

准一维体系的电子关联函数*

冯伟国 孙 鑫

(复旦大学物理系, 中国科学技术大学结构分析中心开放实验室)

1986 年 7 月 14 日收到

提 要

对于具有库仑相互作用的准一维电子体系, 本文根据电子气的集体振荡行为给出了该体系的多体波函数, 并由此求出了准一维体系的电子关联函数 $g(|z_{12}|)$.

一、引 言

近年来, 准一维体系引起了人们的重视^[1,2]. 这是由于许多具有应用前景的材料 (例如电荷转移有机复合物 TTF-TCNQ^[3], 聚合物, TaS₃, NbSe₃^[4] 等) 具有明显的一维特性, 实验上还制备出直径仅为几十埃的金属细丝^[5], 而且一维体系具有许多新的物理效应 (例如电荷密度波、孤子载流子、狭带噪声等).

处理一维体系已有一些较成功的理论^[1], 例如 SSH 模型的孤子理论^[6]. 但是, SSH 理论只考虑电子与晶格之间的相互作用, 忽略了电子之间的库仑相互作用. 有些理论虽然考虑了库仑作用, 例如 Hubbard^[7] 模型, 但这种模型将电子间的关联进行了简化, 只考虑同一格点和相邻格点间的密度关联, 这与实际的一维体系的库仑作用相差很大. 为了深入理解一维体系的特殊性质, 需要完善地考虑电子间的相互作用. 本文将从电子间的真实库仑作用出发, 求出准一维体系的多体波函数和电子关联函数.

二、准一维电子体系的哈密顿量

准一维体系可看成是一种束缚的三维体系: 电子沿 z 轴可自由运动, 在径向 ξ 方向受到约束. 三维电子体系的哈密顿量可写成

$$H = \int d\mathbf{r} \psi^\dagger(\mathbf{r}) H_0 \psi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中 $V(r) = e^2/r$ 是电子间的库仑相互作用,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\xi), \quad \mathbf{r} = (z, \xi). \quad (2)$$

在径向束缚势能 $U(\xi)$ 的作用下, 电子在径向处于束缚态 $R_\alpha(\xi)$. 此时, 场算符可展开为

* 中国科学院科学基金资助的课题.

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_{k\alpha\sigma} e^{ikz} R_\alpha(\xi) \chi_\sigma c_{k\alpha\sigma}. \quad (3)$$

将(3)式代入(1)式,可以得到

$$\begin{aligned} H = & \sum_{k\alpha\sigma} \left(\varepsilon_\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\alpha\sigma} \\ & + \frac{1}{2L} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ \sigma_1 \sigma_2}} \sum_{\substack{\alpha_1 \alpha_2 \\ \alpha, \alpha'}} \sum_{q \neq 0} \int d\xi_1 d\xi_2 V_q(|\xi_1 - \xi_2|) R_{\alpha'}^*(\xi_1) R_{\alpha'}^*(\xi_2) R_{\alpha}(\xi_2) R_{\alpha}(\xi_1) \\ & \cdot c_{k_1 + q, \alpha_1 \sigma_1}^\dagger c_{k_2 - q, \alpha_2 \sigma_2}^\dagger c_{k_2, \alpha_2 \sigma_2} c_{k_1, \alpha_1 \sigma_1}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $V_q(\xi)$ 为 $V(r)$ 的 z 方向傅里叶展式的系数,即

$$V_q(\xi) \equiv \int dz e^{-iqz} V(\sqrt{z^2 + \xi^2}), \quad (5)$$

而 $\{\varepsilon_\alpha\}$ 为对应于 $\{R_\alpha(\xi)\}$ 的本征能量.

