörigen quantenstatistischen Pfadintegrals umgeschrieben werden. Man bezeichnet diesen Übergang als *analytische Fortsetzung*. Wir nutzen dazu den Zusammenhang $(t_b - t_a) = -i\hbar\beta$.

Da wir nur die Zustandssumme suchen, genügt die Betrachtung geschlossener Pfade, d.h. wir verwenden ab jetzt $x_a = x_b = x$ und müssen über x integrieren. Für die analytische Fortsetzung sind die folgenden Zusammenhänge hilfreich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sin(\omega[t_b - t_a])} &= i \frac{1}{\sinh(\hbar\omega\beta)} , & \sin(\omega[t_b - t_a]) &= -i \sinh(\hbar\omega\beta) , \\ \cos(\omega[t_b - t_a]) &= \cosh(\hbar\omega\beta) , & e^{i\omega[t_b - t_a]} &= e^{\hbar\omega\beta} . \end{aligned} \quad (3-38)$$

Die Fourierkoeffizienten werden zu

$$A_e(\omega) = iA(\omega)|_{t_b - t_a = -i\hbar\beta} = \frac{1}{2M\omega} \int_0^{\hbar\beta} d\tau e^{-\omega\tau} j(\tau) , \quad (3-39)$$

$$B_e(\omega) = iB(\omega)|_{t_b - t_a = -i\hbar\beta} = \frac{1}{2M\omega} \int_0^{\hbar\beta} d\tau e^{-\omega(\hbar\beta - \tau)} j(\tau) . \quad (3-40)$$

Zur Verminderung des Schreibaufwandes wählen wir außerdem folgende Abkürzungen:

$$\xi := \hbar\omega\beta , \quad (3-41)$$

$$\phi := \frac{M\omega}{2 \sinh(\xi)} . \quad (3-42)$$

Als erstes schreiben wir jetzt die euklidischen Versionen unserer vorherigen Ergebnisse auf:

$$F_\omega \rightarrow F_{\omega,e} = \sqrt{\frac{M\omega}{2\pi\hbar \sinh(\xi)}} , \quad (3-43)$$

$$\mathcal{A}_{0,kl} \rightarrow \mathcal{A}_e = \phi(2x^2 \cosh \xi - 2x^2) = \phi \underbrace{4x^2 \sinh^2(\xi/2)}_{=: \mathfrak{A}^2} , \quad (3-44)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{Qkl} \rightarrow \mathcal{A}_{kl,Q,e} &= -2\phi x(e^\xi - 1)(A_e + B_e) \\ &= -\phi \underbrace{2x \sinh(\xi/2)}_{=: \mathfrak{A}} \underbrace{\frac{e^\xi - 1}{\frac{1}{2}(e^{\xi/2} - e^{-\xi/2})}}_{=: 2e^{\xi/2}} (A_e + B_e) \\ &= -\phi 2 \mathfrak{A} \underbrace{e^{\xi/2} (A_e + B_e)}_{=: \mathfrak{B}} \\ &= -\phi 2\mathfrak{A}\mathfrak{B} , \end{aligned} \quad (3-45)$$

$$\mathcal{A}_Q^{\text{qu}} \rightarrow \mathcal{A}_{fl,Q,e}^{\text{qu}} = \phi e^\xi (A_e^2 + B_e^2) - \phi 2A_e B_e - \frac{1}{4M\omega} \iint (\dots) . \quad (3-46)$$

Dabei wurden zwei Größen \mathfrak{A} und \mathfrak{B} so eingeführt, dass die Summe der Wirkungen durch Anwendung der binomischen Formel vereinfacht werden kann. Das ist deshalb nützlich, weil diese Summe im Ausdruck für die quantenstatistische Zustandssumme im Exponenten auftritt:

$$Z = F_{\omega,e} e^{-(1/\hbar)(\mathcal{A}_e + \mathcal{A}_{kl,Q,e} + \mathcal{A}_{fl,Q,e}^{\text{qu}})} . \quad (3-47)$$

Wir können also mit

$$\mathfrak{B}^2 = e^\xi (A_e + B_e)^2 \quad (3-48)$$

quadratisch ergänzen. Im Exponenten steht dann:

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}_e^{\text{erw}} &= \phi \left\{ \mathfrak{A}^2 - 2\mathfrak{A}\mathfrak{B} + \mathcal{A}_{\text{fl,Q,e}}^{\text{qu}}/\phi \right\} \\
&= \phi \left\{ \mathfrak{A}^2 - 2\mathfrak{A}\mathfrak{B} + \mathfrak{B}^2 \right. \\
&\quad \left. - e^\xi (A_e + B_e)^2 + e^\xi (A_e^2 + B_e^2) - 2A_e B_e \right\} - \frac{1}{4M\omega} \iint (\dots) \\
&= \phi \left\{ (\mathfrak{A} - \mathfrak{B})^2 - 2A_e B_e (e^\xi + 1) \right\} - \frac{1}{4M\omega} \iint (\dots) . \tag{3-49}
\end{aligned}$$

Den zweiten Summanden in den geschweiften Klammern schreiben wir um,

$$\frac{\phi}{\hbar} 2A_e B_e (e^\xi + 1) = 2A_e B_e \frac{M\omega}{\hbar} \frac{e^\xi + 1}{2 \sinh(\xi)} = -M\omega A_e B_e \frac{e^{\xi/2}}{\sinh(\xi/2)} \tag{3-50}$$

und fassen diesen mit dem doppelten Integral zusammen zu

$$-\frac{1}{4M\omega} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \int_0^{\hbar\beta} d\tau' \frac{\cosh(\omega|\tau - \tau'| - \xi/2)}{\sinh(\xi/2)} j(\tau)j(\tau') . \tag{3-51}$$

Für die Zustandssumme müssen wir noch bezüglich x über \mathbb{R} integrieren. Über dieses Gauß-Integral und anschließende Multiplikation mit (3-43) gelangt man dabei zu einem Vorfaktor $1/[2 \sinh(\xi/2)]$ vor dem Exponentialterm in (3-47), sodass man insgesamt

$$\begin{aligned}
Z &= \frac{1}{2 \sinh(\xi/2)} \times \\
&\times \exp \left\{ + \frac{1}{4\hbar M\omega} \int_0^{\hbar\beta} d\tau \int_0^{\hbar\beta} d\tau' \frac{\cosh(\omega|\tau - \tau'| - \xi/2)}{\sinh(\xi/2)} j(\tau)j(\tau') \right\}
\end{aligned} \tag{3-52}$$

erhält.

4 Grundlagen II: Feldquantisierung

Bei der Betrachtung des Polarons wird eine wichtige Näherung darin bestehen, das Gitter eines Ionenkristalls, das als ein System gekoppelter harmonischer Oszillatoren betrachtet wird, als *Kontinuum* zu behandeln. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems kann dabei mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Phononen formuliert werden. Bei diesen quantisierten Gitterschwingungen handelt es sich dann in der Kontinuumsbetrachtung um Schwingungen eines Feldes, deren Beschreibung wir in vier Schritten durchführen wollen, die dem Vorgehen bei der Betrachtung von Phononen in Systemen gekoppelter harmonischer Oszillatoren analog sind:

- Aufstellen der Lagrangefunktion und des Hamiltonoperators eines Feldes;
- Übergang in Normalmoden durch Fouriertransformation der Feldvariablen;
- Aufstellen der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die Normalmoden;
- Darstellung des Hamiltonoperators und der ursprünglichen Feldvariablen durch die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren.

Wir folgen dabei der Darstellung in [Fey93].

4.1 Lagrangefunktion und Hamiltonoperator für ein Feld

Den beschriebenen Kontinuums Grenzwert stellen wir uns für das Kristallgitter vor als harmonische Oszillatoren in jedem Punkt des \mathbb{R}^3 . Wir beschränken uns dabei auf Auslenkungen der Oszillatoren in eine Richtung, legen in jeden Punkt des Raumes also einen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Die Auslenkung des harmonischen Oszillators im Punkt $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^3$ sei jeweils gegeben durch $\varphi(\mathbf{x})$. Die Lagrangefunktion des Gesamtsystems schreiben wir dann als¹⁴

$$L(\varphi, \dot{\varphi}) = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \dot{\varphi}(\mathbf{x})\dot{\varphi}(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}') , \quad (4-1)$$

ganz so, wie man es im Kontinuums limit erwarten würde. K tritt dabei an die Stelle der Wechselwirkungsmatrix.

Die klassischen Bewegungsgleichungen können jetzt durch Betrachtung der Variation von φ gefunden werden:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial t} \frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}(\mathbf{x})} - \frac{\delta L}{\delta \varphi(\mathbf{x})} \\ &= \ddot{\varphi}(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x}') . \end{aligned} \quad (4-2)$$

Wir verstehen $\varphi(\mathbf{x})$ als „Auslenkung“ des Feldes bei der Position \mathbf{x} . Genauso können wir Impulse $\Pi(\mathbf{x})$ zuweisen:

$$\Pi(\mathbf{x}) = \frac{\delta L}{\delta \dot{\varphi}(\mathbf{x})} = \dot{\varphi}(\mathbf{x}) . \quad (4-3)$$

¹⁴Integriert wird hier immer über den \mathbb{R}^3 .

Dann ist

$$\begin{aligned} H &= \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})\dot{\varphi}(\mathbf{x}) - L \\ &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})\Pi(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}') . \end{aligned} \quad (4-4)$$

der Hamiltonoperator des Feldes. Bei der Quantisierung berücksichtigen wir folgende Kommutatorrelationen:

$$[\varphi(\mathbf{x}), \varphi(\mathbf{x}')] = [\Pi(\mathbf{x}), \Pi(\mathbf{x}')] = 0 , \quad (4-5)$$

$$[\varphi(\mathbf{x}), \Pi(\mathbf{x}')] = i\hbar\delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{x}') . \quad (4-6)$$

4.2 Übergang in Normal-Moden

Wir betrachten die Fouriertransformierten der Koordinaten und definieren:

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} \varphi(\mathbf{x})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} , \quad (4-7)$$

$$\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} . \quad (4-8)$$

Die inverse Transformation hat die Form

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\varphi}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} . \quad (4-9)$$

Da $\varphi(\mathbf{x}), \Pi(\mathbf{x})$ hermitesch sind, folgt durch Adjunktion von (4-7) bzw. (4-8) für die Adjungierten von $\tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \tilde{\Pi}(\mathbf{k})$:

$$\tilde{\varphi}^+(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} \varphi(\mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} , \quad (4-10)$$

$$\tilde{\Pi}^+(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} , \quad (4-11)$$

man erkennt also

$$\tilde{\varphi}^+(\mathbf{k}) = \tilde{\varphi}(-\mathbf{k}) , \quad \tilde{\Pi}^+(\mathbf{k}) = \tilde{\Pi}(-\mathbf{k}) . \quad (4-12)$$

Unter Verwendung der Kommutatoren (4-5) und (4-6) findet man die neuen Vertauschungsrelationen

$$[\tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \tilde{\varphi}(\mathbf{k}')] = [\tilde{\Pi}(\mathbf{k}), \tilde{\Pi}(\mathbf{k}')] = 0 , \quad (4-13)$$

$$[\tilde{\varphi}(\mathbf{k}), \tilde{\Pi}(\mathbf{k}')] = i\hbar(2\pi)^3\delta^3(\mathbf{k} + \mathbf{k}') . \quad (4-14)$$

Zuletzt transformieren wir auch den Wechselwirkungsterm:

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{x} K(\mathbf{x})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} . \quad (4-15)$$

Mit $K(\mathbf{x}) = K(-\mathbf{x}) = K^*(\mathbf{x})$ (die Wechselwirkung ist symmetrisch und reell) folgt direkt

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega^2(-\mathbf{k}) = \omega^2(\mathbf{k})^* . \quad (4-16)$$

Nun wurden genug Informationen gesammelt, um den Hamiltonoperator (4-4) umzuschreiben:

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \Pi(\mathbf{x})\Pi(\mathbf{x}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{x} \int d^3\mathbf{x}' K(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\varphi(\mathbf{x})\varphi(\mathbf{x}') \\
&= \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[\tilde{\Pi}(-\mathbf{k})\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k}) \tilde{\varphi}(-\mathbf{k})\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) \right] \\
&= \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left[\tilde{\Pi}^+(\mathbf{k})\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) + \omega^2(\mathbf{k}) \tilde{\varphi}^+(\mathbf{k})\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) \right] .
\end{aligned} \tag{4-17}$$

Wir nehmen im Folgenden an, dass ω reell und positiv ist¹⁵.

