

金属表面的电子关联函数(I)

Hartree-Fock 近似

冯伟国 孙 鑫

(复旦大学物理系)

1984年1月13日收到

提 要

本文在 Hartree-Fock 近似下,计算出金属表面的非均匀电子体系的电子关联函数 $g(r_1, r_2)$.

一、引 言

多体系统的物理性质主要决定于关联函数. 由它可求得关联能和结合能、结构因子 $s(k)$ 和响应函数、中子散射截面和入射粒子的能量损失、等离子体振荡和屏蔽等等. 这些物理量都可进行实验测量. 因而多体理论的关键问题就是如何求出关联函数.

对于均匀的电子体系,两电子间的关联函数 $g(r)$ 只与两点间距离 r 有关,于是可对 $s(k)$ 作 Fourier 变换,先计算结构因子

$$s(k) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle, \quad (1)$$

再求得关联函数

$$g(r) = 1 + \frac{3}{2\pi k_F^3} \int_0^\infty dk \cdot k [s(k) - 1] \sin kr. \quad (2)$$

现在已发展了多种近似方法来计算均匀体系的 $s(k)$ 和 $g(r)$, 其中主要的有 RPA 近似^[1], STLS 自洽近似^[2], 微扰图形求和^[3], 相关基函数^[4], 运动方程^[5], Monte Carlo 方法^[6] 等.

但是,对于非均匀电子体系(金属表面就是一个重要的非均匀体系),关联函数 $g(r_1, r_2)$ 将依赖于两个电子的位置 r_1 和 r_2 , 这时不能作简单的 Fourier 变换. 目前还没有完善的理论来计算它. 对于金属表面,文献[7]利用相关基函数方法已求得了金属表面的多体波函数,这就提供了一种计算非均匀体系关联函数的方法. 本文将利用此多体波函数来计算金属表面的关联函数 $g(r_1, r_2)$, 其过程大致如下:

文献[7]中求得的金属表面波函数为

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = F(\lambda) \cdot D. \quad (3)$$

其中 D 是由单电子轨道波函数所组成的 Slater 行列式,

$$D = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \dots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (4)$$

$F(\lambda)$ 是 Feenberg-Jastrow 关联因子,

$$F(\lambda) = \exp \left[\frac{\lambda}{2} \sum_{i < j} u(r_{ij}) \right], \quad (5)$$

$$u(r) = -\frac{a}{r} (1 - e^{-br}). \quad (6)$$

注意,在 F 中,我们引进了强度因子 λ , 于是多体波函数 Ψ 也是 λ 的函数. 在最后的物理结果中应该令 $\lambda = 1$.

利用多体波函数(3)式,可以得到 n 粒子的分布函数,

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n | \lambda) = \frac{N!}{(N-n)!} \sum_{\{\sigma\}} \int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N / \sum_{\{\sigma\}} \int |\Psi|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N, \quad (7)$$

当 $n = 1$ 和 2 时,就是单粒子和两粒子分布函数 $P(\mathbf{r} | \lambda)$ 和 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda)$, 而电子关联函数为

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 1)}{P(\mathbf{r}_1 | 1)P(\mathbf{r}_2 | 1)}. \quad (8)$$

于是问题就归结为计算单粒子和两粒子的分布函数 $P(\mathbf{r}_1 | \lambda)$ 和 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda)$. 为此,从(7)式出发,可建立 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda)$ 的 C-W 方程^[4],先对 λ 微分,再对 λ 积分就可得

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda) = P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 0) \exp K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda), \quad (9)$$

其中

$$\begin{aligned} K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda) = & \lambda u(r_{12}) + \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_3 \frac{P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 | \lambda')}{P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda')} [u(r_{13}) + u(r_{23})] \\ & + \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \frac{[P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | \lambda') - P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda')P(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4 | \lambda')]}{P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \lambda')} \\ & \times u(r_{34}). \end{aligned} \quad (10)$$

由(9)式可知,为了求得关联函数,首先要计算 $\lambda = 0$ 时的两粒子分布函数 $P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 0)$. 当 $\lambda = 0$ 时,金属表面的多体波函数(3)式简化为 Slater 行列式 $D(2)$ 式,因此,首先要求得 Hartree-Fock 近似下的关联函数 $g_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 和两粒子分布函数

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | 0) = P_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1)P_{\text{HF}}(\mathbf{r}_2)g_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (11)$$

本文将解决这个问题,本工作的第二部分将求解方程(9),从而给出完全的关联函数.