在我们讨论的准一维体系中,电子束缚在链(z 轴)附近,其尺度为玻尔半径,此时径向运动的激发态能量很高,电子很难跃迁上去,因此可只考虑径向的基态并略去指标 α . 设链的半径为 ξ_0 , 此时

$$V_q(|\xi_1 - \xi_2|) \equiv V_q(\xi_0) = e^2 \int dz e^{-iqz} / \sqrt{z^2 + \xi_0^2} = 2e^2 K_0(|q|\xi_0), \quad (6)$$

其中 $K_0(x)$ 是零阶第二类变型贝塞耳函数. 利用 $R_\alpha(\xi)$ 的归一化条件,哈密顿量(4)式将简化为(将 ε_0 作为电子动能的起点)

$$H = \sum_{k\sigma} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{2L} \sum_{\substack{k_1 k_2 q \\ \sigma_1 \sigma_2}} V_q(\xi_0) c_{k_1 + q, \sigma_1}^\dagger c_{k_2 - q, \sigma_2}^\dagger c_{k_2, \sigma_2} c_{k_1, \sigma_1}. \quad (7)$$

三、相关基波函数

多电子体系的基态波函数可一般地写成如下形式^[8]:

$$\phi(z_1, z_2, \dots, z_N) = D[\varphi] \cdot \exp[u(z_1, z_2, \dots, z_N)], \quad (8)$$

其中 $D[\varphi]$ 是单电子轨道组成的 Slater 行列式, $u(z_1, \dots, z_N)$ 相对于电子的交换是对称的,它代表了关联并可根据变分原理来确定. 可将 $u(z_1, \dots, z_N)$ 分解为

$$u(z_1, \dots, z_N) = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} u(z_i, z_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} u(z_i, z_j, z_k) + \dots \quad (9)$$

其中 $u(z_i, z_j)$, $u(z_i, z_j, z_k)$... 是二体, 三体... 关联因子. 对于排斥相互作用, 当电子密度不很高时, 三体以及更多体的关联可忽略, 于是

$$\phi(z_1, z_2, \dots, z_N) = D[\varphi] \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{i < j} u(|z_i - z_j|) \right]. \quad (10)$$

这就是 Jastrow-Feenberg 变分波函数, $u(z)$ 称为关联因子^[8,9].

引进密度涨落

$$\rho_q = \sum_j e^{-iqz_j}, \quad (11)$$

哈密顿量(7)式可写成

$$H = \sum_i \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} + \frac{1}{2L} \sum_{q \neq 0} V_q(\xi_0) (\rho_q^\dagger \rho_q - N). \quad (12)$$

按照 Bohm-Pines 理论^[10], 存在一个最大波矢 q_c , 当 $q < q_c$ 时是集体自由度, 而 $q > q_c$ 时是单粒子自由度. 将 (11) 式分离出 $q < q_c$ 部分, 通过正则变换^[11], 可以得到体系的基态波函数为

$$\begin{aligned} \Psi &= D[\varphi] \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{L} \sum_{q < q_c} V_q(\xi_0) \frac{\rho_q^\dagger \rho_q}{2\hbar\omega_p(q)} \right\} \\ &= D[\varphi] \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{L} \sum_{i \neq j} \sum_{q < q_c} V_q(\xi_0) \frac{e^{iqz_{ij}}}{2\hbar\omega_p(q)} \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

它在形式上与 Jastrow 波函数 (10) 式相似. 如将 (10) 式中的 $u(z)$ 展开,

$$u(|z|) = \frac{1}{L} \sum_q e^{iqz} c_q = \frac{1}{2\pi} \int dq e^{iqz} c_q, \quad (14)$$

$$c_q = \int dz e^{-iqz} u(|z|). \quad (15)$$

则 (10) 式变为

$$\Psi = D[\varphi] \cdot \exp \left\{ \frac{1}{4L} \sum_q c_q (\rho_q^\dagger \rho_q - N) \right\}. \quad (16)$$

与 (13) 式进行比较, 考虑到 $V_q(\xi_0)$ 随 q 增大衰减很快 (注意 $K_0(|q|\xi_0)$ 的行为), 可取消 $q < q_c$ 的限制, 于是有

$$c_q = -\frac{2V_q(\xi_0)}{\hbar\omega_p(q)}, \quad (17)$$

式中 $\omega_p(q)$ 为等离子体集体振荡频率, 根据电子集体振荡理论^[11], 将涨落密度 ρ_q 对时间连续求二次微商, 即可得到等离子体频率为

$$\omega_p(q) = \sqrt{nq^2 V_q(\xi_0)/m} = \sqrt{2ne^2 K_0(|q|\xi_0)/m} |q|. \quad (18)$$

