

# 氢链中的 Peierls 机理 (II)\*

## 电子关联对 Peierls 不稳定性的影响

傅 荣 堂

复旦大学物理系, 上海, 200433; 中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026

孙 鑫

复旦大学物理系, 上海, 200433; 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家实验室, 上海, 200083  
1991 年 3 月 9 日收到

本文用相关基函数理论研究电子关联对氢链中 Peierls 不稳定性的影响。结果发现, 电子关联使得氢链中的二聚化程度从  $0.37 \text{ au}$  减小为  $0.32 \text{ au}$ 。这说明电子关联只是减弱但不会完全破坏氢链中的 Peierls 不稳定性。本理论表明, 在电子相互作用下链状体系中的 Peierls 机理依然成立。

PACC: 7145G; 7145N

### 一、引 言

多体效应一直是物理学中的重要但又是复杂的课题。电子关联是多体效应, 在低维体系中, 它对晶格稳定性有着决定性的影响。近年来, 各国发展了多种理论来研究高分子中的电子关联课题, 如量子 Monte-Carlo<sup>[1]</sup>, 重整化群方法<sup>[2]</sup>, 价键图方法<sup>[3]</sup>, Gutzwiller 变分法<sup>[4]</sup>以及微扰理论<sup>[5]</sup>等。但是, 这些方法或者局限于只能用于少数原子, 或者局限于弱耦合, 难于研究强耦合下的长链。我们的工作是在相关基函数 (correlated-basis-functions, 缩写为 CBF) 理论上的, 它可避免上述局限性。CBF 理论最初是从研究量子液体中发展起来的<sup>[6]</sup>, 首先应用于研究强短程作用体系, 如  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$  和核物质, 结果令人满意<sup>[7]</sup>。后来, 此方法又用于研究长程作用的均匀电子液体<sup>[8]</sup>, 所得结果在整个金属密度范围内与公认的结果相符得很好。接着用此方法计算了金属氢的关联能<sup>[9]</sup>, 与标准的微扰论一致<sup>[10]</sup>。近年来, 孙鑫、吴家玮等人又将 CBF 理论用来研究长程相互作用的非均匀的金属表面系统, 建立一套与密度泛函方法完全独立的理论<sup>[11,12]</sup>, 得到表面能与实验相符。最近, 吴长勤、孙鑫又将 CBF 理论用于研究一维导电聚合物的基态, 得到一系列新结果, 澄清了电子关联与化学键交错这一异议纷纭的问题<sup>[13]</sup>。

文献 [17] 讨论了在无限长氢链中限制的 *Hartree-Fock* 解的稳定性问题, *ab initio*

\* 国家“863”高技术项目与高等学校博士学科是专项科研基金资助的课题。

计算结果表明,这一体系会出现明显的二聚化。作为工作的继续,考虑电子相关作用对无限长氢链的晶格畸变的影响是必要的,而且这方面的工作,就我们了解的情况而论,目前仅停留在 Unrestricted Hartree-Fock (UHF) 的水平上<sup>[4]</sup>。用 CBF 理论能够把电子相关作用考虑得更为仔细些。计算结果表明,电子相关作用减弱了晶格畸变的程度,二聚化程度有所减小。但是,依然发现金属氢链基态不稳定,Peierls 不稳定性依然在这一体系中有具体的表现。

## 二、相关基函数理论

CBF 理论在许多领域内处理多体问题取得了成功,其主要精神在于选取变分波函数时尽可能多地将关联效应反映进去。通常,波函数由两部分组成,一是单粒子轨道组成的 Slater 行列式,反映 Pauli 不相容原理带来的交换效应;二是关联因数,由相互作用决定,波函数写为

$$\Psi = FD[\varphi], \quad (1)$$

$$F = \exp \left[ \frac{1}{2!} \sum_{ij} u_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} u_{ijk} + \dots \right], \quad (2)$$

