

金属电子关联函数的实空间变分计算*

冯 伟 国 孙 鑫

(复旦大学物理系)

1985 年 6 月 8 日收到

提 要

本文求解了在相关基函数理论框架下得到的实空间关联函数的积分方程,得到了金属铝($r_s = 2.07$)和铯($r_s = 5.65$)的关联函数,关联能和多体波函数。改进了其它多体理论,本文得到的关联函数是恒正的,并且满足归一化条件。

一、引 言

均匀体系的电子关联函数的计算历史已有半个世纪了。现在的计算方法愈来愈成熟。仔细研究前人发展的各种计算方法^[1-8],容易发现如下事实:

(1) 一般的计算方法(除 Monte Carlo 方法外)都是在动量空间进行的,即先算结构因子,再求关联函数;

(2) 在 r_s 足够大时会出现 $g(0) < 0$ ^[2];

(3) 大部分数值结果不能详细描述在 r 较大时 $g(r)$ 的振荡行为;

(4) 不能给出归一条件的满足程度。

对于解析表达式,取动量空间比较方便。但在进行数值计算时,由于动量空间的积分区域的切断会带来严重误差。

众所周知,函数

$$h(r) \equiv g(r) - 1 \quad (1)$$

是收敛很快的短程因子,在坐标空间,可利用它作为强有力的切断因子。而在动量空间,其傅里叶分量 $s(k) - 1$ 的收敛性则相当差。

本文作者在文献[9-11]中得到了非均匀关联函数的积分方程的实空间表达式,将其应用于均匀情况,则可避免在动量空间遇到的问题。

二、关联函数的方程

在相关基函数理论框架下,文献[10,11]利用卷积近似^[12]得到了二粒子关联函数的积分方程式。在均匀情况下,方程可表示为

* 中国科学院科学基金资助的课题。

$$g(r_{12}|\lambda) = g_{\text{HF}}(r_{12}) \exp \left\{ \int_0^\lambda d\lambda' B(r_{12}|\lambda') / g(r_{12}|\lambda') \right\}, \quad (2)$$

其中 $B(r_{12}|\lambda)$ 由一些函数 $\mathcal{B}_i(r_{12}|\lambda)$ 表出,

$$\begin{aligned} B(r_{12}|\lambda) \equiv g(r_{12}|\lambda) \{ & \mathcal{B}_0(r_{12}|\lambda) + 2\mathcal{B}_1(r_{12}|\lambda) + \mathcal{B}_{2a}(r_{12}|\lambda) \} \\ & + 2\mathcal{B}_{2b}(r_{12}|\lambda) + 4\mathcal{B}_{3a}(r_{12}|\lambda) + \mathcal{B}_{3b}(r_{12}|\lambda) \\ & + 2\mathcal{B}_{4a}(r_{12}|\lambda) + 2\mathcal{B}_{4b}(r_{12}|\lambda) + \mathcal{B}_5(r_{12}|\lambda). \end{aligned} \quad (3)$$

这里 $\mathcal{B}_0(r_{12}|\lambda)$ 即为关联因子

$$u(r_{12}) = -\frac{a}{r_{12}} [1 - \exp(-br_{12})] \equiv \mathcal{B}_0(r_{12}|\lambda), \quad (4)$$

其中

$$a = \frac{2e^2}{\hbar\omega_p}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m}}, \quad (5)$$

b 为变分参量, 可由能量的极小值确定. 而其它的一些函数 $\mathcal{B}_i(r_{12}|\lambda)$ 是 $u(r_{ij})$ 和 $h(r_{kl})$ 的多重积分. 若用波线表示 $u(r_{ij})$, 直线表示 $h(r_{ij}|\lambda)$, 实心圆表示带权积分 $n \int dr_i \cdots$, 空心圆表示不积分的外点, 则可将(3)式中所有函数表示为图 1 中按原顺序排列一一对应的各个图形.