4.3 Leiteroperatoren

Jetzt definieren wir Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren:

$$\begin{aligned}
a^+(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left[\sqrt{\omega(\mathbf{k})}\tilde{\varphi}(-\mathbf{k}) - \frac{i}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}}\tilde{\Pi}(-\mathbf{k}) \right] , \\
a(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar}} \left[\sqrt{\omega(\mathbf{k})}\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) + \frac{i}{\sqrt{\omega(\mathbf{k})}}\tilde{\Pi}(\mathbf{k}) \right] .
\end{aligned} \tag{4-18}$$

Diese erfüllen die Vertauschungsrelationen

$$[a(\mathbf{k}), a(\mathbf{k}')] = [a^+(\mathbf{k}), a^+(\mathbf{k}')] = 0 , \tag{4-19}$$

$$[a(\mathbf{k}), a^+(\mathbf{k}')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \tag{4-20}$$

und ermöglichen eine elegantere Darstellung des Hamiltonoperators.

Darstellung des Hamiltonoperators durch Leiteroperatoren Man kann den Hamiltonoperator durch Leiteroperatoren ausdrücken und mithilfe der Kommutatorrelation umschreiben:

$$H = \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega(\mathbf{k}) [a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) + a(\mathbf{k})a^+(\mathbf{k})] \tag{4-21}$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega(\mathbf{k}) [a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) + a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) + (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{0})] \tag{4-22}$$

$$= \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega(\mathbf{k}) a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{k} \hbar\omega(\mathbf{k}) \delta^3(\mathbf{0}) \tag{4-23}$$

Der zweite Summand ist ein (unendlich großer) Skalar, der mit dem Einheitsoperator multipliziert wird und die Grundzustandsenergie¹⁶ des Systems darstellt. Mit einem Korrektursummanden $-\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{k} \hbar\omega(\mathbf{k}) \delta^3(\mathbf{0})$ kann man die Grundzustandsenergie zu Null setzen und erhält dann schließlich

$$H = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hbar\omega(\mathbf{k}) a^+(\mathbf{k})a(\mathbf{k}) . \tag{4-24}$$

¹⁵Man beachte, dass ω die Quadratwurzel der Fouriertransformierten von K ist. Ist K reell und gerade (Symmetrie der Wechselwirkung), so ist die Fouriertransformierte von K ebenfalls reell und gerade.

¹⁶Nämlich $\hbar\omega(\mathbf{k})/2$ für jeden möglichen Wellenvektor \mathbf{k} – also die charakteristische Grundzustandsenergie $\hbar\omega/2$, die vom harmonischen Oszillator bekannt ist.

Darstellung der ursprünglichen Feldvariablen durch Leiteroperatoren Zuletzt wollen wir die ursprünglichen Feldvariablen durch die neuen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren darstellen. Dazu betrachtet man

$$\begin{aligned} a(\mathbf{k}) + a^+(-\mathbf{k}) &= \sqrt{\frac{2\omega(\mathbf{k})}{\hbar}} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) , \\ \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}} [a(\mathbf{k}) + a^+(-\mathbf{k})] \end{aligned} \quad (4-25)$$

und setzt dies in den Zusammenhang zwischen $\tilde{\varphi}$ und φ ein:

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left(\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}} [a(\mathbf{k}) + a^+(-\mathbf{k})] \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} . \quad (4-26)$$

An der Summe kann man das Integral jetzt auftrennen und im zweiten Summanden die Substitution $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ durchführen. Man erhält dann (und bei analogem Vorgehen für $\Pi(\mathbf{x})$):

$$\varphi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\mathbf{k})}} [a(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + a^+(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}] , \quad (4-27)$$

$$\Pi(\mathbf{x}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sqrt{\frac{\hbar\omega(\mathbf{k})}{2}} [-ia(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}} + ia^+(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}}] . \quad (4-28)$$

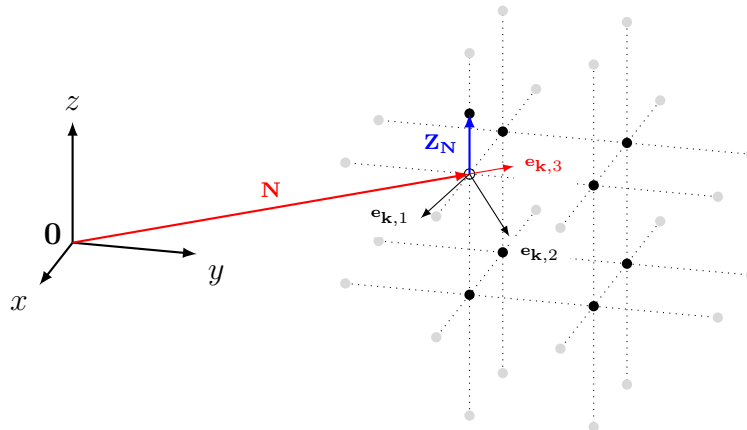
Diese Darstellung von $\varphi(\mathbf{x})$ benötigen wir später beim Aufstellen des Polaron-Hamiltonoperators.

4.4 Hamiltonoperator für die Phononen

Diskretes Gitter Die die Auslenkung der Gitteratome an der Position \mathbf{N} repräsentierenden Koordinaten $\mathbf{Z}_\mathbf{N}$ können durch eine Fourierreihe dargestellt werden:

$$\frac{q_{\mathbf{k},a}}{\sqrt{V}} = \sum_{\mathbf{N}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{N}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},a}^* \cdot \mathbf{Z}_\mathbf{N} , \quad (4-29)$$

$$\mathbf{Z}_\mathbf{N} = V \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k},a} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{N}} \frac{q_{\mathbf{k},a}}{\sqrt{V}} . \quad (4-30)$$



Dabei läuft die Integration über

$$K = \{ \mathbf{k} \mid -\pi \leq \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i \leq \pi, i \in \{1, 2, 3\} \} , \quad (4-31)$$

die \mathbf{a}_i sind die Gittervektoren und V bezeichnet das Volumen der Einheitszelle. Die $\mathbf{e}_{\mathbf{k},a}$ mit $a \in \{1, 2, 3\}$ bilden einen orthogonalen Satz von Einheitsvektoren, die die Richtung der zu einem Wellenvektor \mathbf{k} gehörigen Normalmoden angeben – einer dieser Vektoren zeigt in Richtung von \mathbf{k} , in der Abbildung ist das $\mathbf{e}_{\mathbf{k},3}$.

Übergang zum Kontinuum Nun wollen wir uns überlegen, was beim Übergang vom diskreten Gitter zu einem Kontinuum geschieht. Der Übergang bedeutet, dass die Gitterkonstanten \mathbf{a}_i infinitesimal klein werden:

$$|\mathbf{a}_i| \equiv a_i \rightarrow 0 . \quad (4-32)$$

Für das diskrete Gitter gibt es eine Periodizität im k -Raum, die mit der Maximalfrequenz auf dem Gitter zusammenhängt, bei der benachbarte Atome in Gegenphase schwingen. Mit sinkenden a_i wird diese Maximalfrequenz immer größer, im Grenzwert wird sie unendlich. Im Kontinuumsimes wird der Integrationsbereich K also zum gesamten \mathbb{R}^3 :

$$K \rightarrow \mathbb{R}^3 . \quad (4-33)$$

Das Volumen V der Einheitszelle wird infinitesimal und wir erhalten den Übergang

$$V \sum_{\mathbf{N}} \rightarrow \int d^3 \mathbf{x} . \quad (4-34)$$

Da wir einen Übergang des diskreten Gitters zu einem kontinuierlichen Feld erhalten, wollen wir die hiesige Darstellung mit der aus dem Abschnitt zur Feldquantisierung vergleichen.

Vergleich mit den Ergebnissen der Feldquantisierung Wir betrachten die Summe der kinetischen Energien der einzelnen Gitteratome,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{N}} M \dot{\mathbf{Z}}_{\mathbf{N}} \dot{\mathbf{Z}}_{\mathbf{N}} , \quad (4-35)$$

wobei wir deren Masse mit M bezeichnen. Ein Vergleich mit (4-1) führt in der gegebenen Formulierung auf den Übergang

$$\sqrt{\frac{M}{V}} \mathbf{Z}_{\mathbf{N}} \rightarrow \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{x}) . \quad (4-36)$$

Statt des Skalarfeldes $\varphi(\mathbf{x})$ aus Abschnitt 4 verwenden wir hier ein Vektorfeld $\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{x})$, da wir jetzt Auslenkungen in alle drei Raumrichtungen betrachten.

Darstellung durch Leiteroperatoren Jetzt kann man wieder auf Leiteroperatoren zurückgreifen. Diese notieren wir als $a(\mathbf{k}, a)$ bzw. $a^+(\mathbf{k}, a)$ und indizieren dabei mit $a \in \{1, 2, 3\}$ die möglichen Polarisierungen der Wellen. Durch Vergleich mit (4-27) findet man

$$\mathbf{Z}_{\mathbf{N}} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \sqrt{\frac{\hbar V}{2M\omega(\mathbf{k}, a)}} \left[a(\mathbf{k}, a) e^{i\mathbf{k}\mathbf{N}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},a} + a^+(\mathbf{k}, a) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{N}} \mathbf{e}_{\mathbf{k},a}^* \right] , \quad (4-37)$$

dabei gilt

$$[a(\mathbf{k}, a), a(\mathbf{k}', a')] = (2\pi)^3 \delta^3(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta_{aa'} . \quad (4-38)$$

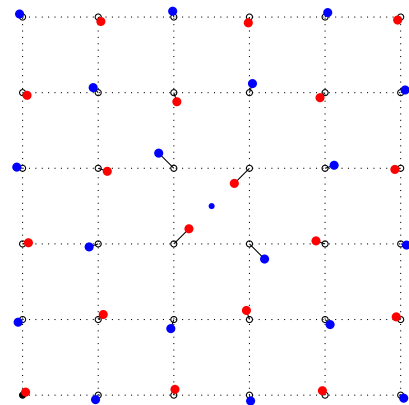
Zum Hamiltonoperator gelangt man durch Diskretisierung (dabei beachte man (4-33)) von (4-24):

$$H_{\text{osc}} = \int_K \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \sum_a \hbar\omega(\mathbf{k}, a) a^+(\mathbf{k}, a) a(\mathbf{k}, a) . \quad (4-39)$$

5 Das Polaron-Problem

5.1 Das Polaron

Wir betrachten nun einen Ionenkristall, in Form eines kubischen Gitters mit abwechselnd positiv und negativ geladenen Ionen auf den Gitterplätzen; eine einzelne Einheitszelle enthält dabei stets zwei entgegengesetzt geladene Ionen. Bewegt sich ein freies Elektron durch den Kristall, so kommt es aufgrund der negativen Ladung des Elektrons zu einer Wechselwirkung mit dem Ionengitter. Diese bedeutet insbesondere zwei Effekte: Einerseits kommt es in jedem einzelnen Ion zu einer relativen Verschiebung der Ladungsschwerpunkte – hauptsächlich wird die Elektronenwolke um den Kern vom Elektron abgestoßen und verformt – es werden Dipole induziert. Auf der anderen Seite erfahren negativ geladene Ionen eine Abstoßung, positiv geladene eine Anziehung – die Gitterionen werden aus ihrer Ruhelage im Kristall ausgelenkt, wie es in der Abbildung schematisch dargestellt ist.



- negativ geladenes Ion
- positiv geladenes Ion
- Elektron

Wir können also *elektronische* und *ionische* Polarisierung unterscheiden. Durch die Auslenkung der Ionen kommt es zur Anregung von Gitterschwingungen, die ionische Polarisierung resultiert also in einer Kopplung der Elektronen an Phononen im Kristallgitter. Dies führt auf das Modell des *Polarons*, bei dem die Wechselwirkung eines einzelnen Elektrons mit dem Kristallgitter betrachtet wird. Wir geben hier die Definition aus [Fox12] an:

Das Elektron mit seiner lokalen Gitterstörung ist gleichbedeutend mit einer neuen Elementaranregung des Kristalls und wird als *Polaron* bezeichnet. Das Polaron kann als ein Elektron aufgefasst werden, welches von einer Wolke virtueller Phononen umgeben ist.

Da man das bewegliche Elektron als Verursacher einer zeitabhängigen äußeren Kraft auf die Ionenrümpfe und die zugehörige Elektronenhülle bzw. auf die Ionen als Ganzes betrachtet, ist es wichtig, zu diskutieren, in welchem Maße elektronische und ionische Polarisierung auf schnell wechselnde äußere Felder reagieren können.

Bei den geringen zeitlichen Änderungen, die durch das langsame Elektron verursacht werden, kann die Elektronenpolarisation nahezu instantan folgen, die elektronische Polarisierbarkeit nimmt ihren statischen Wert an. Die Ionen jedoch sind träger und können den Feldänderungen nicht mit voller Auslenkung folgen. Vergleicht man zwei Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten, so wird der Einfluss der elektronischen Polarisierung nahezu unverändert sein, während sich das Verhalten der Ionenpolarisation aufgrund der geringeren Resonanzfrequenz der Ionenschwingungen unterscheidet. Energieunterschiede für Elektronen verschiedener Geschwindigkeit kommen also durch die ionische, nicht aber durch die elektronische Polarisierung zustande [FPZ50].