$D[\varphi]$  为单电子轨道的 Slater 行列式  $u_{ij}, u_{ijk}, \dots$  为二体,三体,  $\dots$  关联因数,因此波函数写为通常的 Jastrow-Feenberg 形式

$$\Psi = \exp \left[ \sum_{i < j} u_{ij} \right] \cdot D[\varphi]. \quad (3)$$

关联因数  $u_{ij}$  中包含了变分参量,由能量极小来决定。实际计算中,这种波函数以  $n$  粒子分布函数的形式出现。

$$\begin{aligned} P(1, 2, \dots, n) &= \frac{N! \int |\Psi|^2 dx_{n+1} \dots dx_N}{(N-n)! \int |\Psi|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N} \\ &= P(1)P(2) \dots P(n)g(1, 2, \dots, n), \end{aligned} \quad (4)$$

$P(1, 2, \dots, n)$  为  $n$  粒子分布函数,  $g(1, 2, \dots, n)$  为  $n$  粒子关联函数,所有这些函数的集合包含了波函数的全部信息。

在波函数中引入强度因数  $\lambda$ ,

$$\Psi(\lambda) = \exp \left[ \lambda \sum_{i < j} u_{ij} \right] \cdot D[\varphi]. \quad (5)$$

$\Psi(0)$  就是 Slater 行列式,  $\Psi(1)$  则为完全相互作用的变分波函数。这样,相应的  $n$  粒子分布函数也与  $\lambda$  有关。将  $P(1, 2, \dots, n)$  对  $\lambda$  微分,然后积分可得  $P(1|\lambda)$  和  $P(1, 2|\lambda)$  的积分方程,称为 C-W 方程<sup>[5]</sup>,

$$\begin{aligned} P(1|\lambda) &= P(1|0) \exp \left[ \int_0^\lambda d\lambda' \int d^2u_{12} P(12|\lambda') / P(1|\lambda') \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d^2 \int d^3u_{22} (P(123|\lambda') / P(1|\lambda') - P(23|\lambda')) \right], \end{aligned} \quad (6)$$

$$P(12|\lambda) = P(12|0) \exp \left\{ \lambda u_{12} + \int_0^\lambda d\lambda' \int d^3(u_{12} + u_{22}) P(123|\lambda') / P(12|\lambda') \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d3 \int d4 u_{34} [P(1234|\lambda') - P(12|\lambda')P(34|\lambda')]/P(12|\lambda') \}. \quad (7)$$

上述方程中含有三粒子、四粒子分布函数  $P(123)$ ,  $P(1234)$ , 而对于它们的积分方程又含有更高阶的分布函数, 这是一个方程链。由于三体、四体关联影响很小, 可对三粒子、四粒子分布函数作卷积近似<sup>[15]</sup>, 以单粒子和二粒子分布函数展开

$$\begin{aligned} g(123) &= 1 + h_{12} + h_{23} + h_{31} + h_{12}h_{23} + h_{23}h_{31} + h_{31}h_{12} + \int d4 P(4)h_{14}h_{24}h_{34}, \quad (8) \\ g(1234) &= 1 + \sum_{ij} h_{ij} + \sum_{ijk} h_{ij}h_{jk} + \sum_{ijkl} (h_{ij}h_{kl} + h_{ji}h_{il}h_{kl} + h_{ij}h_{jk}h_{kl}) \\ &\quad + \sum_{ijk} \int d5 P(5)h_{i5}h_{j5}h_{k5} + \int d5 P(5) \prod_{i=1}^4 h_{i5} \\ &\quad + \sum_{ijkl} h_{kl} \int d5 P(5)h_{i5}h_{j5}h_{k5} + \sum_{ijkl} \int d5 \\ &\quad \times \int d6 P(5)P(6)h_{i5}h_{j5}h_{k6}h_{l6}h_{56}. \quad (9) \end{aligned}$$

式中  $ijkl$  遍及 (1234), 但不允许两个或两个以上的指标重复。  $h = g - 1$ 。

将  $g(123)$ ,  $g(1234)$  的卷积展开代入 (6), (7) 式中, 便可得到  $P(1)$ ,  $g(12)$  的封闭方程<sup>[16]</sup>

$$P(1|\lambda) = P(1|0) \exp \left( \int_0^\lambda d\lambda' A(1|\lambda') \right), \quad (10)$$

$$g(12|\lambda) = g(12|0) \exp \left( \int_0^\lambda d\lambda' K(12|\lambda') \right), \quad (11)$$