二、Hartree-Fock 关联函数的一般表式

本节我们先给出 Hartree-Fock 关联函数的一般表达式. 按照定义(8)式可知(下面为方便起见,用(1,2)代表 $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.)

$$g_{\text{HF}}(1,2) = g(1,2|0) = \frac{N(N-1)}{P(1|0)P(2|0)} \sum_{\{\sigma\}} \int |D|^2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N / \sum_{\{\sigma\}} \int |D|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (12)$$

其中单粒子密度分布为^[9]

$$P(1|0) = N \sum_{\{\sigma\}} \int |D|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N / \sum_{\{\sigma\}} \int |D|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (13)$$

$$= 2 \sum_k |\phi_k(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (14)$$

根据 Parr 给出的定理^[8]可以得到

$$g_{\text{HF}}(1, 2) = \frac{1}{P(1|0)P(2|0)} \sum_{s_1 s_2} \frac{1}{2!} \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \left| \begin{array}{cc} \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_1}(\mathbf{r}_2) \\ \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_1) & \phi_{\lambda_2}(\mathbf{r}_2) \end{array} \right|^2 \quad (15)$$

$$= \frac{1}{P(1|0)P(2|0)} \sum_{s_1 s_2} P_{s_1 s_2}(1, 2|0) \quad (16)$$

其中 $P_{s_1 s_2}(1, 2|0)$ 为自旋是 s_1 和 s_2 的两粒子分布函数。按其定义可表为

$$P_{s_1 s_2}(1, 2|0) = \sum_{\mathbf{k}_1 \sigma_1} \sum_{\mathbf{k}_2 \sigma_2} [|\phi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}(\mathbf{r}_1, s_1)|^2 \cdot |\phi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}(\mathbf{r}_2, s_2)|^2 \\ - \phi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}(\mathbf{r}_1, s_1) \phi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^*(\mathbf{r}_1, s_1) \phi_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^*(\mathbf{r}_2, s_1) \phi_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}(\mathbf{r}_2, s_2)]. \quad (17)$$

根据(17)式, 对 σ_1, σ_2 求和, 易得自旋平行的两粒子分布函数为

$$P_{\uparrow\uparrow}(1, 2|0) = P_{\downarrow\downarrow}(1, 2|0) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} [|\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)|^2 \cdot |\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2)|^2 \\ - \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}_2) \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2)] \\ = \frac{1}{4} \left\{ \left[2 \sum_{\mathbf{k}_1} |\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)|^2 \right] \cdot \left[2 \sum_{\mathbf{k}_2} |\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2)|^2 \right] - \left[2 \sum_{\mathbf{k}_1} \varphi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2) \right]^* \right. \\ \left. \cdot \left[2 \sum_{\mathbf{k}_2} \varphi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \right] \right\} \\ = \frac{1}{4} \left[P(1|0)P(2|0) - \left| 2 \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) \right|^2 \right] \quad (18)$$

而自旋反平行的二粒子分布函数为

$$P_{\uparrow\downarrow}(1, 2|0) = P_{\downarrow\uparrow}(1, 2|0) = \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} |\varphi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1)|^2 |\varphi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2)|^2 \\ = \frac{1}{4} P(1|0)P(2|0). \quad (19)$$

所以对自旋平均后的二粒子分布函数为

$$P(1, 2|0) = \sum_{s_1 s_2} P_{s_1 s_2}(1, 2|0) = P(1|0)P(2|0) \\ \times \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\left| 2 \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) \right|^2}{P(1|0)P(2|0)} \right]. \quad (20)$$

于是我们得到了 Hartree-Fock 关联函数的一般表达式为

$$g_{\text{HF}}(1, 2) = 1 - \frac{1}{2} \frac{\left| 2 \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) \right|^2}{P(1|0)P(2|0)}. \quad (21)$$

倘若定义

$$h(1, 2|0) \equiv g(1, 2|0) - 1 = g_{\text{HF}}(1, 2) - 1, \quad (22)$$

那么可有归一条件:

$$-\int h(1, 2|0)P(2|0)d\mathbf{r}_2 = 1. \quad (23)$$

对于各种简单的金属表面, 文献[7]已给出了一组正交完备的单粒子波函数, 那么只要代入(21)式即可得到 $g_{\text{HF}}(1, 2)$:

$$\text{因} \quad \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} e^{i(k_x \cdot x + k_y \cdot y)} \cdot \varphi_{k_z}(z). \quad (24)$$

