

激发态的相关基函数理论*

帅志刚 孙鑫

复旦大学物理系; 南京大学固体微结构物理实验室

傅柔励

中国科学院上海技术物理研究所 红外物理开放研究实验室

1988 年 12 月 15 日收到

本文根据相关基函数理论建立了电子相互作用体系的激发态理论。在 Chakravarty-Woo 方程的基础上, 利用泛函展开和卷积近似得到了单粒子激发而引起的电子密度分布和关联函数变化的自洽方程。由多体理论的激发能的定义出发, 求得了导电聚合物(考虑了电子相互作用)的能隙公式, 在已知的参数下, 给出了与实验相符的结果。

一、引 言

多体效应一直是物理学中复杂的可又随处可见的问题, 迄今为止, 尚无完整的理论处理。相关基函数理论 (Correlated-Basis-Functions, CBF) 最初是从研究量子液体中发展起来的^[1], 首先应用于研究强短程作用体系如 ^4He , ^3He 和核物质, 结果令人满意^[2]。后来此方法又用于研究长程作用的均匀电子液体^[3], 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^[4], 与标准的微扰论一致^[5]。近几年, 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, 建立了一套与密度泛函方法完全独立的方法^[6,7], 得到的表面能与实验相符。经冯伟国等人改进计算^[8], 逸出功与实验结果在高密度下与实验也相符。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, 得到了一系列新结果, 澄清了电子关联与化学键交错这一异议纷云的问题^[9]。

以上所述的理论均只用于研究基态性质, 不能计算激发问题。而电子激发或有限温度乃是凝聚态物理和统计物理的基本问题, 许多实验现象与之相关, 因此有必要建立 CBF 理论的激发态理论, 以望得到有效的、处理相互作用系统激发态的多体理论。

导电聚合物的出现不仅预示了许多实际用途, 并且也为物理学提出新的概念。近年来, 这方面已有许多研究工作。导电聚合物的一个共同点就是存在键交错或二聚化。文献[9]已澄清了二聚化的来源问题。与二聚化相联系的是在费密面打开能隙。对于聚乙烯^[10], 实验给出的能隙为 2eV。实验和理论分析都证明导电聚合物中电子-电子相互作用很重要。近期, 有关电子关联对单粒子激发的影响的研究工作很多, 如量子 Monte

* 国家自然科学基金资助的课题。

Carlo^[11], 重整化群方法^[12], 价键图方法^[13], Gutzwiller 变分法^[14]以及微扰理论^[15]. 所有这些理论都用 Hubbard 模型近似, 得到了相同的结论, 即电子关联使能隙增大许多, 在已知参数下, 聚乙炔的能隙高达 2.8eV^[12,14]. 但最近, Kivelson, Su, Schrieffer 和 Heeger (KSSH) 在 Hubbard 模型中加入键电荷排斥项^[16], 得出了与以上各家理论相反的结论, 即电子关联减小能隙. 因此就此问题存在争议^[17-20]. 其实, 以上各家理论对库仑关联考虑的都不完全. 导电聚合物系统能带很宽, 所以只取对角项的 Hubbard 模型显然不够. 考虑了一部分非对角项的 KSSH 理论只作了一级微扰, 并且只用了描述极短程相互作用的 δ 函数势, 因此有必要给出一个完整的描述. 本文将 CBF 理论发展到激发态情形, 并就电子关联与能隙这一问题作了完整的考虑, 得到了合理的结果.