将 (18) 式代入 (17) 式, 有

$$c_q = -\frac{2}{|q|} \sqrt{\frac{\pi K_0(|q|\xi_0)}{k_F a_B}}. \quad (19)$$

利用 (14) 式, 最后得到 $u(|z|)$ 的积分表式

$$u(|z|) = -\frac{2}{\sqrt{\pi k_F a_B}} \int_0^\infty \cos qz \cdot \frac{\sqrt{K_0(q\xi_0)}}{q} dq. \quad (20)$$

上述被积函数在 $q \rightarrow 0$ 时有奇性, 这要求采取一定的极限过程. 首先将 (20) 式中被积函数里的 q 改为 $q + \varepsilon$,

$$u^\varepsilon(|z|) = -\frac{2}{\sqrt{\pi k_F a_B}} \int_0^\infty \cos[(q + \varepsilon)z] \cdot \frac{\sqrt{K_0(q + \varepsilon)\xi_0}}{q + \varepsilon} dq \quad (\varepsilon \rightarrow +0). \quad (21)$$

注意波函数 (10) 式有一性质, 在 $u(|z_{ij}|)$ 上加任何常数 u_0 不影响结果, 因为 u_0 的引进只使波函数改变归一化常数.

现在引进常数

$$u_0^\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi k_F a_B}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{K_0[(q + \varepsilon)\xi_0]}}{q + \varepsilon} dq. \quad (22)$$

于是关联因子可改变为

$$\begin{aligned} u(|z|) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [u^\varepsilon(|z|) + u_0^\varepsilon] \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi k_{\text{F}} a_{\text{B}}}} \int_0^\infty \sin^2(qz/2) \sqrt{K_0(q\xi_0)} / q dq. \end{aligned} \quad (23)$$

它是收敛的。于是,基态波函数(10)式可写成

$$\phi(z_1, z_2, \dots, z_N) = D[\varphi] \cdot F(z_1, z_2, \dots, z_N), \quad (24)$$

$$F(z_1, z_2, \dots, z_N) = \exp \left[\frac{1}{2} \sum_{i < j} u(|z_{ij}|) \right], \quad (24')$$

其中的关联因子 $u(|z_{ij}|)$ 由(23)式表示。这样的基态波函数就是相关基波函数^[8]。

四、关联函数的方程

在 F 中引进强度因子 λ

$$F(\lambda) \equiv \exp \left\{ \frac{\lambda}{2} \sum_{i < j} u(|z_{ij}|) \right\}, \quad (25)$$

则波函数亦为 λ 的函数

$$\Psi(\lambda) \equiv \Psi(z_1, z_2, \dots, z_N | \lambda) = F(\lambda) D[\varphi]. \quad (26)$$

按照关联函数定义,可有

$$g(z_{12} | \lambda) = \frac{1}{n^2} \frac{N!}{(N-2)!} \int |\Psi(\lambda)|^2 dz_3 \cdots dz_N / \int |\Psi(\lambda)|^2 dz_1 \cdots dz_N. \quad (27)$$

当 $\lambda = 0$, $g(z_{12} | 0)$ 即为 Hartree-Fock 关联函数;而 $\lambda = 1$ 时,就是所求的有相互作用的关联函数。将(27)式等号两边对 λ 求导,并利用卷积近似^[8,9,12],类似二、三维情况^[13,17],可以得到关联函数的方程为

$$g(z_{12} | \lambda) = g_{\text{HF}}(z_{12}) \exp \left\{ \int_0^\lambda d\lambda' B(z_{12} | \lambda') / g(z_{12} | \lambda') \right\}. \quad (28)$$

上式中

$$B(z_{12} | \lambda) \equiv \gamma(z_{12} | \lambda) g(z_{12} | \lambda) + 2\delta(z_{12} | \lambda) + \varepsilon(z_{12} | \lambda), \quad (29)$$