Erstreckt sich die Ionenverschiebung durch das Elektron über Bereiche, die groß sind gegenüber einer einzelnen Einheitszelle des Kristalls, können wir die Eigenschaften des Gitters im Rahmen einer *Kontinuumsnäherung* betrachten. Das Gitter in der Umgebung des Elektrons wird dabei zu einem polarisierbaren Kontinuum. Man bezeichnet dieses Modell auch als *großes Polaron* – abzugrenzen vom *kleinen Polaron*, bei dem die Näherung nicht erfüllt ist [Fox12].

Zwischen elektrischer Erregung \mathbf{D} , elektrischer Feldstärke \mathbf{E} und Polarisation \mathbf{P} besteht im linearen, isotropen Medium der Zusammenhang

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_r(\omega) \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad \Rightarrow \quad \mathbf{P} = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r(\omega)}\right) \mathbf{D}, \quad (5-1)$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ε_0 und der frequenzabhängigen relativen Permittivität $\varepsilon_r(\omega)$. Im Fall des freien Elektrons im Ionenkristall ist das Elektron als einzige Überschussladung Quelle der elektrischen Erregung \mathbf{D} , während die Polarisation \mathbf{P} durch die Auslenkung der Ionen verursacht wird. Im Falle eines statischen äußeren Feldes tragen sowohl ionische als auch elektronische Polarisation zu \mathbf{P} bei, die zugehörige statische Permittivität bezeichnen wir mit $\varepsilon := \varepsilon_r(\omega = 0)$. Bei höheren Frequenzen, viel höher als die ionische, aber auch noch viel geringer als die elektronische Resonanzfrequenz, können die Ionen nicht mehr folgen, während die Elektronenpolarisation sich noch nahezu wie im statischen Fall verhält. Die Permittivität für diesen Fall bezeichnen wir mit ε_∞ .

Da wir isoliert den Beitrag der Ionenpolarisation betrachten wollen, subtrahieren wir von der statischen Polarisation \mathbf{P} die für hohe Frequenzen und erhalten

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \mathbf{D}. \quad (5-2)$$

Stellt man die Ladungsverschiebung bei ionischer und elektronischer Polarisation im linearen Fall als Auslenkung eines geladenen harmonischen Oszillators dar, so kann man für die Polarisation harmonische Schwingungsgleichungen aufstellen. Diesen wird durch die elektrische Erregung des Elektrons eine Inhomogenität hinzugefügt. Über diese Überlegung hat Fröhlich den nach ihm benannten Hamiltonoperator des Polarons aufgestellt [Frö54].

5.2 Näherungen im Polaron-Modell

Neben der Voraussetzung linearer, isotroper Medien und der Kontinuumsnäherung, können für die Beschreibung des Polarons weitere vereinfachende Annahmen gemacht werden [Roe92, Dev03]. Für die langsamen Elektronen können relativistische Effekte vernachlässigt werden, insbesondere muss kein Auftreten magnetischer Felder beachtet werden. Auch Effekte, die mit dem Spin der beteiligten Teilchen einhergehen, werden nicht beachtet.

Für das Elektron, das sich durch den Kristall bewegt, wird eine parabolische Dispersion angenommen; den Einfluss des (ungestörten) periodischen Gitterpotenzials berücksichtigen wir durch den Übergang von der Ruhemasse des Elektrons zu einer effektiven Masse M .

Für die Wechselwirkung mit dem Elektron beachten wir nur die optischen Phononen. Hier schwingen entgegengesetzt geladene Gitterionen in Gegenphase, was der

Bildung schwingender Dipole entspricht. Die optischen Phononen wiederum sollen geringe Wellenzahlen $K = |\mathbf{K}|$ haben, für die wir ihre Dispersionskurve als konstant annehmen können, d.h. wir setzen $\omega(K) = \omega$.

5.3 Der Hamiltonoperator

Durch die Auslenkung der Gitteratome verursachte Polarisierung Mit dem Gedanken, dass die Auslenkung der geladenen Gitteratome aus ihrer Ruhelage eine Polarisierung verursacht, die dieser Auslenkung proportional ist, wollen wir jetzt den Hamiltonoperator aufstellen.

Wir versehen deshalb, um eine Gleichung für die Polarisierung zu erhalten, (4–37) mit einem Proportionalitätsfaktor α' , in den wir auch den Term unter der Wurzel zunächst mit einbeziehen. So erhalten wir

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^3 [a(\mathbf{K}, a) e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}} \mathbf{e}_{\mathbf{K},a} + a^+(\mathbf{K}, a) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}} \mathbf{e}_{\mathbf{K},a}^*] . \quad (5-3)$$

Jetzt können wir die diese Polarisierung verursachende Polarisationsladungsdichte ρ bestimmen:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}) &= -\nabla \mathbf{P}(\mathbf{x}) \\ &= i\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \sum_{a=1}^3 [a(\mathbf{K}, a) e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}} \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{K},a} - a^+(\mathbf{K}, a) e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}} \mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{K},a}^*] . \end{aligned} \quad (5-4)$$

Die Skalarprodukte in der eckigen Klammer sind nur für die longitudinale Mode von Null verschieden, da ansonsten in guter Näherung¹⁷ $\mathbf{K} \perp \mathbf{e}_{\mathbf{K},a}$ gilt. Es genügt hier also die ausschließliche Betrachtung nur der longitudinalen Mode, wir schreiben

$$\rho(\mathbf{x}) = i\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} K [a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}}] . \quad (5-5)$$

Von dieser Ladungsdichte ausgehend, gelangt man über

$$\nabla^2(\Delta V_1) = -e\nabla \mathbf{P} = e\rho \quad (5-6)$$

an die potenzielle Energie eines Elektrons in dem durch die Gitterschwingungen erzeugten Polarisationsfeld:

$$\Delta V_1(\mathbf{x}) = -ie\alpha' \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} [a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}}] . \quad (5-7)$$

Diesen Wechselwirkungsterm schreibt man üblicherweise als¹⁸

$$\Delta V_1(\mathbf{x}) = i \left(2\sqrt{2\pi\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\hbar^5 \omega^3}{M} \right)^{\frac{1}{4}} \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{1}{K} [a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\mathbf{x}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{x}}] . \quad (5-8)$$

¹⁷Für bestimmte Kristallrichtungen gilt das sogar exakt – siehe auch [Kit06].

¹⁸Diese Wahl der Vorfaktoren führt dazu, dass der in α lineare Summand im Ausdruck für die Energie den Vorfaktor -1 erhält [Ros12].

Dabei kann man mit den zuvor beschriebenen Überlegungen zeigen, dass

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar\omega} \left(\frac{2M\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5-9)$$

Es handelt sich hierbei um die *Kopplungskonstante* des Polaron-Modells, eine Materialgröße, die ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung darstellt. Es ist beispielsweise $\alpha = 3,5$ für KCl und $\alpha = 0,068$ für GaAs [Dev03].

Vereinfachung der Notation Wir wollen ab jetzt $\hbar = M = \omega = 1$ setzen und die Integrale abkürzend schreiben als:

$$\sum_{\mathbf{K}} \equiv \int \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3}. \quad (5-10)$$

Hamiltonoperator des Polaron-Problems Mit \mathbf{X} und \mathbf{P} als Orts- und konjugierte Impulskoordinate des Elektrons und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $a_{\mathbf{K}}^+$ und $a_{\mathbf{K}}$ für ein Phonon der Wellenzahl \mathbf{K} können wir den Hamiltonoperator in der vereinfachten Notation nun hinschreiben

$$H = \frac{1}{2}\mathbf{P}^2 + \sum_{\mathbf{K}} a_{\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}} + i \left(2\sqrt{2\pi\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} \left[a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\mathbf{X}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{X}} \right]. \quad (5-11)$$

5.4 Vorbereitung auf das Variationsverfahren

5.4.1 Grundzustandsenergie

Wir kommen jetzt zu einer Überlegung zurück, mit der wir zu Beginn den Übergang vom quantenmechanischen zum euklidischen Pfadintegral motiviert hatten.

Die Zustandssumme ist gegeben durch

$$\text{Tr } e^{-\beta H} = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (5-12)$$

Für sehr niedrige Temperaturen, also $\beta \rightarrow \infty$, dominiert der Summand mit der niedrigsten Energie, der Grundzustandsenergie E_G . Es gilt also

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \text{Tr } e^{-\beta H} = \lim_{\beta \rightarrow \infty} e^{-\beta E_G}, \quad (5-13)$$

$$E_G = \lim_{\beta \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{\beta} \ln \{ \text{Tr } e^{-\beta H} \} \right]. \quad (5-14)$$

Um diese Energie zu berechnen, müssen wir zunächst die Zustandssumme berechnen – wir wollen das mithilfe der Pfadintegraldarstellung versuchen:

$$\text{Tr } e^{-\beta H} = \int e^{-S} \mathfrak{D}(\text{Pfad}). \quad (5-15)$$

Das Pfadintegral zu dem hier beschriebenen System wird über die Koordinate \mathbf{X} des Elektrons und die Koordinaten $q_{\mathbf{K}}$ aller Phononen laufen.

5.4.2 Formulierung des Pfadintegrals

Nun benötigen wir für die Pfadintegraldarstellung den Hamiltonoperator, ausgedrückt durch Koordinaten und Impulse. Wir haben aber bisher nur die Darstellung (5–11). Wie wir von den Leiteroperatoren zu den eigentlichen Koordinaten und Impulsen gelangen, hatten wir bei der Feldquantisierung angesprochen. Die beiden Zusammenhänge haben analog zu (4–18) die Form¹⁹

$$q_{\mathbf{K}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(a_{-\mathbf{K}}^+ + a_{\mathbf{K}}) , \quad (5-16)$$

$$p_{\mathbf{K}} = \frac{i}{\sqrt{2}}(a_{-\mathbf{K}}^+ - a_{\mathbf{K}}) . \quad (5-17)$$

Schreibt man den Wechselwirkungsterm H_{int} damit um, so erhält man eine Funktion in p :

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} &= i \left(2\sqrt{2}\pi\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} [a_{\mathbf{K}}^+ e^{-i\mathbf{K}\mathbf{X}} - a_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{X}}] \\ &= i \left(2\sqrt{2}\pi\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} [a_{-\mathbf{K}}^+ - a_{\mathbf{K}}] e^{i\mathbf{K}\mathbf{X}} \\ &= 2 \left(\sqrt{2}\pi\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} p_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{X}} . \end{aligned} \quad (5-18)$$

Für die Berechnung des Pfadintegrals hätten wir aber lieber eine q -Abhängigkeit, um auf die früheren Überlegungen zu ortsabhängigen Potenzialen zurückgreifen zu können. Diese Abhängigkeit von der Ortskoordinate erreicht man durch eine kanonische Transformation. Wir verwenden dazu

$$a'_{\mathbf{K}} = -ia_{\mathbf{K}} \quad \Leftrightarrow \quad a_{\mathbf{K}}^{+'} = ia_{\mathbf{K}}^+ \quad (5-19)$$

bzw.

$$ia'_{\mathbf{K}} = a_{\mathbf{K}} \quad \Leftrightarrow \quad -ia_{\mathbf{K}}^{+'} = a_{\mathbf{K}}^+ , \quad (5-20)$$

das ist äquivalent zu

$$q'_{\mathbf{K}} = p_{\mathbf{K}} , \quad p'_{\mathbf{K}} = -q_{\mathbf{K}} , \quad (5-21)$$

was H_{int} in die gewünschte Form bringt. Lässt man die Striche weg, ergibt sich

$$H_{\text{int}} = 2 \left(\sqrt{2}\pi\alpha \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{K} q_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\mathbf{X}} \equiv \sum_{\mathbf{K}} \gamma_{\mathbf{K}} q_{\mathbf{K}} . \quad (5-22)$$

Man beachte, dass $\gamma_{\mathbf{K}} = \gamma_{\mathbf{K}}[\mathbf{X}]$ ein Funktional der Elektron-Koordinate ist.