式中

$$A(1) = A_1(1) + A_2(1) + A_3(1) + A_4(1) + A_5(1) + A_6(1), \quad (12)$$

$$A_1(1) = \int d2 u(12)P(2), \quad A_2(1) = \int d2 P(2)u(12)h(12),$$

$$A_3(1) = \int d2 P(2)\gamma_1(12), \quad A_4(1) = \int d2 P(2)h(12)A_2(2),$$

$$A_5(1) = \frac{1}{2} \int d2 P(2)h(12)\gamma_1(12), \quad A_6(1) = \int d2 P(2)h(12)A_5(2),$$

$$\gamma_1(12) = \int d3 P(3)h(13)u(23);$$

$$K(12) = \gamma(12) + (\delta(12) + \delta(21) + \zeta(12) + \xi(12))/g(12), \quad (13)$$

$$\gamma(12) = u(12) + \gamma_1(12) + \gamma_1(21) + \gamma_2(12), \quad \gamma_2(12) = \int d3 P(3)h(13)\gamma_1(23),$$

$$\delta(12) = \int d3 P(3)h(13)h(23), \quad \zeta(12) = \int d3 P(3)h(13)\delta(32),$$

$$\xi(12) = \int d3 P(3)h(13)h(23)A(3).$$

联合迭代方程 (10), (11) 的边界条件由 Hartree-Fock 解给出。原则上, 只要知道  $P(1|0)$ ,  $g(12|0)$  和  $u(12)$ , 便可求解出  $P(1|1)$  和  $g(12|1)$ 。

## 三、变分能量

在实空间,相互作用电子体系的 Hamiltonian 写为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right] + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} + \sum_{i=1}^N \sum_a \left[ -\frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} \right] + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (14)$$

变分能量

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle T \rangle + U = T_1 + T_2 + T_3 + T_4 + U, \quad (15)$$

式中  $\Psi$  为变分波函数, 还有

$$T_1 = E_{\text{HF}},$$

$$T_2 = \frac{\hbar^2}{8m} \int P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\nabla_1 u(\mathbf{r}_{12})]^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2,$$

$$T_3 = \frac{\hbar^2}{8m} \int P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) \cdot \nabla_1 u(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3,$$

$$T_4 = - \frac{\langle \Psi | \sum_i \sum_j [f_j(i) - \hat{K}_j(i)] | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle},$$

$$U = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

定义 Coulomb 算符

$$f_j(1)\varphi_i(1) = \left[ \int \varphi_j^*(2) \hat{g}_{12} \varphi_j(2) d\tau_2 \right] \varphi_i(1),$$

Exchange 算符

$$\hat{K}_j(1)\varphi_i(1) = \left[ \delta(m_{i_1}, m_{j_1}) \int \varphi_j^*(2) \hat{g}_{12} \varphi_i(2) d\tau_2 \right] \varphi_i(1).$$

波函数  $\{\phi_i\}$  为 Hartree-Fock 方程的解

$$\hat{F}_i(1)\varphi_i(1) = \epsilon_i \varphi_i(1), \quad (16)$$

式中

$$\hat{F}_i(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [f_j(1) - \hat{K}_j(1)],$$

$$\hat{h}(1) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + \sum_a \left[ -\frac{Z_a e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_a|} \right], \quad \hat{g}_{12} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}.$$

变分能量中,  $T_4$  的求解是比较难的问题, 因为  $K_{j(i)}$  是非定域的交换势。若把  $\sum_i \sum_j K_{j(i)}$  取为定域化近似  $\sum_i V(\mathbf{r}_i)$ , 不难发现

$$\frac{\langle \Psi | \sum_i V(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \int P(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (17)$$