这里

$$\gamma(z_{12} | \lambda) = u(z_{12}) + 2B_{1a}(z_{12} | \lambda) + B_{2a}(z_{12} | \lambda), \quad (30)$$

$$B_{1a}(z_{12} | \lambda) = n \int dz_3 h(z_{13} | \lambda) u(z_{32}), \quad (31)$$

$$B_{2a}(z_{12} | \lambda) = n \int dz_3 h(z_{13} | \lambda) B_{1a}(z_{32} | \lambda). \quad (32)$$

而

$$\delta(z_{12} | \lambda) = n \int dz_3 h(z_{13} | \lambda) \gamma(z_{13} | \lambda) h(z_{32} | \lambda), \quad (33)$$

$$\varepsilon(z_{12} | \lambda) = n \int dz_3 h(z_{13} | \lambda) \delta(z_{12} | \lambda). \quad (34)$$

上述各一重积分的被积函数中 $h(z_{12} | \lambda)$ 由关联函数定义

$$h(z_{12} | \lambda) \equiv g(z_{12} | \lambda) - 1. \quad (35)$$

它满足归一条件

$$-n \int dz_2 h(z_{12}|\lambda) = 1. \quad (36)$$

对于一维体系

$$n = \frac{2k_F}{\pi} \equiv \frac{1}{r_s a_B}. \quad (37)$$

以 k_F^{-1} 作单位对 (28) 式中各积分式无量纲化, 那么就可以进行数值求解.

五、数值结果

求解方程 (28) 首先需要知道 $u(|z|)$ 和 $g_{HF}(z_{12})$, 为此, 我们先将它们给出.

对 $u(|z|)$ 的积分表式 (23) 进行无量纲化, 并作适当积分变换, 易得

$$u(|z|, \xi_0) \equiv u(|z|/\xi_0) = \frac{4}{\sqrt{\pi k_F a_B}} \int_0^\infty \left[\sin^2 \left(\frac{xz}{2\xi_0} \right) \sqrt{K_0(x)/x} \right] dx. \quad (38)$$

其行为如图 1 所示.

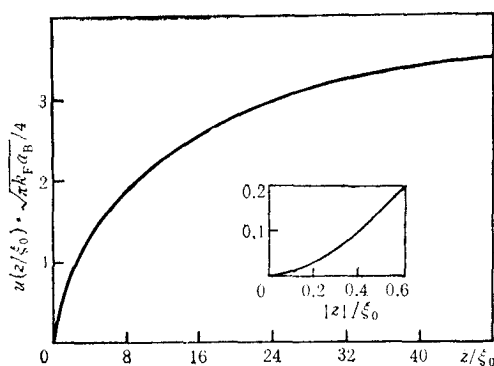


图 1 关联因子 $u(z)$

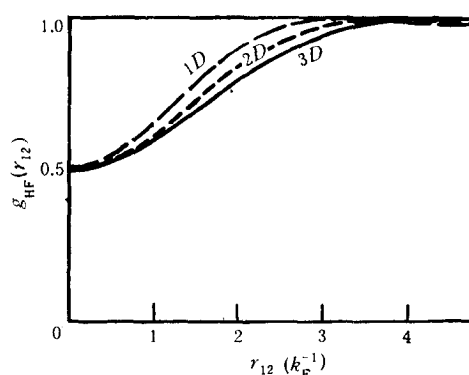


图 2 Hartree-Fock 关联函数 $g_{HF}(r)$

从图 1 中可以看到, 尽管 $|z|$ 增加到几十个 ξ_0^{-1} , $u(|z|/\xi_0)$ 上升很缓慢, 数值表明, 其行为呈对数型. 原点行为较为复杂, 我们特地将其放大并显示在图 1 的小方框内.