Es gilt hier nun $q_{-\mathbf{K}} = q_{\mathbf{K}}^*$ und $\gamma_{-\mathbf{K}} = \gamma_{\mathbf{K}}^*$, was wir im Folgenden ausnutzen, um H zu vereinfachen. Mit

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{K}}^+ a_{\mathbf{K}} + a_{-\mathbf{K}}^+ a_{-\mathbf{K}} &= -\frac{1}{2} [-2(q_{-\mathbf{K}} q_{\mathbf{K}} + p_{-\mathbf{K}} p_{\mathbf{K}}) + i([p_{-\mathbf{K}}, q_{\mathbf{K}}] + [p_{\mathbf{K}}, q_{-\mathbf{K}}])] \\ &= q_{-\mathbf{K}} q_{\mathbf{K}} + p_{-\mathbf{K}} p_{\mathbf{K}} - (2\pi)^3 \delta(\mathbf{0}) \end{aligned} \quad (5-23)$$

¹⁹Man beachte, dass wir hier $\hbar = \omega = M = 1$ verwenden.

und

$$q_{\mathbf{K}}\gamma_{\mathbf{K}} + q_{-\mathbf{K}}\gamma_{-\mathbf{K}} = 2[\Re(q_{\mathbf{K}})\Re(\gamma_{\mathbf{K}}) - \Im(q_{\mathbf{K}})\Im(\gamma_{\mathbf{K}})] \quad (5-24)$$

kann man den Hamiltonoperator schreiben als

$$\begin{aligned} H = & \frac{1}{2}\mathbf{P}^2 + \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{2} [\Re(q_{\mathbf{K}})^2 + \Re(p_{\mathbf{K}})^2 + \Im(q_{\mathbf{K}})^2 + \Im(p_{\mathbf{K}})^2] \\ & + \sum_{\mathbf{K}} [\Re(q_{\mathbf{K}})\Re(\gamma_{\mathbf{K}}) - \Im(q_{\mathbf{K}})\Im(\gamma_{\mathbf{K}})] - \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{2}(2\pi)^3\delta^3(\mathbf{0}) . \end{aligned} \quad (5-25)$$

Den unendlichen letzten Summanden lassen wir kurz beiseite. Die Pfadintegrale können jetzt in einem ersten Schritt bezüglich verschiedener \mathbf{K} separiert werden. Daraufhin kann man jedes Pfadintegral $\int \mathfrak{D}q_{\mathbf{K}}$ wiederum in ein doppeltes $\int \mathfrak{D}\Re(q_{\mathbf{K}}) \int \mathfrak{D}\Im(q_{\mathbf{K}})$ umformulieren. Der Integrand wird dabei entsprechend der Aufteilung in Summanden, die Real- bzw. Imaginärteile enthalten, in zwei Faktoren getrennt. So entstehen für jedes \mathbf{K} zwei Pfadintegrale, die jeweils die Form des Pfadintegrals des harmonischen Oszillators mit äußerer Quelle haben:

$$\begin{aligned} & \int \exp \left\{ - \int_0^\beta du \frac{1}{2} [\Re(q_{\mathbf{K}})^2 + \Re(p_{\mathbf{K}})^2] + \Re(q_{\mathbf{K}})\Re(\gamma_{\mathbf{K}}) \right\} \mathfrak{D}\Re(q_{\mathbf{K}}) \times \\ & \times \int \exp \left\{ - \int_0^\beta du \frac{1}{2} [\Im(q_{\mathbf{K}})^2 + \Im(p_{\mathbf{K}})^2] - \Im(q_{\mathbf{K}})\Im(\gamma_{\mathbf{K}}) \right\} \mathfrak{D}\Im(q_{\mathbf{K}}) . \end{aligned} \quad (5-26)$$

Lässt man den Vorfaktor beiseite, so erhält man aus (3-52) mit der Näherung

$$\frac{\cosh(\omega|\tau - \tau'| - \xi/2)}{\sinh(\xi/2)} \approx e^{-\omega|\tau - \tau'|} \quad (5-27)$$

für große β als Lösung den Ausdruck

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ \frac{1}{4} \int_0^\beta \int_0^\beta [\Re(\gamma_{\mathbf{K}}(s))\Re(\gamma_{\mathbf{K}}(t)) + \Im(\gamma_{\mathbf{K}}(s))\Im(\gamma_{\mathbf{K}}(t))] e^{-\omega|s-t|} dt ds \right\} \\ & = \exp \left\{ \frac{1}{4} \int_0^\beta \int_0^\beta \gamma_{\mathbf{K}}^*(s)\gamma_{\mathbf{K}}(t) e^{-\omega|s-t|} dt ds \right\} . \end{aligned} \quad (5-28)$$

Die Pfadintegrale bezüglich der Koordinaten \mathbf{K} können also gelöst werden, sodass nur ein Pfadintegral über die Elektron-Koordinate \mathbf{X} verbleibt. Dieses hat die Form $\int e^{-S} \mathfrak{D}\mathbf{X}$, mit

$$S = \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{\mathbf{X}}^2 du - \sqrt{2}\alpha\pi \int_0^\beta \int_0^\beta \int_{-\infty}^\infty \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{K}(\mathbf{X}(t)-\mathbf{X}(s))}}{K^2} e^{-|t-s|} dt ds . \quad (5-29)$$

Der Vorfaktor des Pfadintegrals und der unendliche Summand im Exponenten des Integranden, die wir gerade beide ignoriert hatten, heben sich für $\beta \rightarrow \infty$ weg, denn

$$\begin{aligned} & \exp \left\{ - \int_0^\beta du \left(- \sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{2}(2\pi)^3\delta^3(\mathbf{0}) \right) \right\} \prod_{\mathbf{K}} \left[\frac{1}{2\sinh(\beta/2)} \right] \\ & = \prod_{\mathbf{K}} \left[\frac{e^{\beta/2}}{2\sinh(\beta/2)} \right] \rightarrow 1 , \quad \beta \rightarrow \infty . \end{aligned} \quad (5-30)$$

Um das $d^3\mathbf{K}$ -Integral in (5–29) zu lösen, wechseln wir in Kugelkoordinaten und legen die x -Achse in Richtung von $\Xi \equiv \mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)$. Das Skalarprodukt $\mathbf{K} \cdot \Xi$ ist gleich $|\Xi|$ multipliziert mit der Länge der Projektion von \mathbf{K} auf Ξ – diese ist durch $K \sin(\vartheta) \cos(\varphi)$ gegeben. Wir können also schreiben

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{K} \frac{e^{i\mathbf{K}\Xi}}{K^2} \\
&= \int_0^\pi \int_0^\infty \sin(\vartheta) \int_0^{2\pi} e^{i\Xi K \sin(\vartheta) \cos(\varphi)} d\varphi dK d\vartheta \\
&= \int_0^\pi \int_0^\infty \sin(\vartheta) \int_0^\pi [e^{i\Xi K \sin(\vartheta) \cos(\varphi)} + e^{-i\Xi K \sin(\vartheta) \cos(\varphi)}] d\varphi dK d\vartheta \\
&= \int_0^\pi \int_0^\infty \sin(\vartheta) [2\pi J_0(\Xi K \sin(\vartheta))] dK d\vartheta \\
&= \frac{2\pi}{|\Xi|} \int_0^\pi \underbrace{\int_0^\infty J_0(K') dK'}_{=1} d\vartheta \\
&= \frac{2\pi^2}{|\Xi|} .
\end{aligned} \tag{5–31}$$

Dabei haben wir mit

$$J_n(z) = \frac{i^{-n}}{\pi} \int_0^\pi e^{iz \cos(\theta)} \cos(n\theta) d\theta \tag{5–32}$$

eine Integraldarstellung der Besselfunktion erster Gattung verwendet und ihre Normierung ausgenutzt [AS72]²⁰. Einsetzen in (5–29) liefert das endgültige Resultat für S :

$$S = \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{\mathbf{X}}^2 du - \frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} dt ds . \tag{5–33}$$

5.4.3 Diskussion der Wirkung

Wir wollen kurz überlegen, wie (5–33) zu interpretieren ist. Es ist dabei hilfreich, die Größe u als Zeit zu behandeln – eine Rechtfertigung findet dies in der bereits angesprochenen Korrespondenz zwischen euklidischer und quantenmechanischer Wirkung.

Der zweite Summand ist dann als *retardierte Potenzial* zu verstehen. Das Potenzial zur Zeit t hängt, gewichtet durch den Faktor $e^{-|t-s|}$, von der Vergangenheit des Teilchenpfades ab. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass die Gitterstörung Zeit benötigt, um sich im Kristall auszubreiten.

Es soll außerdem festgehalten werden, dass die Variablen der Phononen exakt integriert wurden, was einen wichtigen Grund für die guten Ergebnisse des Variationsverfahrens darstellt [Ros12].

Leider führt (5–33) nicht auf ein Pfadintegral, das sich exakt lösen lässt [Ros12]. Deshalb griff Feynman auf ein *Variationsverfahren* zurück, das über die Betrachtung einer einfacheren *Testwirkung* eine obere Schranke für die gesuchte Grundzustandsenergie liefert.

²⁰Formeln 9.1.21 und 11.4.17.

5.5 Variationsprinzip für das Pfadintegral

5.5.1 Variationsprinzip

Mit der freien Energie F kann die Zustandssumme geschrieben werden als

$$e^{-\beta F} = \int e^{-S[x(u)]} \mathfrak{D}x(u) . \quad (5-34)$$

Angenommen, wir kennen eine Wirkung S_0 , die eine einfachere Gestalt hat als S . Dann können wir mit

$$e^{-\beta F_0} \equiv \int e^{-S_0} \mathfrak{D}x(u) \quad (5-35)$$

auch schreiben

$$e^{-\beta F} = \frac{\int e^{-(S-S_0)} e^{-S_0} \mathfrak{D}x(u)}{\int e^{-S_0} \mathfrak{D}x(u)} e^{-\beta F_0} . \quad (5-36)$$

Der Bruch hat die Form eines Mittelwerts von $e^{-(S-S_0)}$ in der Verteilung $e^{-S_0[x(u)]}$. Die Verteilungsfunktion ist Funktional von $x(u)$, die Verteilung selbst erstreckt sich also über die Menge der Pfade – jedem möglichen Pfad wird ein Wert zugeordnet. Wir schreiben also

$$e^{-\beta F} = \langle e^{-(S-S_0)} \rangle_{S_0} e^{-\beta F_0} . \quad (5-37)$$

Der Erwartungswert auf der rechten Seite der Gleichung kann mithilfe der *Jensen-Peierls-Ungleichung* [Kle09]

$$\langle e^{-f} \rangle \geq e^{-\langle f \rangle} \quad (5-38)$$

in eine etwas einfachere Form gebracht werden. Die Gültigkeit der Ungleichung ist hier Folge der Konvexität der Exponentialfunktion. Nun erhält man den Ausdruck

$$\langle S - S_0 \rangle_{S_0} = \frac{\int (S - S_0) e^{-S_0} \mathfrak{D}x}{\int e^{-S_0} \mathfrak{D}x} , \quad (5-39)$$

der üblicherweise eine Vereinfachung gegenüber dem vorher auftretenden Term darstellt. Setzt man die Ungleichung (5-38) in (5-37) ein, erhält man durch Logarithmieren

$$\boxed{F \leq F_0 + \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0}} . \quad (5-40)$$

Über den Grenzwert $\beta \rightarrow \infty$ gelangt man dann zur gesuchten Abschätzung der Grundzustandsenergie:

$$\boxed{E_G \leq E_0 + \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \langle S - S_0 \rangle_{S_0}} . \quad (5-41)$$

5.5.2 Testwirkung

Feynman wählte eine Testwirkung, die einerseits die charakteristischen Eigenschaften der tatsächlichen Wirkung reproduziert – die Beschreibung eines Teilchens, das sich frei im Kristall bewegen kann und das unter dem Einfluss eines retardierten Potentials steht – und andererseits auf ein lösbares Pfadintegral führt. Diese Testwirkung hat die Form

$$S_0 = \frac{1}{2} \int_0^\beta \dot{\mathbf{X}}^2 dt + \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]^2 e^{-W|t-s|} dt ds . \quad (5-42)$$

C und W sind Variationsparameter, die am Ende der Rechnungen so gewählt werden sollen, dass die gefundene Energie minimal wird.

Neben den technischen Gesichtspunkten ist dieser Ansatz auch anhand eines intuitiven Konzepts zu verstehen. S_0 ist nämlich die Wirkung eines „Elektrons“ der Masse $m = 1$, das über eine Feder der Federkonstanten K an eine Masse M gekoppelt ist. Dabei gilt [Fey93]

$$W = \sqrt{\frac{K}{M}} , \quad C = \frac{MW^3}{4} . \quad (5-43)$$

Das System aus Elektron und Masse M ist frei beweglich, während das Elektron eine Kraft verspürt, die von dessen vorheriger Bewegung abhängt – dadurch besteht eine gewisse Analogie zum Elektron im Ionenkristall.