那么

$$\frac{\langle \Psi | \sum_i V(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} - \frac{\langle D[\varphi] | \sum_i V(\mathbf{r}_i) | D[\varphi] \rangle}{\langle D[\varphi] | D[\varphi] \rangle} = \int (P(\mathbf{r}) - P_{\text{HF}}(\mathbf{r})) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

考虑电子相关后, 改变大的量往往是  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , 而  $P(\mathbf{r})$  的改变微乎其微(我们的计算表明, 这种改变为万分之几). 作为一种好的近似程度, 可以把  $T_4$  取为

$$\begin{aligned} T_4 &= - \frac{\langle D[\varphi] | \sum_i \sum_j [\hat{J}_i(i) - \hat{K}_i(i)] | D[\varphi] \rangle}{\langle D[\varphi] | D[\varphi] \rangle} \\ &= - \frac{1}{2} \int P_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (18)$$

利用卷积近似,  $T_3$  可以表述为

$$T_3 = T_{41} + T_{42} + T_{43}, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} T_{41} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 P(1)P(2)P(3)g(12)g(13)(\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}), \\ T_{42} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 P(1)P(2)P(3) [h(23)(h(12) \\ &\quad + g(12))](\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}), \\ T_{43} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 P(1)P(2)P(3) \int d4 P(4) \\ &\quad \cdot h(14)h(24)h(34)(\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{12}). \end{aligned}$$

只要知道  $P(1|0), g(12|0), P(1|1), g(12|1)$  之后, 变分能量原则上可以计算出来.

#### 四、无限长氢链的电子相关效应

文献 [17] 考虑了限制的 Hartree-Fock 解的稳定性问题, 不难确定单组态的 Hartree-Fock 状态波函数  $D[\varphi]$ , 从而确定解 C-W 方程的边界条件.

具体求解 C-W 方程时, 取了链平均近似, 这是由于考虑到计算机的内存及速度的原因, 同时, 电子相关作用主要来源于链附近的电子的贡献. 把链半径  $R_0$  取为参数, 计算中已设定为 1Bohr.

关联因数取为<sup>[16]</sup>

$$u(\mathbf{x}|R_0) = - \frac{\alpha_3}{\sqrt{x^2 + R_0^2}} (1 - \exp(-B \sqrt{x^2 + R_0^2})), \quad (20)$$

$B$  为变分参数, 变分能量  $E$  与  $B$  的关系见图 1,

$$\alpha_3 = \frac{2e^2}{\hbar\omega_p}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_b}{m}},$$

式中  $\omega_p$  为三维电子气的振荡频率,  $n_b$  为均匀电子气的密度.

电子之间的相互作用

$$V(x|R_0) = \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + R_0^2}}$$

1. 等距排列的无限长氢链 局部最优化,得到的平衡构型位置与限制的 Hartree-Fock (缩写为 RHF) 的结果几乎一样,依然为  $d_e = 2.10$  au, 对应的能量  $E_{\text{CBF}}(d_e) = -0.5324$  au, 电子相关能为  $-0.0277$  au, 约为总能量的 5%.

2. 有二聚化构型的无限长氢链 通过 CBF 理论,考虑有二聚化构型的无限长氢链,发现金属氢链基态是不稳定的,无限长氢链中会出现明显的二聚化(见图 2),二聚化数值  $u_0 = 0.32$  au, 与 Hartree-Fock 水平上的二聚化数值  $u_0 = 0.37$  au 相比,发现电子相关作用不仅对能量有较大的改善,而且减弱了晶格畸变,二聚化程度有所减小.

我们的理论表明,电子关联只是减弱但不会完全破坏氢链中的 Peierls 不稳定性. 因此,在电子相互作用下,链状体系中的 Peierls 机理依然成立.