一维的 Hartree-Fock 关联函数可利用通常的电子气理论^[13,18]算得

$$g_{HF}(|z|) = 1 - 0.5 \left[\frac{\sin k_F z}{k_F z} \right]^2. \quad (39)$$

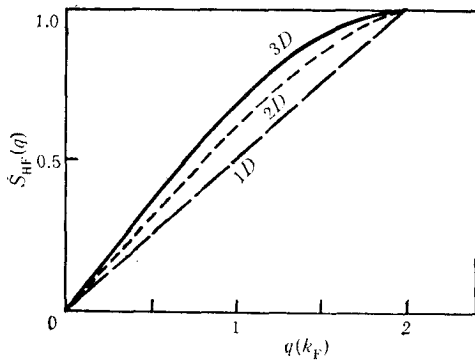
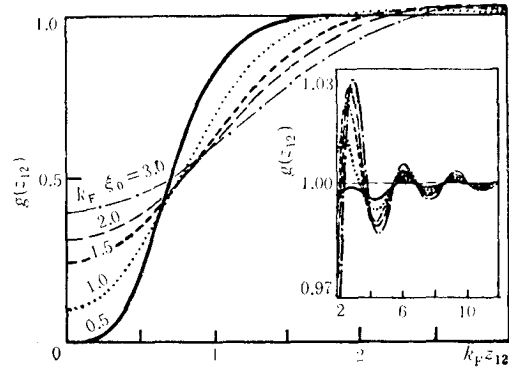
其对应的傅里叶变换, 即结构因子为

$$s_{HF}(q) = \begin{cases} \frac{1}{2} (q/k_F) & q < 2k_F, \\ 1 & q \geq 2k_F. \end{cases} \quad (40)$$

g_{HF} 与 s_{HF} 的曲线见图 2 和图 3, 为便于对照, 图上还画出了二、三维的结果.

为了便于检验数值迭代求解 (28) 式的可靠程度, 我们还要知道关于 $s(q)$ 的渐近行为.

对 (28) 式作傅里叶变换, 可以得到关于结构因子 $s(q)$ 的方程

图3 Hartree-Fock 结构因子 $s_{\text{HF}}(q)$ 图4 电子关联函数 $g(z)$

$$s(q|\lambda) = s_{\text{HF}}(q) \left[1 - s_{\text{HF}}(q) \left(\lambda n c_q + \frac{1}{2\pi} \int_0^\lambda d\lambda' \times \int dq' c_{q'} s^2(q'|\lambda') [s(|q+q'||\lambda) - 1] \right) \right]^{-1}. \quad (41)$$

当 $q \rightarrow 0$ 时, 我们得到长波行为的结构因子为

$$\lim_{q \rightarrow 0} s(q) = \frac{\sqrt{\pi k_F a_B}}{4} \frac{q/k_F}{\sqrt{K_0(q\xi_0)}}. \quad (42)$$

另外, 由介电函数理论, 可知结构因子与介电函数之间满足关系式^[11]

$$s(q) = -\frac{\hbar}{nv_q} \int_0^\infty \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] d\omega. \quad (43)$$

在 $q \rightarrow 0$ 时有 f 求和规则^[19,20]

$$\int_0^\infty d\omega \omega \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] = -\frac{\pi}{2} \omega_p^2(q) \quad (44)$$

以及 Kramers-Kronig 关系

$$\int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] = \frac{\pi}{2} \left[\frac{1}{\epsilon(q, 0)} - 1 \right], \quad (45)$$

可有

$$\lim_{q \rightarrow 0} \text{Im} \left[\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right] = -\frac{\pi}{2} \omega_p(q) \delta(\omega - \omega_p(q)). \quad (46)$$

这样, 就可得到一维电子气多体关联波函数应满足的必要条件为

$$\lim_{q \rightarrow 0} s(q) = \frac{\hbar \omega_p}{2nv_q} = \sqrt{\frac{\hbar^2 q^2}{4nmv_q}} = \frac{\sqrt{\pi k_F a_B}}{4} \frac{q/k_F}{\sqrt{K_0(q\xi_0)}}. \quad (47)$$

与 (42) 式比较, 可知本文所求的关联因子满足必要条件.