5.6 Anwendung des Variationsverfahrens

5.6.1 Umformulierung des Problems

Bei der Einführung des Variationsverfahrens haben wir erkannt, dass das gesetzte Ziel die Berechnung des Ausdrucks²¹

$$\begin{aligned} \langle S - S_0 \rangle &= \left\langle -\frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} dt ds \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]^2 e^{-W|t-s|} dt ds \right\rangle \end{aligned} \quad (5-44)$$

ist. Um zu einem Ergebnis zu gelangen, genügt es dabei, wenn die Größe

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}, t, s) &:= \langle e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))} \rangle \\ &= \frac{\int \exp \{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))\} \exp \{-S_0\} \mathfrak{D}\mathbf{X}}{\int \exp \{-S_0\} \mathfrak{D}\mathbf{X}} \end{aligned} \quad (5-45)$$

bekannt ist, mit der die beiden Summanden aus (5-44) folgendermaßen zusammenhängen:

Für den ersten Summanden erhält man

$$\begin{aligned} &\left\langle -\frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^\beta \int_0^\beta \frac{e^{-|t-s|}}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} dt ds \right\rangle \\ &= -\frac{\alpha}{\sqrt{8}} \int_0^\beta \int_0^\beta e^{-|t-s|} \left\langle \frac{1}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} \right\rangle dt ds \end{aligned} \quad (5-46)$$

²¹Den Index S_0 am Erwartungswert wird im Folgenden fortgelassen.

und

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{1}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|} \right\rangle &= \left\langle \underbrace{4\pi \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{e^{i\mathbf{K}(\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))}}{K^2}}_{\stackrel{(5-31)}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} 2\pi^2 \frac{1}{|\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|}} \right\rangle \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi \langle e^{i\mathbf{K}(\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))} \rangle}{K^2} \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} I(\mathbf{K}, t, s) . \tag{5-47}
\end{aligned}$$

Den zweiten Summanden kann man schreiben als

$$\begin{aligned}
&\left\langle \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta (\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s))^2 e^{-W|t-s|} dt ds \right\rangle \\
&= \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta e^{-W|t-s|} \langle [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]^2 \rangle dt ds \\
&= \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta e^{-W|t-s|} \{ -\nabla_{\mathbf{K}}^2 I(\mathbf{K}, t, s) |_{\mathbf{K}=0} \} dt ds . \tag{5-48}
\end{aligned}$$

Zusammengefasst gilt also

$$\begin{aligned}
\langle S - S_0 \rangle &= \int_0^\beta \int_0^\beta dt ds e^{-W|t-s|} \times \\
&\times \left[-\frac{\alpha}{\sqrt{8}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{K^2} I(\mathbf{K}, t, s) \right) - \frac{C}{2} \{ -\nabla_{\mathbf{K}}^2 I(\mathbf{K}, t, s) |_{\mathbf{K}=0} \} \right] . \tag{5-49}
\end{aligned}$$

Besonders zu beachten ist der Vorfaktor $e^{-W|t-s|}$, der die Beiträge zum Integral für große Unterschiede von s und t stark dämpft. Diese Beobachtung werden wir im Folgenden berücksichtigen, um geeignete vereinfachende Näherungen bei der Berechnung von $I(\mathbf{K}, t, s)$ zu machen.

5.6.2 Berechnung der Größe $I(\mathbf{K}, t, s)$

Dazu schreiben wir den Pfad \mathbf{X} als

$$\mathbf{X}(t) = \mathbf{X}(0) + \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a}_n \sin\left(\frac{n\pi t}{\beta}\right) . \tag{5-50}$$

Insbesondere erfüllen diese Pfade die Bedingung $\mathbf{X}(0) = \mathbf{X}(\beta)$ und eine Integration über $\mathbf{X}(0)$ sowie alle \mathbf{a}_n berücksichtigt alle möglichen Pfade. Vorfaktoren, die durch diese Transformation erzeugt werden, müssen nicht beachtet werden, da sie bei der Bildung des Erwartungswerts gekürzt werden können.

Für den Exponenten im Erwartungswert (5-45) erhalten wir damit

$$i\mathbf{K}(\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)) = \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a}_n \underbrace{i\mathbf{K} \left[\sin\left(\frac{n\pi t}{\beta}\right) - \sin\left(\frac{n\pi s}{\beta}\right) \right]}_{=: \mathbf{b}_n} \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \mathbf{a}_n \mathbf{b}_n . \tag{5-51}$$

Für die Koeffizienten verwenden wir im Folgenden auch die Schreibweise $a_n := |\mathbf{a}_n|$ bzw. $b_n := |\mathbf{b}_n|$.

Mit dieser Darstellung der Pfade können wir die Integrale im Ausdruck (5–42) für die Testwirkung S_0 ausrechnen. Den ersten Summanden aus (5–42) kann man schnell angeben, wenn man beim Produkt $\dot{\mathbf{X}} \cdot \dot{\mathbf{X}}$ die Orthogonalität der gegebenen Kosinusfunktionen bei verschiedenen Koeffizienten n über dem Integrationsintervall beachtet:

$$\int_0^\beta \frac{\dot{\mathbf{X}}^2}{2} dt = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2 \pi^2}{\beta^2} \int_0^\beta \cos^2 \left(\frac{n\pi t}{\beta} \right) dt = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 \frac{n^2 \pi^2}{\beta} . \quad (5-52)$$

Der zweite Summand bedarf etwas größeren Aufwandes. Zunächst setzen wir die Darstellung (5–50) ein:

$$\begin{aligned} & \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]^2 e^{-W|t-s|} dt ds \\ &= \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n \left\{ \sin \left(\frac{n\pi t}{\beta} \right) - \sin \left(\frac{n\pi s}{\beta} \right) \right\} \right]^2 e^{-W|t-s|} dt ds \\ &= \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta \left[\sum_{n=1}^{\infty} a_n 2 \cos \left(\frac{n\pi}{2\beta} [t+s] \right) \sin \left(\frac{n\pi}{2\beta} [t-s] \right) \right]^2 e^{-W|t-s|} dt ds . \end{aligned} \quad (5-53)$$

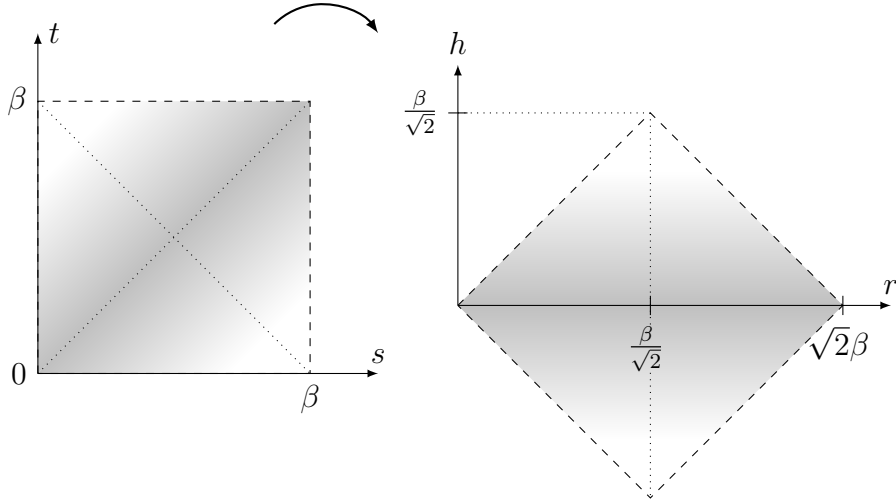
Multipliziert man das Quadrat der Summe im Integranden aus, so erhält man bis auf Vorfaktoren Summanden der Form

$$\begin{aligned} & \cos \left(\frac{n\pi}{2\beta} [t+s] \right) \sin \left(\frac{n\pi}{2\beta} [t-s] \right) \cos \left(\frac{m\pi}{2\beta} [t+s] \right) \sin \left(\frac{m\pi}{2\beta} [t-s] \right) \\ &= \frac{1}{2} \left[\cos \left([n-m] \frac{\pi}{2\beta} [t+s] \right) + \cos \left([n+m] \frac{\pi}{2\beta} [t+s] \right) \right] \times \\ & \quad \times \frac{1}{2} \left[\cos \left([n-m] \frac{\pi}{2\beta} [t-s] \right) + \cos \left([n+m] \frac{\pi}{2\beta} [t-s] \right) \right] \\ &\equiv \frac{1}{4} [\cos(-+) + \cos(++)] \cdot [\cos(--)+\cos(+-)] \\ &= \frac{1}{4} \{ \cos(-+) \cos(--)+\cos(++)\cos(--) \\ & \quad - \cos(-+) \cos(+-)-\cos(++)\cos(+-) \} . \end{aligned} \quad (5-54)$$

Aufgrund der Symmetrie des Integrals bezüglich $|t-s|$ führen wir nun eine Koordinatentransformation durch:

$$h = \frac{1}{\sqrt{2}}(t-s) , \quad (5-55)$$

$$r = \frac{1}{\sqrt{2}}(t+s) . \quad (5-56)$$



Außerdem führen wir folgende Abkürzungen ein:

$$\tilde{W} := \sqrt{2}W , \quad (5-57)$$

$$\hat{r} := \begin{cases} r & \text{falls } 0 \leq r \leq \frac{\beta}{\sqrt{2}} , \\ \sqrt{2}\beta - r & \text{falls } \frac{\beta}{\sqrt{2}} \leq r \leq \sqrt{2}\beta . \end{cases} \quad (5-58)$$

Jetzt kann man die zu einzelnen Summanden aus (5-54) gehörenden Integrale berechnen. Wir verwenden dabei die Symbole $\odot, \ominus \in \{+, -\}$ als Platzhalter für die Vorzeichen $+$ und $-$:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\sqrt{2}\beta} \int_{-\hat{r}}^{\hat{r}} \cos\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} r\right) \cos\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} h\right) e^{-\tilde{W}|h|} dh dr \\ &= \int_0^{\sqrt{2}\beta} \cos\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} r\right) 2 \int_0^{\hat{r}} \cos\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} h\right) e^{-\tilde{W}|h|} dh dr . \end{aligned} \quad (5-59)$$

Das dh -Integral kann man berechnen zu

$$\begin{aligned} & \int_0^{\hat{r}} \cos\left(\underbrace{[n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} h}_{=: \alpha_{\odot}}\right) e^{-\tilde{W}|h|} dh \\ &= \frac{e^{-\hat{r}\tilde{W}}}{\tilde{W}^2 + \alpha_{\odot}^2} \left[\tilde{W} e^{\hat{r}\tilde{W}} - \tilde{W} \cos\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} \hat{r}\right) + \alpha_{\odot} \sin\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} \hat{r}\right) \right] . \end{aligned} \quad (5-60)$$

Unter Berücksichtigung des Vorfaktors nimmt nur der erste Summand in der Klammer nicht exponentiell mit r ab, deshalb sollen die anderen beiden Summanden vernachlässigt werden. Es verbleibt der Ausdruck

$$\begin{aligned} & \frac{2\tilde{W}}{\tilde{W}^2 + \alpha_{\odot}^2} \int_0^{\sqrt{2}\beta} \cos\left([n \odot m] \frac{\pi}{\sqrt{2}\beta} \hat{r}\right) dr \\ &= \begin{cases} \frac{2\tilde{W}}{\tilde{W}^2 + \alpha_{\odot}^2} \sqrt{2}\beta & \text{falls } m = n \text{ und } \odot = - , \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \end{aligned} \quad (5-61)$$

Wenn man dies nun in die obige Summe aus Produkten von Kosinusfunktionen einsetzt, verbleibt der Vorfaktor

$$\begin{aligned}
& 2\tilde{W} \left[\frac{1}{\tilde{W}^2 + \alpha_-^2} - \frac{1}{\tilde{W}^2 + \alpha_+^2} \right] \sqrt{2}\beta \\
&= 2\tilde{W} \left[\frac{1}{\tilde{W}^2 + (n-m)^2\pi^2/2\beta^2} - \frac{1}{\tilde{W}^2 + (n+m)^2\pi^2/2\beta^2} \right] \sqrt{2}\beta \\
&= 2\tilde{W} \left[\frac{1}{\tilde{W}^2} \frac{\frac{2\pi^2}{\beta^2}(n+m)^2}{\tilde{W}^2 + \frac{2\pi^2}{\beta^2}(n+m)^2} \right] \sqrt{2}\beta .
\end{aligned} \tag{5-62}$$

Wegen $n = m$ schreiben wir $n + m \equiv 2k$. Aus den Summen $\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty}$ wird die Summe $\sum_{k=1}^{\infty}$. Dann wollen wir uns auch wieder an den Vorfaktor $C/2$ und die Koeffizienten \mathbf{a}_n erinnern, um das Gesamtergebnis aufzuschreiben:

$$\frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)]^2 e^{-W|t-s|} dt ds \approx \frac{C}{W} \sum_{k=1}^{\infty} a_k^2 \frac{\frac{\pi^2}{\beta} k^2}{W^2 + \frac{\pi^2}{\beta^2} k^2} . \tag{5-63}$$

Diese Näherung gilt für große β .