$$\begin{aligned} B(r_{12}|\lambda) = g(r_{12}|\lambda) \{ & \text{图1-1} + 2 \cdot (\text{图1-2}) + \text{图1-3} + 2 \cdot (\text{图1-4}) \\ & + 4 \cdot (\text{图1-5}) + \text{图1-6} + 2 \cdot (\text{图1-7}) + 2 \cdot (\text{图1-8}) + \text{图1-9} \} \end{aligned}$$

图 1

对(2)式作傅里叶变换, 可以得到与文献[6]中相同的结构因子的方程. 文献[6]在求解之后还得作逆变换, 于是对于大动量处的切断将影响小 r 处 $g(r)$ 的行为, 这使得 $g(0)$ 在 $r_s > 4$ 时出现了负值的结果. 实空间的积分方程(2)有其特有的性质, 首先该方程保证 $g(r)$ 恒大于零; 此外, 由于各多重积分含有短程因子 $h(r_{ij}|\lambda)$, 从而可使积分区域缩小; 再则, 坐标空间的平移不变性可使多重积分的计算化简为多次的一维积分.

将方程(2)无量纲化, r 以 k_F^{-1} 为单位, 并根据图 1 所示的多重积分把(3)式中各函数化为一维积分, 可得

$$\mathcal{B}_0(r|\lambda) = -\frac{a_F}{r} [1 - \exp(-b_F r)], \quad a_F = k_F a, \quad b_F = b/k_F; \quad (6)$$

$$\mathcal{B}_1(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) [K_u(r+r_1) - K_u(|r-r_1|)], \quad (7a)$$

$$K_u(|x|) = -|x| \cdot [a_F + u(|x|)/b_F]; \quad (7b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_{2a}(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) [& K_{\mathcal{B}_1}(r+r_1|\lambda) \\ & - K_{\mathcal{B}_1}(|r-r_1||\lambda)], \end{aligned} \quad (8a)$$

$$K_{\mathcal{B}_1}(|x||\lambda) = \int_0^{|x|} \mathcal{B}_1(y|\lambda) y dy; \quad (8b)$$

$$\mathcal{B}_{2b}(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) u(r_1) [K_h(r+r_1|\lambda) - K_h(|r-r_1|\lambda)], \quad (9a)$$

$$K_h(|x|\lambda) = \int_0^{|x|} h(y|\lambda) y dy; \quad (9b)$$

$$\mathcal{B}_{3a}(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) \mathcal{B}_1(r_1|\lambda) [K_h(r+r_1|\lambda) - K_h(|r-r_1|\lambda)]; \quad (10)$$

$$\mathcal{B}_{3b}(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) [K_{\mathcal{B}_{2b}}(r+r_1|\lambda) - K_{\mathcal{B}_{2b}}(|r-r_1|\lambda)], \quad (11a)$$

$$K_{\mathcal{B}_{2b}}(|x|\lambda) = \int_0^{|x|} \mathcal{B}_{2b}(y|\lambda) y dy; \quad (11b)$$

$$\mathcal{B}_{4a}(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) \mathcal{B}_{2a}(r_1|\lambda) [K_h(r+r_1|\lambda) - K_h(|r-r_1|\lambda)]; \quad (12)$$

$$\mathcal{B}_{4b}(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) [K_{\mathcal{B}_{3a}}(r+r_1|\lambda) - K_{\mathcal{B}_{3a}}(|r-r_1|\lambda)], \quad (13a)$$

$$K_{\mathcal{B}_{3a}}(|x|\lambda) = \int_0^{|x|} \mathcal{B}_{3a}(y|\lambda) y dy; \quad (13b)$$

$$\mathcal{B}_5(r|\lambda) = \frac{2}{3\pi r} \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1|\lambda) [K_{\mathcal{B}_{4a}}(r+r_1|\lambda) - K_{\mathcal{B}_{4a}}(|r-r_1|\lambda)], \quad (14a)$$

$$K_{\mathcal{B}_{4a}}(|x|\lambda) = \int_0^{|x|} \mathcal{B}_{4a}(y|\lambda) y dy. \quad (14b)$$