$\varphi_{k_z}(z)$ 由 z 方向的一维薛定谔方程确定

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \varphi_{k_z}(z) + V(z) \varphi_{k_z}(z) = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \varphi_{k_z}(z). \quad (25)$$

这样(21)式中的对 $\mathbf{k}$ 求和以及(14)式中的求和只剩下对 k_z 的求和. 利用(24)式可得

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(1) \varphi_{\mathbf{k}}(2) &= \left(\frac{L_x}{2\pi} \right) \cdot \left(\frac{L_y}{2\pi} \right) \int_{|\mathbf{k}| < k_F} \left(\frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} e^{-i(k_x \cdot x_1 + k_y \cdot y_1)} \right) \\ &\quad \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} e^{i(k_x \cdot x_2 + k_y \cdot y_2)} \right) dk_x dk_y \sum_{k_z} \varphi_{k_z}^*(z_1) \varphi_{k_z}(z_2) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} e^{i\mathbf{k}_R \cdot R \cos \varphi} k_R dk_R d\varphi \sum_{k_z} \varphi_{k_z}^*(z_1) \varphi_{k_z}(z_2) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{|\mathbf{k}| < k_F} J_0(k_R R) k_R dk_R \sum_{k_z} \varphi_{k_z}^*(z_1) \varphi_{k_z}(z_2) \\ &= \frac{1}{2\pi R} \sum_{k_z} \sqrt{k_F^2 - k_z^2} \cdot J_1(\sqrt{k_F^2 - k_z^2} \cdot R) \varphi_{k_z}^*(z_1) \varphi_{k_z}(z_2). \end{aligned} \quad (26)$$

以上 J_0, J_1 分别为零阶和一阶贝塞耳函数, 式中

$$k_R = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}, \quad R = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}.$$

倘若由 z 方向边界条件得到量子数 m , 并考虑到一维势下无简并, 那么可以得到

$$\begin{aligned} 2 \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\pi R} \sum_{\substack{k_z \\ k_z^{(m)} = k_z^{(0)}}}^{k_F} \sqrt{k_F^2 - (k_z^{(m)})^2} J_1(\sqrt{k_F^2 - (k_z^{(m)})^2} \cdot R) \\ &\quad \times \varphi_{k_z^{(m)}}^*(z_1) \varphi_{k_z^{(m)}}(z_2). \end{aligned} \quad (27)$$

同样, 易得

$$P(\mathbf{r}|0) = P(z|0) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{k_z \\ k_z^{(m)} = k_z^{(0)}}}^{k_F} [k_F^2 - (k_z^{(m)})^2] \cdot |\varphi_{k_z^{(m)}}(z)|^2. \quad (28)$$

至此, 我们完成了金属表面关联函数 Hartree-Fock 近似的一般表式的推导.

三、计算结果

对于各种简单金属, 文献[7]给出的单粒子波函数 $\varphi_{k_z}(z)$ 是在下述势垒中的本征函数:

$$V(z) = \frac{V_0}{2} \left(1 + \tanh \frac{z - z_0}{2a} \right). \quad (29)$$

该势垒的高度 V_0 和宽度 a 的数值列于表 1.

因为金属表面的范围为 $1/k_F$ —几个 Å, 由表 1 可见, $a \ll 1/k_F$, 因而在计算关联函数

表 1

金属	Al	Zn	Pb	Mg	Li	Na	K	Rb	Cs
r_s	2.07	2.30	2.30	2.66	3.28	3.99	4.96	5.23	5.65
$\frac{2mV_0}{\hbar^2 k_F^2}$	1.238	1.327	1.408	1.452	1.799	2.058	2.244	2.288	2.301
$a(\text{\AA})$	0.18	0.17	0.14	0.16	0.08	0.03	0.03	0.03	0.04