Jetzt haben wir beide Integrale aus (5-42) berechnet. Ihre Summe schreiben wir als

$$S_0 \approx (5-52) + (5-63) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^2 A_n , \tag{5-64}$$

mit

$$A_n = \frac{n^2\pi^2}{4\beta} \left(1 + \frac{4C/W}{W^2 + n^2\pi^2/\beta^2} \right) . \tag{5-65}$$

Damit hat die gesuchte Größe die Form

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \frac{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \exp \left\{ - \sum_{n=1}^{\infty} (A_n a_n^2 - \mathbf{a}_n \mathbf{b}_n) \right\} d^3 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{a}_2 d^3 \mathbf{a}_3 \cdots}{\int \int \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \exp \left\{ - \sum_{n=1}^{\infty} (A_n a_n^2) \right\} d^3 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{a}_2 d^3 \mathbf{a}_3 \cdots} . \tag{5-66}$$

Mit den Integralen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -(A_n a_n^2 - \mathbf{a}_n \mathbf{b}_n) \right\} d^3 \mathbf{a}_n = \left(\frac{\pi}{A_n} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ \frac{b_n^2}{4A_n} \right\} , \tag{5-67}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -A_n a_n^2 \right\} d^3 \mathbf{a}_n = \left(\frac{\pi}{A_n} \right)^{\frac{3}{2}} , \tag{5-68}$$

erhalten wir schließlich

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \prod_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ \frac{b_n^2}{4A_n} \right\} = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{b_n^2}{4A_n} \right\} . \tag{5-69}$$

Jetzt schreiben wir den Ausdruck wieder aus:

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \exp \left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-K^2 (\sin(n\pi t/\beta) - \sin(n\pi s/\beta))^2}{n^2\pi^2/\beta \left(1 + \frac{4C/W}{W^2 + n^2\pi^2/\beta^2} \right)} \right\} . \tag{5-70}$$

Nun kann die Summe für $\beta \rightarrow \infty$ in ein Integral übergehen. Dabei gilt

$$\frac{n\pi}{\beta} \rightarrow x, \quad \frac{\pi}{\beta} \rightarrow dx \quad (5-71)$$

und man erhält

$$\begin{aligned} I(\mathbf{K}, t, s) &= \exp \left\{ -\frac{K^2}{\pi} \int_0^\infty x^{-2} \frac{(\sin(tx) - \sin(sx))^2}{\left(1 + \frac{4C/W}{W^2+x^2}\right)} dx \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{K^2}{\pi} \int_0^\infty \frac{(\sin(tx) - \sin(sx))^2}{x^2} \frac{W^2+x^2}{V^2+x^2} dx \right\}, \end{aligned} \quad (5-72)$$

mit $V^2 := W^2 + 4\frac{C}{W}$.

Nun muss das Integral im Exponenten gelöst werden. Beim Ausmultiplizieren des quadrierten Faktors erhält man Summanden der Form

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{\sin(sx)}{x} \frac{\sin(tx)}{x} \frac{W^2+x^2}{V^2+x^2} dx \\ &= \int_0^\infty \frac{\sin(sx)}{x} \frac{\sin(tx)}{x} dx - \frac{4C}{W} \int_0^\infty \frac{\sin(sx)}{x} \frac{\sin(tx)}{x} \frac{1}{V^2+x^2} dx. \end{aligned} \quad (5-73)$$

Zuerst betrachten wir das zweite Integral:

$$\begin{aligned} &-\frac{4C}{W} \int_0^\infty \frac{\sin(sx)}{x} \frac{\sin(tx)}{x} \frac{1}{V^2+x^2} dx \\ &= -\frac{4C}{V^3W} \int_0^\infty \underbrace{\frac{\sin(sVx)}{x}}_{=:A(x)} \underbrace{\frac{\sin(tVx)}{x} \frac{1}{1+x^2}}_{=:B(x)} dx. \end{aligned} \quad (5-74)$$

Wir wollen es mithilfe der Parseval'schen Gleichung berechnen. Wegen der Symmetrie von $A(x)$ und $B(x)$ um $x = 0$ kann diese hier geschrieben werden als

$$\int_0^\infty dx A(x)B(x) = \int_0^\infty \frac{dk}{2\pi} \tilde{A}(k)\tilde{B}(k). \quad (5-75)$$

Mithilfe des Residuensatzes berechnet man die Fouriertransformierte der Lorentz-Kurve

$$\tilde{B}(k) = \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{-ikx}}{1+x^2} dx = \pi e^{-|k|}. \quad (5-76)$$

\tilde{A} findet man nach Wiedererkennen der inversen Fouriertransformierten der Rechteckfunktion mithilfe der Umkehrung des Faltungssatzes. Mit

$$\mathcal{F} \left[\frac{\sin(sVx)}{x} \right] = \pi \operatorname{rect} \left(\frac{k}{2sV} \right) \quad (5-77)$$

folgt nämlich

$$\begin{aligned} \tilde{A}(k) &= \mathcal{F} \left[\frac{\sin(sVx)}{x} \frac{\sin(tVx)}{x} \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \mathcal{F} \left[\frac{\sin(sVx)}{x} \right] * \mathcal{F} \left[\frac{\sin(sVx)}{x} \right] \right\} \\ &= \frac{\pi}{2} \left\{ \operatorname{rect} \left(\frac{k}{2sV} \right) * \operatorname{rect} \left(\frac{k}{2tV} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5-78)$$

Um im nachfolgenden Schritt einen besseren Überblick zu behalten, definieren wir

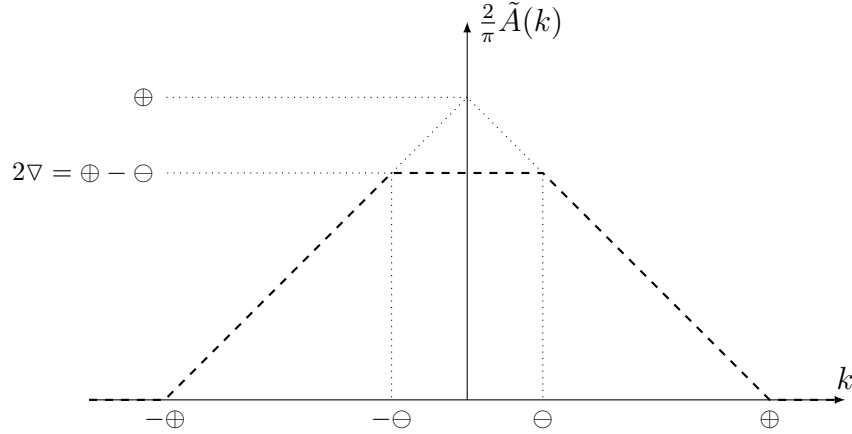
$$\oplus := V(s+t) , \quad (5-79)$$

$$\ominus := V|s-t| , \quad (5-80)$$

$$\Delta := V \max(s, t) , \quad (5-81)$$

$$\nabla := V \min(s, t) . \quad (5-82)$$

Man kann sich jetzt anhand (5-78) leicht überlegen, wie \tilde{A} aussehen muss:



Damit können wir unter Verwendung von (5-76) das Integral (5-75) nun so aufschreiben:

$$\begin{aligned} & \int_0^\ominus \frac{\pi}{2} 2\nabla \pi e^{-k} \frac{dk}{2\pi} + \int_\ominus^\oplus \frac{\pi}{2} [\oplus - k] \pi e^{-k} \frac{dk}{2\pi} \\ &= \frac{\pi}{2} \left\{ \nabla \int_0^\ominus e^{-k} dk + \frac{\oplus}{2} \int_\ominus^\oplus e^{-k} dk - \frac{1}{2} \int_\ominus^\oplus k e^{-k} dk \right\} . \end{aligned} \quad (5-83)$$

Diese Integrale können jetzt leicht berechnet werden. Berücksichtigung aller Summanden des quadratischen Terms in (5-72) liefert dann das Ergebnis

$$\frac{\pi}{2} \left\{ |t-s|V - 1 + \frac{1}{2}e^{-2tV} + \frac{1}{2}e^{-2sV} + e^{-|t-s|V} - e^{-(t+s)V} \right\} . \quad (5-84)$$

Jetzt fehlt noch der erste Summand aus (5-73). Wir greifen auf unsere Vorarbeit zurück und erkennen:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\sin(sx)}{x} \frac{\sin(tx)}{x} dx &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \frac{\sin(sx)}{x} \frac{\sin(tx)}{x} \cdot 1 dx \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty \tilde{A}(k) \cdot \delta(k) dk \\ &= \frac{1}{2} \tilde{A}(0) = \frac{\pi}{4} (\oplus - \ominus) . \end{aligned} \quad (5-85)$$

Auch hier berücksichtigen wir nun wieder alle Summanden des quadratischen Terms in (5-72) und addieren zum Ergebnis dann (5-84) unter Beachtung des Vorfaktors

$-4C/V^3W$ aus (5-74):

$$\begin{aligned} & \frac{\pi}{2} \left\{ |s-t| - \frac{4C}{V^3W} \left(|t-s|V - 1 + \frac{1}{2}e^{-2tV} + \frac{1}{2}e^{-2sV} + e^{-|t-s|V} - e^{-(t+s)V} \right) \right\} \\ &= \frac{\pi}{2} \left\{ \frac{W^2}{V^2} |t-s| + \frac{4C}{V^3W} \left(1 - e^{-|t-s|V} + e^{-(t+s)V} - \frac{1}{2}e^{-2tV} - \frac{1}{2}e^{-2sV} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (5-86)$$

Für große β können wir nun die letzten drei Summanden in der runden Klammer vernachlässigen und erhalten schließlich

$$I(\mathbf{K}, t, s) = \exp \left\{ -\frac{\mathbf{K}^2}{2} \left(\frac{W^2}{V^2} |t-s| + \frac{4C}{V^3W} [1 - e^{-|t-s|V}] \right) \right\}. \quad (5-87)$$

Insbesondere ist wegen $I(\mathbf{K} = \mathbf{0}, t, s) = 1$ die richtige Normierung sichergestellt [Fey55].

5.6.3 Berechnung der einzelnen Erwartungswerte

Jetzt können die einzelnen Erwartungswerte berechnet werden. Da $I(\mathbf{K}, t, s)$ offenbar bezüglich der Komponenten K_i von \mathbf{K} separiert, d.h. $I(\mathbf{K}, t, s) = \prod_{i=1}^3 I(K_i, t, s)$, fokussieren wir uns auf eine Komponente. Dann sehen wir, dass die doppelten Ableitungen in (5-48) von (5-87) nur den Ausdruck in den runden Klammern übriglassen:

$$\begin{aligned} -\partial_{K_i}^2 I(K_i, t, s)|_{K_i=0} &= -\partial_{K_i}^2 e^{-\frac{K_i^2}{2}(\dots)}|_{K_i=0} \\ &= (\dots) e^{-\frac{K_i^2}{2}(\dots)} (1 - (\dots) K_i^2)|_{K_i=0} = (\dots). \end{aligned} \quad (5-88)$$

Da das Integral in (5-48) wegen des Operators $\nabla_{\mathbf{K}}^2$ in eine Summe aus drei Integralen zerfällt, ein Summand für jeweils eine Komponente von \mathbf{K} , bleiben wir noch kurz bei einer Dimension und schreiben das Integral als

$$\begin{aligned} & \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta e^{-W|t-s|} \left(\frac{W^2}{V^2} |t-s| + \frac{4C}{V^3W} [1 - e^{-|t-s|V}] \right) dt ds \\ &= \frac{C}{2} \int_0^{\sqrt{2}\beta} \int_{-\hat{r}}^{\hat{r}} e^{-\sqrt{2}W|h|} \left(\frac{\sqrt{2}W^2}{V^2} |h| + \frac{4C}{V^3W} [1 - e^{-\sqrt{2}V|h|}] \right) dh dr \\ &= C \int_0^{\sqrt{2}\beta} \int_0^{\hat{r}} e^{-\sqrt{2}W|h|} \left(\frac{\sqrt{2}W^2}{V^2} |h| + \frac{4C}{V^3W} [1 - e^{-\sqrt{2}V|h|}] \right) dh dr \\ &= C \int_0^{\sqrt{2}\beta} \left[\frac{1}{\sqrt{2}V^2} \left(1 - e^{-\sqrt{2}W\hat{r}} (1 + \sqrt{2}W\hat{r}) \right) + \frac{\sqrt{8}C}{W^2V^3} \left(1 - e^{-\sqrt{2}W\hat{r}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{\sqrt{8}C}{WV^3} \frac{1}{W+V} (1 - e^{-\sqrt{2}(W+V)\hat{r}}) \right) \right] dr \\ &= C \int_0^{\sqrt{2}\beta} \left[\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}V^2} + \frac{\sqrt{8}C}{W^2V^3} - \frac{\sqrt{8}C}{WV^3} \frac{1}{W+V} \right\} + e^{-\sqrt{2}W\hat{r}} [\dots] \right] dr \\ &= C \int_0^{\sqrt{2}\beta} \left[\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}WV} \right\} + e^{-\sqrt{2}W\hat{r}} [\dots] \right] dr. \end{aligned} \quad (5-89)$$

Für $\beta \rightarrow \infty$ genügt es wieder, nur den von r unabhängigen Summanden im Integranden zu beachten:

$$(5-89) \approx C \frac{1}{\sqrt{2}WV} \sqrt{2}\beta = \frac{\beta C}{WV} . \quad (5-90)$$

Durch Multiplikation mit dem Faktor 3 kehren wir in drei Dimensionen zurück:

$$\left\langle \frac{C}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta |\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(s)|^2 e^{-W|t-s|} dt ds \right\rangle = \frac{3\beta C}{WV} , \quad (5-91)$$

für $\beta \rightarrow \infty$.