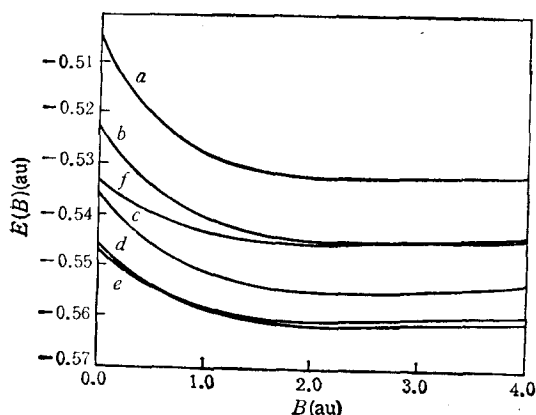


图1 CBF 变分能量  $E$  与变分参数  $B$  的关系  
曲线  $a$  为  $u = 0.0$  au; 曲线  $b$  为  $u = 0.1$  au;  
曲线  $c$  为  $u = 0.2$  au; 曲线  $d$  为  $u = 0.3$  au;  
曲线  $e$  为  $u = 0.4$  au; 曲线  $f$  为  $u = 0.5$  au

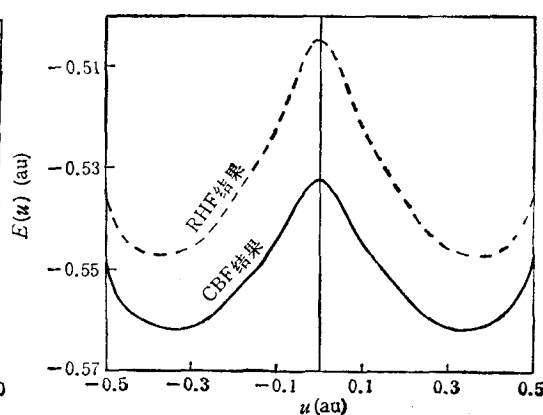


图2 变分能量  $E$  与二聚化  $u$  的关系  
 $a_0 = 2.1$  au

在工作过程中得到李列明、傅柔励、吴长勤、刘晶南等人的帮助,在此表示深切的谢意.

- [1] D. K. Campbell *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **52** (1984), 1717.
- [2] G. Hayden and E. Mele, *Phys. Rev.*, **B32** (1985), 6257.
- [3] Z. G. Soos and S. Ramasesha, *Phys. Rev.*, **B29** (1984), 5410.
- [4] D. Baeriswyl and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B31** (1985), 6633.
- [5] W. Wu and S. Kivelson, *Phys. Rev.*, **B33** (1986), 8546.
- [6] E. Feenberg, *Theory of Quantum Fluids*, Academic Press, New York., (1969).
- [7] C. W. Woo, *Physics of Liquids and Solid Helium*, Ch. 5, John-Wiley Interscience, (1976).
- [8] S. Chakravarty and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B13** (1976), 4815.
- [9] V. T. Rajan and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B18** (1978), 4048.
- [10] L. G. Caron, *Phys. Rev.*, **E9** (1974), 5025.
- [11] 孙鑫等, *物理学报*, **31**(1982), 1466; 1474.
- [12] X. Sun *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28** (1983), 5599.
- [13] Changqin Wu, Xin Sun and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (1987), 831.
- [14] M. Kertesz, J. Koller and A. Azman, *Phys. Rev.*, **B14** (1976), 76; *Phys. Rev.*, **B19** (1979), 2034.
- [15] F. Y. Wu and M. Chien, *J. Math. Phys.*, **11** (1970), 1912.

- [16] FENG Weiguo, Ph. D. Thesis of Fudan University, (1988).  
[17] 傅荣堂、孙鑫, 本刊本期.

## PEIERLS MECHANISM OF HYDROGEN CHAIN (II)

### THE DEPENDENCE OF THE PEIERLS INSTABILITY ON THE ELECTRON CORRELATION

FU RONG-TANG

*Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433;  
Laboratory of Structure Analysis,  
University of Science and Technology of China, Hefei, 230026*

SUN XIN

*Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433;  
National Laboratory of Infrared Physics,  
Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083*

(Received 9 March 1991)

#### ABSTRACT

We use the correlated basis functions method to explore the problem of the Peierls instability due to the electron correlation in hydrogen chain. Our theory shows that the bond alternation is reduced from 0.37 (au) to 0.32 (au) by the electron correlation, but the Peierls instability survives under the electron-electron interaction.

**PACC:** 7145G; 7145N