当 $r \rightarrow 0$ 时, 无量纲化后的(3)式有极限表式,

$$\begin{aligned} B(0|\lambda) = & \frac{4}{3\pi} \int_0^\infty r_1^2 dr_1 h(r_1|\lambda) \{g(0|\lambda) [2u(r_1) + \mathcal{B}_1(r_1|\lambda) - u(0)] \\ & + 2h(r_1|\lambda) [u(r_1) + 2\mathcal{B}_1(r_1|\lambda) + \mathcal{B}_{2a}(r_1|\lambda)] \\ & + [\mathcal{B}_{2b}(r_1|\lambda) + 2\mathcal{B}_{3a}(r_1|\lambda) + \mathcal{B}_{4a}(r_1|\lambda)]\}. \end{aligned} \quad (15)$$

三、变分能量表达式

根据凝胶模型下的哈密顿量, 采用卷积近似^[13], 可得基态能量为

$$E = N \frac{3}{5} \mathcal{E}_F + N \frac{b_F}{6\pi} a_F^2 \mathcal{E}_F + V_c + \frac{\hbar^2}{8m} \mathcal{E}, \quad (16)$$

式中 $\mathcal{E}_F$ 为自由电子费密能量,

$$V_c = N \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} r_s \mathcal{E}_F \cdot \frac{4}{3\pi} \int_0^\infty r dr h(r), \quad (17)$$

而 $\mathcal{E}$ 为

$$\mathcal{E} \equiv \mathcal{E}_a + \mathcal{E}_b + 2\mathcal{E}_c + \mathcal{E}_d. \quad (18)$$

这里 $\mathcal{E}_a$, $\mathcal{E}_b$, $\mathcal{E}_c$ 和 $\mathcal{E}_d$ 是含函数 $u(r_{ij})$, $\nabla u(r)|_{r=r_{ij}}$ 和 $h(r_{ij}|1) \equiv h(r_{ij})$ 的多重积分. 若以虚线表示 $\nabla u(r)|_{r=r_{ij}}$, 则可将它们在图 2 中按顺序一一表示出来.

图 2

利用平移对称性, 可将 (18) 式中的各个式子化为一重积分,

$$\mathcal{E}_a = N \cdot \frac{\mathcal{E}_F}{3\pi} \int_0^\infty r^2 dr h(r) [\tilde{u}'(r)]^2, \quad (19a)$$

$$\tilde{u}'(r) = \frac{a_F}{r^2} [1 - (1 + rb_F) \exp(-b_F r)]; \quad (19b)$$

$$\mathcal{E}_b = N \cdot \frac{4}{(3\pi)^2} a_F^2 \mathcal{E}_F \int_0^\infty r dr h(r) \left[1 - \frac{1}{2} \exp(-b_F r) (2 + b_F r) \right]; \quad (20)$$

$$\mathcal{E}_c = N \cdot \frac{4}{(3\pi)^2} \mathcal{E}_F \int_0^\infty r dr h(r) u'(r) [r \cdot \mathcal{U}_h(r) + \mathcal{V}_h(r)], \quad (21a)$$

$$\mathcal{U}_h(r) = \int_0^\infty r_1 dr_1 h(r_1) [u(r + r_1) - u(|r - r_1|)], \quad (21b)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_h(r) = & \int_0^\infty r_1^2 dr_1 h(r_1) \left\{ u(r + r_1) + u(|r - r_1|) \right. \\ & \left. - \frac{1}{rr_1} [K_u(r + r_1) - K_u(|r - r_1|)] \right\}; \end{aligned} \quad (21c)$$

$$\mathcal{E}_d = N \cdot \frac{16}{(3\pi)^3} a_F^3 \mathcal{E}_F \int_0^\infty dr_1 h(r_1) \mathcal{W}_h^2(r_1), \quad (22a)$$

$$\mathcal{W}_h(r_1) = \int_0^\infty r dr h(r) \mathcal{Y}(r, r_1), \quad (22b)$$

$$\mathcal{Y}(r, r_1) = \begin{cases} 0 & (r = 0 \text{ 或 } r_1 = 0), \\ e^{-b_F r} \left[\text{ch } b_F r_1 - \frac{1}{b_F r_1} \text{sh } b_F r_1 \right] & (0 < r_1 \leq r), \\ -e^{-b_F r_1} \left[\text{sh } b_F r + \frac{1}{b_F r_1} \text{sh } b_F r \right] + \frac{r}{r_1} & (0 < r < r_1). \end{cases} \quad (22c)$$