Jetzt zu (5-46). Der Integrand ist, wie man durch Blick auf (5-47) und (5-87) schnell erkennt, eine allein von $|t-s|$ abhängige Funktion $g(|t-s|)$. Deshalb können wir wieder die Transformation (5-55) bzw. (5-56) verwenden:

$$\begin{aligned} \int_0^\beta \int_0^\beta g(|t-s|) dt ds &= 4 \int_0^{\beta/\sqrt{2}} \left(\frac{\beta}{\sqrt{2}} - h \right) g(\sqrt{2}h) dh \\ &= 4 \int_0^\beta \left(\frac{\beta}{\sqrt{2}} - \frac{\tilde{h}}{\sqrt{2}} \right) g(\tilde{h}) \frac{d\tilde{h}}{\sqrt{2}} \\ &= 2 \int_0^\beta (\beta - \tilde{h}) g(\tilde{h}) d\tilde{h} , \end{aligned} \quad (5-92)$$

wobei noch $\tilde{h} := \sqrt{2}h$ substituiert wurde. Wir vernachlässigen $\tilde{h}g(\tilde{h})$ für große β – denn für große \tilde{h} wird $g(\tilde{h})$ sehr klein – und lösen das Integral bezüglich \mathbf{K} in Kugelkoordinaten als Gauß-Integral:

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^\infty \frac{d^3\mathbf{K}}{(2\pi)^3} 2\beta \frac{4\pi}{K^2} \int_0^\beta du \exp \left\{ - \left(\frac{K^2}{2} (\dots) + u \right) \right\} \\ &= \frac{4\pi}{(2\pi)^3} 2\beta \int_0^\beta du e^{-u} \int_{-\infty}^\infty d^3\mathbf{K} \frac{e^{-\frac{K^2}{2}(\dots)}}{K^2} \\ &= \frac{\beta}{\pi^2} \int_0^\beta du e^{-u} \int_0^\infty 4\pi e^{-\frac{K^2}{2}(\dots)} dK \\ &= \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{\pi}} \beta \int_0^\beta du \frac{e^{-u}}{\sqrt{(\dots)}} . \end{aligned} \quad (5-93)$$

5.6.4 Berechnung der Energie E_0

Für die Energie E_0 betrachten wir zunächst die zur Testwirkung S_0 gehörende freie Energie F_0 und bilden dann den Grenzwert $\beta \rightarrow \infty$, der F_0 in E_0 überführt. Durch Betrachtung der Ableitung von F_0 nach dem Parameter C , können wir das Problem auf ein bereits gelöstes zurückführen [Fey93]:

$$\begin{aligned} F'_0(C) &= \frac{1}{-\beta e^{-\beta F_0(C)}} \frac{d}{dC} e^{-\beta F_0(C)} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\frac{d}{dC} \int e^{-S_0(C)} \mathfrak{D}X}{\int e^{-S_0(C)} \mathfrak{D}X} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\int \frac{d}{dC} e^{-S_0(C)} \mathfrak{D}X}{\int e^{-S_0(C)} \mathfrak{D}X} &= -\frac{1}{\beta} \frac{\int -\left(\frac{d}{dC} S_0\right) e^{-S_0(C)} \mathfrak{D}X}{\int e^{-S_0(C)} \mathfrak{D}X} \\ &= -\frac{1}{\beta} \left\langle -\frac{d}{dC} S_0 \right\rangle . \end{aligned} \quad (5-94)$$

Wegen der Ableitung nach C bleibt von S_0 nach (5–42) nur der zweite Summand, sodass wir im Grenzwert $\beta \rightarrow \infty$ das bereits gewonnene Ergebnis (5–91) nach einer Division durch C verwenden können. Wir erhalten also

$$E'_0 = \lim_{\beta \rightarrow \infty} F'_0 = \frac{3}{WV} . \quad (5-95)$$

Durch Integration findet man dann E_0 :

$$E_0(C) = \int E'_0(C) dC = \frac{3}{W} \int \frac{1}{\sqrt{W^2 + \frac{4C}{W}}} dC = \frac{3}{2}V + \mathcal{C} , \quad (5-96)$$

wobei in (5–91) wieder $V^2 = W^2 + 4C/W$ eingesetzt werden musste. Über die Bestimmung der Integrationskonstanten,

$$E_0(0) = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \mathcal{C} = -\frac{3}{2}W , \quad (5-97)$$

findet man schließlich

$$\boxed{E_0(C) = \frac{3}{2}(V - W)} . \quad (5-98)$$

Zusammengefasst kann man jetzt mit $\frac{3}{2}(V - W) - \frac{3C}{VW} = \frac{3}{4V}(V - W)^2$ die aus der gewählten Testwirkung S_0 resultierende Abschätzung der Grundzustandsenergie angeben:

$$\boxed{E_G \leq \frac{3}{4V}(V - W)^2 - \frac{\alpha V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{\sqrt{W^2 u + \frac{V^2 - W^2}{V}} (1 - e^{-uV})} du} . \quad (5-99)$$

Das Integral mit Vorfaktor wollen wir im Folgenden mit A bezeichnen, d.h.

$$E_G \leq \frac{3}{4V}(V - W)^2 - A . \quad (5-100)$$

Um der tatsächlichen Grundzustandsenergie möglichst nahe zu kommen, muss nun bezüglich der Variationsparameter V und W minimiert werden.

5.7 Betrachtung verschiedener Näherungslösungen

Da das Integral in obiger Abschätzung der Energie nicht geschlossen lösbar ist, wollen wir Näherungslösungen finden. Wir werden hier die Näherungen aus [Fey55] nachvollziehen.

5.7.1 Fall großer α , $W = 0$

Für $W = 0$ reduziert sich das Integral auf

$$A = \frac{\alpha\sqrt{V}}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-u}}{\sqrt{1 - e^{-uV}}} du . \quad (5-101)$$

Über die Substitution $t := 1 - e^{-uV}$ gelangt man zu

$$A = \frac{\alpha\sqrt{V}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{V} \int_0^1 t^{-\frac{1}{2}}(1-t)^{\frac{1}{V}-1} dt = \frac{\alpha\sqrt{V}}{\sqrt{\pi}} \frac{B(\frac{1}{2}, \frac{1}{V})}{V} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi V}} B(\frac{1}{2}, \frac{1}{V}) , \quad (5-102)$$

mit der Euler'schen Betafunktion [AS72]²²

$$B(z, w) = \frac{\Gamma(z)\Gamma(w)}{\Gamma(z+w)} = \int_0^1 t^{z-1}(1-t)^{w-1} dt . \quad (5-103)$$

Untersucht man diese Funktion für verschiedene Kopplungsparameter α auf Minima, so beobachtet man einen Sprung in den zugehörigen Werten für V im Bereich von²³ $\alpha \approx 5,84$. Bei kleineren α liegt das Minimum bei $V = 0$, für größere α springt es unstetig auf positive Werte. Dies ist ein Nachteil der gewählten Näherung.

Man kann noch einen asymptotischen Ausdruck für große V angeben. Dazu stellen wir die Betafunktion unter Beachtung von $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ durch Gammafunktionen dar und schreiben diese in einem zweiten Schritt mithilfe der Verdoppelungsformel [AS72]²⁴,

$$\Gamma(2z) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} 2^{2z-\frac{1}{2}} \Gamma(z) \Gamma(z + \frac{1}{2}) , \quad (5-104)$$

um:

$$A = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi V}} B(\frac{1}{2}, \frac{1}{V}) = \frac{\alpha}{\sqrt{V}} \frac{\Gamma(\frac{1}{V})}{\Gamma(\frac{1}{2} + \frac{1}{V})} = \frac{\alpha}{\sqrt{V}} \frac{\Gamma(\frac{1}{V})\Gamma(\frac{1}{V})}{\Gamma(\frac{2}{V})} \frac{2^{\frac{2}{V}}}{2\sqrt{\pi}} . \quad (5-105)$$

Für kleine Argumente $x \ll 1$ gelten²⁵ die Näherungen $\Gamma(x) \approx x^{-1}$ und $2^x \approx 1 + x \ln(2)$. Damit können wir für große V die Näherung

$$A \approx \frac{\alpha}{\sqrt{V}} 2V \frac{\left(1 + \frac{2\ln(2)}{V}\right)}{2\sqrt{\pi}} = \alpha \sqrt{\frac{V}{\pi}} \left(1 + \frac{2\ln(2)}{V}\right) \quad (5-106)$$

angeben.

5.7.2 Fall kleiner α , $V = (1 + \varepsilon)W$

Für $\alpha = 0$ wird der minimale Wert von (5-99) für $V = W$ erreicht. Für kleine α setzen wir daher jetzt $V \approx W$ an – der durch die Ungleichheit entstehende positive Beitrag des ersten Summanden soll dann durch den negativen des zweiten

²²Formeln 6.2.1 und 6.2.2.

²³Der Wert wurde numerisch mit Wolfram Mathematica 9.0 berechnet.

²⁴Formel 6.1.18.

²⁵Erste Beziehung: Für positive $x \ll 1$ schreibt man $x\Gamma(x) = \Gamma(x+1) \Leftrightarrow 1/x = \Gamma(x)/\Gamma(x+1) \approx \Gamma(x)/\Gamma(1) = \Gamma(x)$. Die zweite Beziehung erhält man durch Taylorentwicklung um den Entwicklungspunkt $x_0 = 0$.

überkompensiert werden. Wir setzen $V = (1 + \varepsilon)W$ und entwickeln die Wurzel:

$$\begin{aligned}
& \frac{\alpha V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[W^2 u + \frac{V^2 - W^2}{V} (1 - e^{-Vu}) \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-u} du \\
&= \frac{\alpha V}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[W^2 u + W \frac{2\varepsilon + \varepsilon^2}{1 + \varepsilon} (1 - e^{-Vu}) \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-u} du \\
&\approx \frac{\alpha V}{W \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left[1 + \frac{2\varepsilon}{Wu} (1 - e^{-Vu}) \right]^{-\frac{1}{2}} u^{-\frac{1}{2}} e^{-u} du \\
&\approx \frac{\alpha V}{W \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{\varepsilon}{Wu} (1 - e^{-Vu}) \right) u^{-\frac{1}{2}} e^{-u} du \\
&= \frac{\alpha V}{W \sqrt{\pi}} \left(\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) - \varepsilon \frac{1}{W} \int_0^\infty (1 - e^{-Vu}) u^{-\frac{3}{2}} e^{-u} du \right) \\
&= \frac{\alpha V}{W} \left(1 - \varepsilon \frac{1}{\sqrt{\pi} W} \int_0^\infty (1 - e^{-Vu}) u^{-\frac{3}{2}} e^{-u} du \right). \tag{5-107}
\end{aligned}$$

Der Faktor hinter ε kann mithilfe einer Substitution als Vielfaches von $\Gamma(-\frac{1}{2}) = -2\sqrt{\pi}$ identifiziert werden:

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\sqrt{\pi} W} \left[\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) - \sqrt{1+W} \int_0^\infty t^{-\frac{3}{2}} e^{-t} dt \right] \\
&= \frac{1}{\sqrt{\pi} W} \left[\Gamma\left(-\frac{1}{2}\right) \left\{ 1 - \sqrt{1+W} \right\} \right] \\
&= \frac{2}{W} \left\{ \sqrt{1+W} - 1 \right\} =: P. \tag{5-108}
\end{aligned}$$

Für die Energieabschätzung können wir jetzt

$$\begin{aligned}
E &= \frac{3}{4} \frac{\varepsilon^2 W}{1 + \varepsilon} - \alpha(1 + \varepsilon) [1 - \varepsilon P] \\
&= \frac{3}{4} \frac{\varepsilon^2 W}{1 + \varepsilon} - \alpha \varepsilon^2 P - \alpha - \alpha \varepsilon(1 - P) \\
&\approx \frac{3}{4} \varepsilon^2 W - \alpha - \alpha \varepsilon(1 - P) \tag{5-109}
\end{aligned}$$

schreiben. Setzt man die Ableitung nach ε zu Null, so erhält man

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{W} (1 - P), \tag{5-110}$$

womit man nach Einsetzen in E zu

$$E = -\alpha - \alpha^2 \frac{1}{3} \frac{(1 - P)^2}{W} \tag{5-111}$$

gelangt. Für minimale Energien ist nun noch der Faktor $\frac{(1-P)^2}{W}$ zu maximieren, was zu

$$W = 3, \quad \frac{(1 - P)^2}{W} = \frac{1}{27} \tag{5-112}$$

führt. Damit sind wir bei der gesuchten Näherung angelangt:

$$\boxed{E = -\alpha - \frac{1}{81} \alpha^2 \approx -\alpha - 1,23(\alpha/10)^2}. \tag{5-113}$$