时, 势(29)式可用阶梯势:

$$V(z) = V_0 \theta(z - z_0) \quad (30)$$

来代替, 后者的本征函数要简单得多, 它是

$$\varphi_{k_z}(z) = A \cdot \begin{cases} 0 & (z < -L_z) \\ -\sin[k_z(z - z_0) - r'(k_z)] & (-L_z < z < z_0) \\ \frac{k_z}{k_0} \exp[-\sqrt{k_0^2 - k_z^2} \cdot (z - z_0)] & (z > z_0) \end{cases} \quad (31)$$

式中

$$k_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2}, \quad (32)$$

$$r'(k_z) = \arctg \frac{k_z}{\sqrt{k_0^2 - k_z^2}}. \quad (33)$$

由边界条件可以得到波矢 k_z 的量子化条件

$$L_z \cdot k_z^{(m')} + r'(k_z^{(m')}) = m' \pi \quad (m' = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad (34)$$

考虑到一维束缚态无简并, 并略去 $m' = 0$ 的平庸解 ($\varphi = 0$), 若令

$$r = r' - \frac{\pi}{2}, \quad (35)$$

则有

$$r(0) = -\frac{\pi}{2}, \quad (36)$$

并且

$$-\frac{\pi}{2} < r(k_z^{(m)}) < 0. \quad (37)$$

而 k_z 的量子化条件为

$$k_z^{(m)} = \frac{2m+1}{2(L_z + z_0)} \pi - \frac{r(k_z^{(m)})}{L + z_0} \quad (m = 0, 1, 2, \dots), \quad (38)$$

所以

$$dm = \frac{L_z + z_0}{\pi} \left(1 + \frac{1}{L_z + z_0} \cdot \frac{dr}{dk_z} \right). \quad (39)$$

利用(33)和(35)式易得

$$\frac{dr}{dk} = \frac{1}{\sqrt{k_0^2 - k_z^2}}, \quad (40)$$

而由归一化条件可以得到

$$A^2 = \frac{2}{L_z + z_0} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{k_0^2 - k_z^2}} \cdot \frac{1}{L_z + z_0} \right)^{-1}, \quad (41)$$

所以对充分大的 L_z 可有

$$\sum_{k_z^{(m)}=k_z^{(0)}}^{k_F} A^2 f(k_z^{(m)}) = \int_0^{k_F} \frac{2}{\pi} dk_z f(k_z). \quad (42)$$

因而

$$P(z|0) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k_z^2) \left| \frac{\varphi_{k_z}(z)}{A} \right|^2 dk_z, \quad (43)$$

$$2 \sum_k \varphi_k^*(r_1) \varphi_k(r_2) = \frac{2}{\pi^2 R} \int_0^{k_F} \sqrt{k_F^2 - k_z^2} \cdot J_1(\sqrt{k_F^2 - k_z^2} \cdot R) \cdot \left(\frac{\varphi_{k_z}(z_1)}{A} \right) \cdot \left(\frac{\varphi_{k_z}(z_2)}{A} \right) dk_z. \quad (44)$$

若定义约化波矢 $\tilde{k}_z = k_z/k_F$, 约化位矢 $r = k_F r$, 以及约化本征函数:

$$\varphi_{\tilde{k}_z}(\tilde{z}) = \varphi_{k_z}/A = \begin{cases} 0 & \tilde{z} < -k_F L_z \\ \cos[\tilde{k}_z(\tilde{z} - \tilde{z}_0) - r(\tilde{k}_z)], & -k_F L_z < \tilde{z} < \tilde{z}_0 \\ \frac{\tilde{k}_z}{\tilde{k}_0} \exp\left[-\sqrt{\tilde{k}_0^2 - \tilde{k}_z^2} \cdot (\tilde{z} - \tilde{z}_0)\right], & \tilde{z} > \tilde{z}_0 \end{cases} \quad (45)$$

并引入大块金属密度:

$$n = k_F^3/3\pi^2, \quad (46)$$

则

$$P(\tilde{z}|0)/n = 3 \int_0^1 (1 - \tilde{k}_z^2) |\varphi_{\tilde{k}_z}(\tilde{z})|^2 d\tilde{k}_z, \quad (47)$$

$$\frac{2}{n} \sum_k \varphi_k^*(r_1) \varphi_k(r_2) = 3 \int_0^1 \frac{2\sqrt{1 - \tilde{k}_z^2}}{\tilde{R}} J_1(\sqrt{1 - \tilde{k}_z^2} \cdot \tilde{R}) \varphi_{\tilde{k}_z}^*(\tilde{z}_1) \varphi_{\tilde{k}_z}(\tilde{z}_2) d\tilde{k}_z. \quad (48)$$