将 (16) 式减去 Hartree-Fock 能量即得关联能

$$E_{\text{corr}} = E - E_{\text{HF}} = E - N \frac{3}{5} \mathcal{E}_F + N \left(\frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} r_s \mathcal{E}_F. \quad (23)$$

四、数值结果

选取一定的变分参数 b , 求解方程 (2), 利用求得的关联函数, 即可计算能量 (21) 式. 改变 b 值, 可以定出能量极小值, 从而最终给出 $b(r_s)$, $g(r|r_s)$, 关联能和多体波函数.

数值计算的细节如下: r 的步长取为 0.2, 切断在 $30k_F^{-1}$ 处. 因为积分函数均含有切断因子 $h(r|\lambda)$, 故 $r > 30$ 的积分贡献小于 10^{-6} . 由于被积函数没有剧烈振荡, 故采用辛浦生积分公式, 精度已足够好. 考虑到 $g(r|\lambda)$ 随 λ 变化很敏感, λ 的步长取为 0.02—0.05. 对 λ 的积分采用梯形积分公式后, 使得迭代归结为

$$g(r|\lambda + \Delta\lambda) = g(r|\lambda) \exp \left\{ \frac{\Delta\lambda}{2} [B(r|\lambda) + B(r|\lambda + \Delta\lambda)] \right\}. \quad (24)$$

在 Honeywell 机上, 取误差为 10^{-6} , 耗费机时仅在一个小时以内.

实际金属的电子密度的范围是 $2 \leq r_s \leq 6$. 本文计算了该范围两端的两种金属 (铝 ($r_s = 2.07$) 和铯 ($r_s = 5.65$)) 的关联函数和关联能, 其结果如图 3, 4 和表 1 所示. 在图 3, 4 中的小方框内, 特别将 $g(r)$ 放大, 以便清楚地看出 $g(r)$ 的振荡行为. 在表 1 中则给出了归一条件.

为了与其它一些有代表性的理论作比较, 我们将本文结果的 $g(0)$ 在图 5 中与其它结果作了比较.

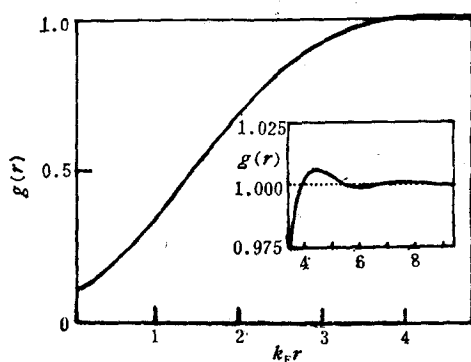


图 3 铝 ($r_s = 2.07$)

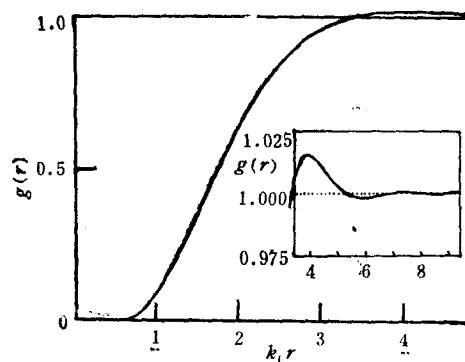


图 4 铯 ($r_s = 5.65$)