5.7.3 Fall großer α , $W \neq 0$

Wegen der beobachteten Diskontinuität des Energieausdrucks für $W = 0$, lassen wir diese Forderung nun fallen. Wir entwickeln die Wurzel und führen die Integration aus:

$$\begin{aligned}
A &= \alpha \sqrt{\frac{V}{\pi}} \int_0^\infty \left[\frac{W^2 u}{V} + 1 - \frac{W^2}{V^2} - e^{-Vu} + \frac{W^2}{V^2} e^{-Vu} \right]^{-\frac{1}{2}} e^{-u} du \\
&\approx \alpha \sqrt{\frac{V}{\pi}} \int_0^\infty \left(1 - \frac{W^2 u}{2V} + \frac{W^2}{2V^2} + \frac{1}{2} e^{-Vu} - \frac{W^2}{2V^2} e^{-Vu} \right) e^{-u} du \\
&= \alpha \sqrt{\frac{V}{\pi}} \left\{ 1 - \frac{W^2}{2V} + \frac{W^2}{2V^2} + \frac{1}{2(1+V)} - \frac{1}{2(1+V)} \frac{W^2}{2V^2} \right\}. \quad (5-114)
\end{aligned}$$

Es genügt hier die Berücksichtigung der ersten beiden und des dritten Summanden. Bei genauerem Hinsehen erkennt man den Summanden $1/[2(1+V)]$ als Glied der Reihenentwicklung von (5-102). Da der Fall $W = 0$ ohnehin hier enthalten ist, kann man das Ergebnis (5-102) bzw. den asymptotischen Ausdruck (5-106) hier auch komplett mitführen. Das entspricht der Berücksichtigung auch der höheren Ordnungen²⁶ nur für den angesprochenen Summanden. Mit der asymptotischen Form folgt dann

$$\boxed{E = \frac{3}{4V}(V-W)^2 - \alpha \sqrt{\frac{V}{\pi}} \left(1 + \frac{2 \ln(2)}{V} - \frac{W^2}{2V} \right)}. \quad (5-115)$$

Dieses Ergebnis für die Energien kann nun auf Minima überprüft werden. Wir beschränken uns auf die notwendige Bedingung und fordern das Verschwinden der Ableitungen von E nach W und V :

$$\partial_W E = \frac{3}{4} - \frac{3W^2}{4V^2} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} V^{-\frac{1}{2}} - \frac{W^2 \alpha}{4\sqrt{\pi}} V^{-\frac{3}{2}} + \frac{\alpha \ln(2)}{\sqrt{\pi}} V^{-\frac{3}{2}} \stackrel{!}{=} 0, \quad (5-116)$$

$$\partial_V E = -\frac{3}{2} + \frac{3W}{2} V^{-1} + \frac{W\alpha}{\sqrt{\pi}} V^{-\frac{1}{2}} \stackrel{!}{=} 0. \quad (5-117)$$

Wir multiplizieren (5-117) mit $W/4V$ und ersetzen damit den Summanden $\frac{-V^{-\frac{3}{2}} W^2 \alpha}{4\sqrt{\pi}}$ in (5-116). Multiplizieren der Gleichung mit $V^{\frac{3}{2}}$ führt dann auf

$$\frac{3}{4} V^{\frac{3}{2}} - \frac{3W^2}{8} V^{-\frac{1}{2}} - \frac{3W}{8} V^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} V + \frac{\alpha \ln(2)}{\sqrt{\pi}} = 0. \quad (5-118)$$

Wegen $V, \alpha \gg W$ lösen wir für eine erste Näherungslösung V_0 diese Gleichung zunächst nur unter Beachtung der beiden führenden Summanden:

$$\frac{3}{4} V_0^{\frac{3}{2}} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} V_0 = 0 \quad \Rightarrow \quad V_0 = \frac{4\alpha^2}{9\pi}. \quad (5-119)$$

²⁶Man kann sich auch überlegen, wie die Summanden n -ter Ordnung aussehen müssen und diese zur Probe dann mithilfe der Computeralgebra aufsummieren:

$$\frac{1}{n!} (-1)^n \frac{1}{2^n} \frac{(2n-1)!}{2^{n-1}(n-1)!} \frac{(-1)^n}{1+nV} \xrightarrow{\sum_{n=0}^\infty} \frac{1}{V} B\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{V}\right).$$

Was ergibt sich in diesem Fall für W ? Einsetzen von $V = V_0$ in (5–117) führt auf

$$W = \frac{1}{1 + \frac{4\alpha}{9\pi}} . \quad (5-120)$$

Insbesondere läuft W für $\alpha \rightarrow \infty$ schnell gegen 1. Dabei liegt die Abweichung von diesem Grenzwert schon bei $\alpha > 8$ unter 10 % und bei $\alpha > 26,5$ unter 1 %, weshalb wir im Weiteren die Näherung $W = 1$ verwenden wollen, wenn wir dem Ausdruck für V noch eine Korrektur hinzuzufügen.

Dafür erweitern wir unsere Näherung an (5–116) nun auf die vier führenden Summanden und erwarten dadurch eine kleine Korrektur δ zu V_0 , d.h. wir setzen $V = V_0 + \delta$ in die Gleichung

$$\frac{3}{4}V^{\frac{3}{2}} - \frac{3W}{8}V^{\frac{1}{2}} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}V + \frac{\alpha \ln(2)}{\sqrt{\pi}} = 0 . \quad (5-121)$$

ein, wobei wir $W = 1$ annehmen. Wir führen dabei Taylorentwicklungen der Potenzen von V in erster Ordnung durch²⁷:

$$\underbrace{\frac{3}{4}V_0^{\frac{3}{2}} - \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}V_0}_{(5-119)_0} + \delta \frac{9}{8}V_0^{\frac{1}{2}} - \delta \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}} - \frac{3}{8}V_0^{\frac{1}{2}} - \underbrace{\delta \frac{3}{16}V_0^{-\frac{1}{2}}}_{\propto \delta/\sqrt{V} \approx 0} + \frac{\alpha \ln(2)}{\sqrt{\pi}} = 0 . \quad (5-122)$$

Nun findet man schnell die Korrektur

$$\delta = 1 - 4 \ln(2) . \quad (5-123)$$

Die Minima liegen also bei

$$\boxed{V = \frac{4\alpha^2}{9\pi} + 1 - 4 \ln(2) , \quad W = 1} . \quad (5-124)$$

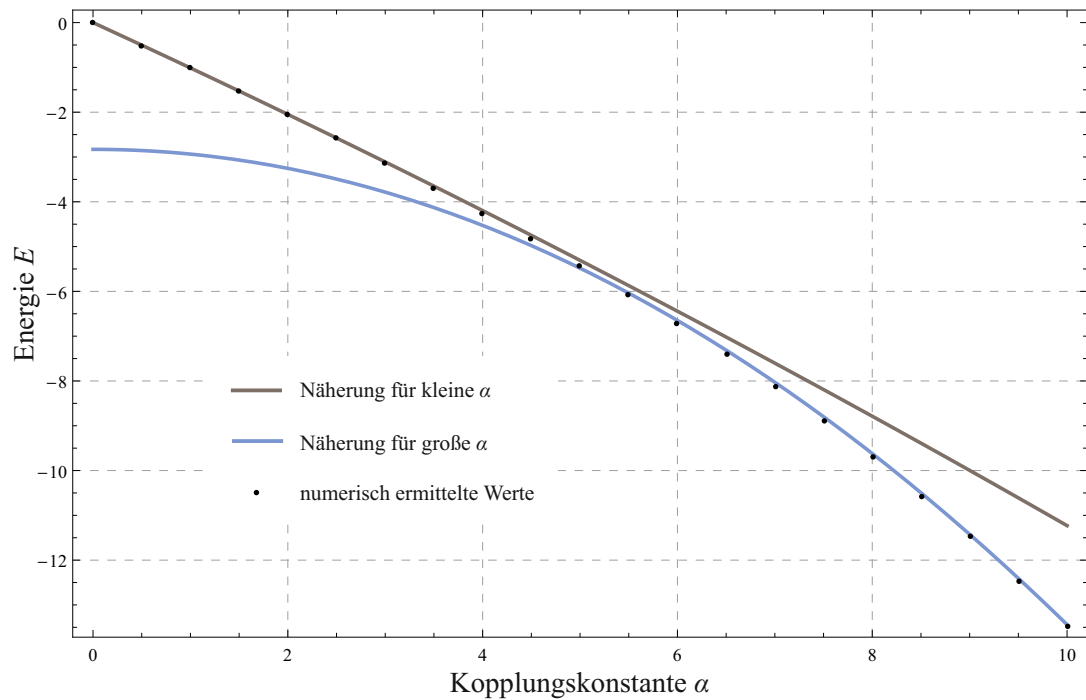
Das kann jetzt in (5–115) eingesetzt werden. Berücksichtigt man die Terme für nichtnegative Exponenten von α , so erhält man schließlich

$$\boxed{E = -\frac{1}{3\pi}\alpha^2 - 3 \ln(2) - \frac{3}{4} \approx -0,106\alpha^2 - 2,83} . \quad (5-125)$$

²⁷Also $V^n = V_0^n(1 + \frac{\delta}{V_0})^n \approx V_0^n + \delta n V_0^{n-1}$.

5.7.4 Diskussion der Näherung

Man kann die beiden Näherungen für die Grenzfälle großer und kleiner α nun graphisch darstellen und mit numerisch ermittelten Ergebnissen vergleichen:



Die Näherungen spiegeln den tatsächlichen Verlauf der Grundzustandsenergie in Abhängigkeit vom Kopplungsparameter korrekt wieder. Im Bereich von $\alpha = 5$ gehen die Kurven ineinander über. Für genauere Information über den Kurvenverlauf in diesem Bereich muss aber auf numerische Methoden zurückgegriffen werden [Fey55].

6 Zusammenfassung

In der Arbeit konnten die Berechnungen, die zu Feynmans Approximationen an die Grundzustandsenergie des Polarons führen, nachvollzogen werden. Damit wurde ein Beispiel für die Möglichkeit, Pfadintegrale vorteilhaft zur Beantwortung quantenmechanischer Fragestellungen einzusetzen, dargestellt. Verschiedene Möglichkeiten zur Formulierung von Pfadintegralen wurden beschrieben und der damit assoziierte, tiefgreifende Zusammenhang zwischen statistischer Physik und Quantentheorie angedeutet. Der für die Kontinuumsapproximation im Polaron-Modell benötigte Formalismus zur Beschreibung von Feldern wurde bereitgestellt und zur Formulierung der Problemstellung angewandt. Im Rahmen des besonderen Reizes, diese auf analytischem Wege angemessen behandeln zu können, wurden im Verlaufe der Rechnungen verschiedene grundlegende Techniken im Umgang mit Pfadintegralen demonstriert.

Literatur

- [AS72] M. Abramowitz and I. A. Stegun. Handbook of mathematical functions With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables. 1972.
- [Dev03] J. T. Devreese. Polarons. Wiley-VCH, 2003.
- [Fey48] R. P. Feynman. Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics. Rev. Mod. Phys., 20:367–387, Apr 1948.
- [Fey55] R. P. Feynman. Slow electrons in a polar crystal. Phys. Rev., 97:660–665, Feb 1955.
- [Fey93] R. P. Feynman. Statistical Mechanics: A Set of Lectures. Addison-Wesley, 1993.
- [FH65] R. P. Feynman and A.R. Hibbs. Quantum Mechanics and Path Integrals. McGraw-Hill, 1965.
- [Fox12] M. Fox. Optische Eigenschaften von Festkörpern. Oldenbourg, 2012.
- [FPZ50] H. Fröhlich, H. Pelzer, and S. Zienau. Properties of slow electrons in polar materials. Philosophical Magazine Series 7, 41(314):221–242, 1950.
- [Frö54] H. Fröhlich. Electrons in lattice fields. Advances in Physics, 3(11):325–361, 1954.
- [Kit06] Ch. Kittel. Einführung in die Festkörperphysik. Oldenbourg, 2006.
- [Kle09] H. Kleinert. Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics, Polymer Physics, and Financial Markets. World Scientific, 2009.
- [Mün10] G. Münster. Quantentheorie. de Gruyter, 2010.
- [Roe92] G. Roepstorff. Pfadintegrale in der Quantenphysik. Vieweg, 1992.
- [Ros12] R. Rosenfelder. Path Integrals in Quantum Physics. arXiv:1209.1315, 2012.
- [Sty08] D. F. Styer. Additions and Corrections to Feynman and Hibbs. 2008.

Die Abbildungen in dieser Arbeit wurden mit dem TikZ-package erstellt, für die graphische Darstellung der Energieabschätzungen und Berechnungen am Computer wurde Wolfram Mathematica 9.0 verwendet.