(45)式中

$$\tilde{k}_0^2 = k_0^2/k_F^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2 k_F^2}, \quad (49)$$

$$\tilde{z}_0 = k_F z_0, \quad (50)$$

$$r(\tilde{k}_z) = \arctg \frac{\tilde{k}_z}{\sqrt{\tilde{k}_0^2 - \tilde{k}_z^2}} - \frac{\pi}{2}. \quad (51)$$

$\tilde{z}_0$ 的位置将由电子分布的 Gibbs 面与正电背景的边缘相互重合(电中性条件)来确定, 即由下式来定:

$$\int [n_+(z) - n(z)] dz = 0. \quad (52)$$

其中 $n_+(z) = n\theta(-z)$ 为正电背景分布函数, 而 $n(z)$ 即为单粒子密度分布函数. 利用表

1 给出的 $\frac{2mV_0}{\hbar^2 k_F^2}$ 的数值, 即可得到 Hartree-Fock 关联函数:

$$g_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g_{\text{HF}}(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, \tilde{R}) = 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{\left| \frac{2}{n} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_2) \right|^2}{\left(\frac{P(\tilde{z}_1|0)}{n} \right) \left(\frac{P(\tilde{z}_2|0)}{n} \right)}$$

$$= 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{\left| \int_0^1 \frac{2\sqrt{1-\tilde{k}_z^2}}{\tilde{R}} d\tilde{k}_z J_1(\sqrt{1-\tilde{k}_z^2} \cdot \tilde{R}) \varphi_{\tilde{k}_z}^*(\tilde{z}_1) \varphi_{\tilde{k}_z}(\tilde{z}_2) \right|^2}{\left(\int_0^1 (1-\tilde{k}_z^2) |\varphi_{\tilde{k}_z}(\tilde{z}_1)|^2 d\tilde{k}_z \right) \left(\int_0^1 (1-\tilde{k}_z^2) |\varphi_{\tilde{k}_z}(\tilde{z}_2)|^2 d\tilde{k}_z \right)}$$
(53)

无论从理论分析或从数值结果均表明, 在距离表面足够远处(大约为 10 个费密波矢倒数的长度)关联函数与大块金属内(均匀体系)的关联函数^[1]:

$$g_{\text{HF}}(r) = 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{3j_1(k_F r)}{k_F r} \right]^2$$
(54)

的结果已相当接近, 所以对于具体应用本文给出的表达式(53)式时, 可以根据精度允许范围, 在离开表面足够远处, 可用(54)式代替。

我们计算了 $r_s = 5.65$ (金属 Cs) 的单粒子密度分布 $P(\tilde{z}|0)$ 和 Hartree-Fock 关联函数 $g_{\text{HF}}(\tilde{z}_1, \tilde{z}_2, \tilde{R})$ 。

图 1 给出了 $P(\tilde{z}|0)$ 的数值结果, 由图 1 可以看到明显的量子效应(即所谓 Friedel 振荡), 第一个峰值离 Gibbs 面距离为 $2.6 \text{ \AA}$ 。

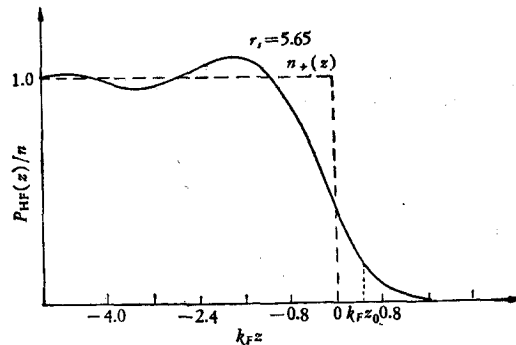


图 1

图 2 给出了由(53)式算得的表面附近四个点的关联函数的数值结果, 从图 2(a), (b), (c)可以明显看出, 由于表面势垒的存在, 电子的非均匀分布使得关联函数的对称性破坏, 愈接近表面, 对称性破坏得愈厉害。这就充分说明了表面关联与内部相差很大。图 2(d)的曲线已趋向恢复对称性, 这是因为该点位置已深入到体内将近 5 个费密波矢倒数的长度, 比较远离表面, 所以图形特征正是我们所预料的。