在坐标空间, 我们迭代求解了 $r_s = 10$ 情况下的关联函数的方程 (28). 图 4 给出了不同半径 ξ_0 的 ($k_F \xi_0 = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0$) 关联函数的数值结果. 为了显示量子振荡行为, 我们将 $|z_{12}|$ 数值较大处的 $g(z_{12})$ 放大尺寸绘于图 4 的小方框中.

从图 4, 我们得到如下结论:

1. 随着参数 ξ_0 减小, 原点处 ($|z_{12}| \rightarrow 0$) 的关联函数趋于零 (恒正的小量), 但其振

荡行为变弱,其随 $|z_{12}|$ 增大很快趋于 1, 表征了一维体系的关联特点.

2. 随着参数 ξ_0 增大, 量子振荡行为变得十分显著, 这实际上反映了三维长程库仑作用的行为, 与通常的三维电子气的结论一致.

本文已求得均匀的准一维电子体系的基态多体波函数和关联函数, 在此基础上可进一步研究分立晶格所产生的影响, 求出非均匀的准一维体系的电子关联函数, 那将有助于阐明准一维体系中的 $2k_F$ 不稳定性, 揭示有关电荷密度波 (CDW)、自旋密度波 (SDW) 和键密度波 (BDW) 的特性. 目前, 这些元激发的理论都未能完善地计入电子间的库仑相互作用, 将本文的方法用于这些一维特性的研究是很有意义的课题, 有关的工作正在进行之中.

参 考 文 献

- [1] 孙鑫, 物理学进展, **5**(1985), 469.
- [2] Yu. A. Firsov and V. N. Prigodin, *Phys. Rev.*, **126**(1985), 245.
- [3] T. J. Kistenmacher *et al.*, *Acta Cryst.*, **B30**(1974), 763.
- [4] K. Tsutsusmi *et al.*, *Solid State Commun.*, **22**(1977), 729.
- [5] A. Sacharoff and R. Westervelt, *Bulletin of APS*, **29**(1984), 341.
- [6] W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1979), 1968; *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [7] Z. G. Soos and S. Ramasesha, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5410.
- [8] F. Feenberg, *Theory of Quantum Fluids*, Academic, New York, (1969); C. W. Woo, *Physics of Liquid and Solid Helium*, ch5, John Wiley-Interscience, (1976).
- [9] S. Chakravarty and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 4815.
- [10] D. Bohm, K. Huang and D. Pines, *Phys. Rev.*, **107**(1957), 71.
- [11] D. Pines, *Elementary Excitations In Solids*, W. A. Benjamin Inc., New York, (1963).
- [12] F. Y. Wu and M. K. Chien, *J. Math. Phys.*, **11**(1970), 1912.
- [13] 冯伟国、孙鑫, 物理学报, **33**(1984), 1719.
- [14] 冯伟国、孙鑫, 复旦学报(自然科学版), **24**(1985), 165.
- [15] 冯伟国、孙鑫, 物理学报, **34**(1985), 866.
- [16] 陈雷、虞恩溪、孙鑫, 复旦学报(自然科学版), **24**(1985), 389.
- [17] 虞恩溪、孙鑫、钱永嘉, 低温物理学报, **8**(1986), 89.
- [18] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum Press, New York, (1981).
- [19] T. Ando *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **54**(1982), 437.
- [20] B. I. Lundquist, *Phys. Kondens. Mater.*, **6**(1976), 193; 206;
A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, **B3**(1971), 1888;
B. Vinter, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 4447.

THE ELECTRON CORRELATION FUNCTION OF QUASI ONE-DIMENSIONAL SYSTEM

FENG WEI-GUO SUN XIN

*(Department of Physics, Fudan University, Centre of Structure and element analysis,
University of Science and technology of China, Hebei)*

ABSTRACT

For the quasi one-dimensional electron systems with coulomb interaction, the many-body wave function is obtained on the basis of the correlation oscillation behavior of the electron gas, and the electron correlation function $g(|z_{12}|)$ for quasi one-dimensional systems has been calculated in this paper.