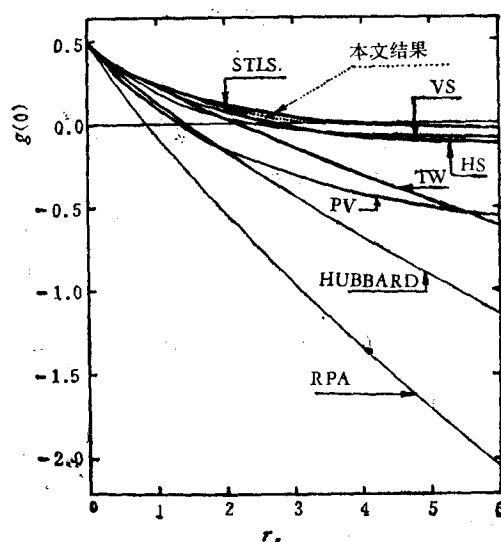


图 5

表 1

金 属		铝	铯
密度 (r_s)		2.07	5.65
晶 面		fcc(111)	bcc(110)
归一条件 $-n \int dr h(r)$		1.0002	0.9988
变分参量 b_F	CW 结果 ^[6]	0.82	1.35
	本文结果	0.80	1.18
关* 联 能 E_{corr}/N (Rydberg)	Wigner	-0.090 ($r_s = 2.00$)	-0.064 ($r_s = 6.00$)
	RPA	-0.124 (2.00)	-0.078 (6.00)
	Hubbard	-0.102 (2.00)	-0.064 (6.00)
	Nozières and Pines	-0.094 (2.00)	-0.060 (6.00)
	STLS	-0.092 (2.00)	-0.050 (6.00)
	Vashishta and Singwi	-0.098 (2.00)	-0.056 (6.00)
	Toigo and Woodruff	-0.092 (2.00)	-0.056 (6.00)
	Chakravarty and Woo ^[6]	-0.0913 (2.00)	-0.0578 (5.65)
	Ceperley	-0.090 (2.00)	-0.051 (6.00)
	本文结果	-0.0930 (2.07)	-0.0564 (5.65)

* 表中其他作者结果选自文献[1].

根据本文数值结果,可以发现本文的实空间相关基函数方法具有如下优点:

1. 保证了关联函数的恒正性;
2. 极好地满足了归一条件,其原因在于卷积近似不破坏关联函数的归一化条件;
3. 精细地描述了 $g(r)$ 的振荡行为.

最后需要说明,图 3 的 $g(r)$ 在 r 较小处似乎突然变为零,即 $\frac{dg(r)}{dr}$ 不连续,这是计算机引起的. 倘如步长加细,计算机的精度提高,可以使曲线光滑,而且不会变负,因为理论可以证明 $\frac{dg(r)}{dr}$ 处处连续.

参 考 文 献

- [1] S. Ichimaru, *Rev. Mod. Phys.*, **54**(1982), 1017.
- [2] K. Singwi and M. Tosi, *Solid State Physics*, **36**(1981), 177.
- [3] D. Pines, *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin, New York, (1964).
- [4] K. Singwi, M. Tosi, R. Land and A. Sjölander, *Phys. Rev.*, **176**(1968), 589.
- [5] H. Yasuhara, *J. Phys. Soc. Japan*, **36**(1974), 361; D. N. Lowy and G. E. Brown, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 2138.
- [6] S. Chakravarty and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 4815.
- [7] K. Utsumi and S. Ichimaru, *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 1522.
- [8] D. M. Ceperley, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 3126.
- [9] 冯伟国、孙鑫, *物理学报*, **33**(1984), 1719.
- [10] 冯伟国、孙鑫, *复旦学报(自然科学版)*, **24**(1985), 165.

- [11] 冯伟国、孙鑫, 物理学报, **34**(1985), 866.
[12] F. Y. Wu and M. K. Chien, *J. Math. Phys.*, **11**(1970), 1912.
[13] Xin Sun, Mani Farjam and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5599.

THE REAL SPACE CALCULATION FOR THE CORRELATION FUNCTION OF METALLIC ELECTRONS

FEN WEI-GUO SUN XIN

(*Department of Physics, Fudan University*)

ABSTRACT

On the basis of the correlated wave function theory, we have solved the real space integral equation for the pair correlation function, and obtained the pair correlation function, correlation energy and many-body wave function for the metals Al ($r_s=2.07$) and Cs ($r_s=5.65$). This work improves on the imperfections of other many-body theories. The pair correlation functions obtained in this paper are positive definite and satisfy the normalization condition.