以上, 我们得到了金属表面的 Hartree-Fock 关联函数, 下一步是利用此结果去解方程(9), 得到完全的关联函数, 这将会遇到一些新的问题, 它将在本工作的第二部分中完成。

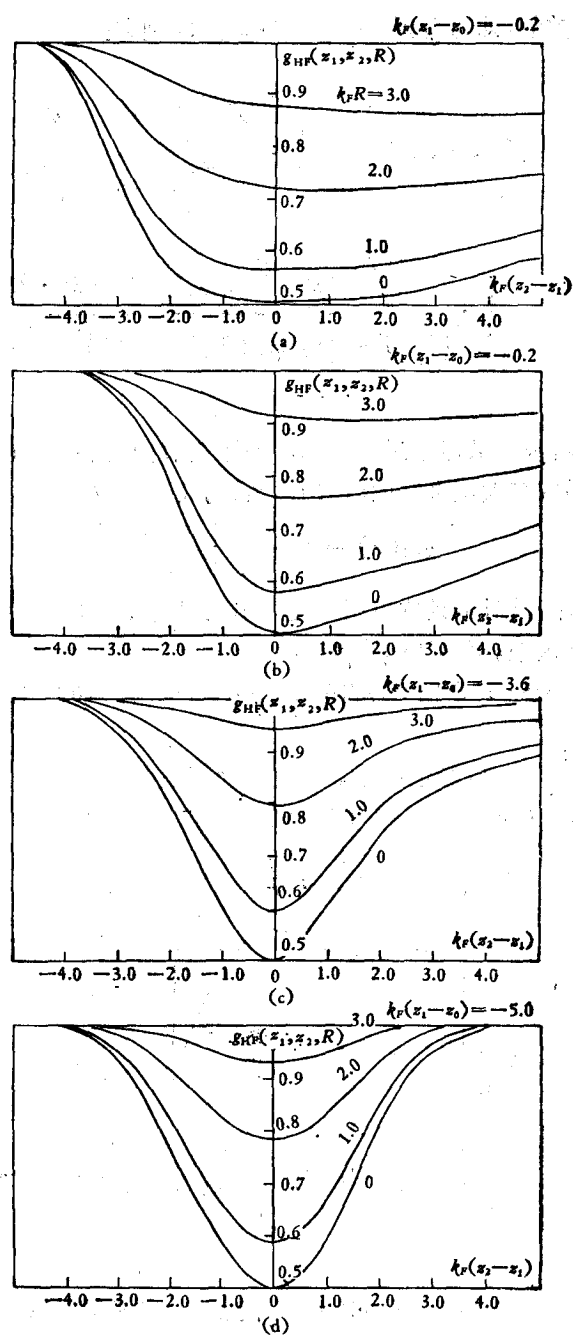


图 2

参 考 文 献

- [1] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin, New York, (1964).
- [2] K. Singwi, M. Tosi, R. Land and A. Sjölander, *Phys. Rev.*, **176**(1968), 589.
- [3] H. Yasuhara, *J. Phys. Soc., Japan*, **36** (1974), 361;

- D. N. Lowy and G. E. Brown, *Phys. Rev. B*, **12** (1975), 2138.
- [4] S. Chakravarty and C. W. Woo, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), 4815.
- [5] K. Utsumi and S. Ichimaru, *Phys. Rev. B*, **22** (1980), 1522.
- [6] D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 3126.
- [7] X. Sun, T. Li, M. Farjam and C. W. Woo, *Phys. Rev. B*, **27**(1983), 3913.
- 孙 鑫、李铁城、吴家玮, *物理学报*, **31**(1982), 1465; 1474.
- [8] R. G. Parr, *Quantum Theory of molecular electronic Structure*, (Reading, Mass., Benjamin, Reading, Mass., 1964).
- [9] L. Senbetu and C. W. Woo, *Phys. Rev. B*, **18** (1978), 3251.

THE CORRELATION FUNCTION OF ELECTRONS AT METAL SURFACES (I) HARTREE-FOCK APPROXIMATION

FENG WEI-GUO SUN XIN

(Department of Physics, Fudan University)

ABSTRACT

The correlation function of inhomogeneous electron system at the metal surface has been calculated in the Hartree-Fock approximation.