二、CBF 理论

CBF 理论在许多领域内处理多体问题得到了成功, 其最主要的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, 反映了 Pauli 不相容原理带来的交换效应; 二是关联因子, 由相互作用决定. 波函数写为

$$\phi = F \cdot D[\varphi], \quad (1)$$

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

$D[\varphi]$ 为单电子轨道的 Slater 行列式, $u_{ij}, u_{ijk} \dots$ 为二体、三体... 关联因子. 对排斥系统, 密度不是很高时, 可只考虑二体关联. 因此, 波函数写为通常的 Jastrow-Feenberg 形式^[1]

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

关联因子 u_{ij} 中应包含变分参数, 由能量极小定. 实际计算中, 这种波函数以 n 粒子分布函数的形式出现.

$$P(1, 2, \dots, n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int |\phi|^2 dx_{n+1} \dots dx_N}{\int |\phi|^2 dx_1 dx_2 \dots dx_N} \quad (4)$$

$$\equiv P(1)P(2) \dots P(n)g(1, 2, \dots, n).$$

$P(1, 2, \dots, n)$ 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.

由定义式(4), 易得如下恒等式:

$$\int d^2P(2)(g(1, 2) - 1) = -1. \quad (5)$$

(5)式称为归一条件, 它在具体数值计算中起判据作用.

在波函数中引入强度因子 λ

$$\psi(\lambda) = \exp \left(\lambda \sum_{i < j} u_{ij} \right) D[\varphi]. \quad (6)$$

$\psi(0)$ 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 λ 有关. 将(4)式对 λ 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^[3]

$$P(1|\lambda) = P(1|0) \exp \left[\int_0^\lambda d\lambda' \int d2u_{12} P(12|\lambda') / P(1|\lambda') \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d2 \int d3u_{23} (P(123|\lambda') / P(1|\lambda') - P(23|\lambda')) \right]. \quad (7)$$

$$P(12|\lambda) = P(12|0) \exp \left\{ \lambda u_{12} + \int_0^\lambda d\lambda' \int d3 (u_{12} + u_{23}) P(123|\lambda') / P(12|\lambda') \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^\lambda d\lambda' \int d3 \int d4u_{34} [P(1234|\lambda') - P(12|\lambda')P(34|\lambda')] / P(12|\lambda') \right\}. \quad (8)$$

(7), (8) 式中含有三粒子、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^[21], 以单粒子和二粒子分布函数展开

$$g(123) = 1 + h_{12} + h_{23} + h_{31} + h_{12}h_{23} + h_{23}h_{31} + h_{31}h_{12} \\ + \int d4P(4)h_{14}h_{24}h_{34}, \quad (9)$$

$$g(1234) = 1 + \sum_{ij} h_{ij} + \sum_{ijk} h_{ij}h_{jk} + \sum_{ijkl} (h_{ij}h_{kl} + h_{il}h_{jk} + h_{ij}h_{kl}h_{kl}) \\ + \sum_{ijk} \int d5P(5)h_{i5}h_{j5}h_{k5} + \int d5P(5) \prod_{i=1}^4 h_{i5} \\ + \sum_{ijkl} h_{kl} \int d5P(5)h_{i5}h_{j5}h_{k5} + \sum_{ijkl} \int d5 \int d6P(5)P(6)h_{i5}h_{j5}h_{k5}h_{l5}h_{56}.$$

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

将 $g(123)$, $g(1234)$ 的卷积展开代入(7), (8)式中, 便可得到 $P(1)$, $g(12)$ 的封闭方程^[8]

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

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

其中 $A(1) = A_1(1) + A_2(1) + A_3(1) + A_4(1) + A_5(1) + A_6(1)$,

$$A_1(1) = \int d2u(12)P(2),$$

$$A_2(1) = \int d2P(2)u(12)h(12),$$

$$A_3(1) = \int d2P(2)r_1(12),$$

$$A_4(1) = \int d2P(2)h(12)A_2(2),$$

$$A_5(1) = \frac{1}{2} \int d2P(2)h(12)r_1(12),$$

$$\begin{aligned}
 A_6(1) &= \int d^2P(2)h(12)A_5(2), \\
 \gamma_1(12) &= \int d^3P(3)h(13)u(23), \\
 K(12) &= \gamma(12) + (\delta(12) + \delta(21) + \zeta(12) + \xi(12))/g(12), \\
 \gamma(12) &= u(12) + \gamma_1(12) + \gamma_1(21) + \gamma_2(12), \\
 \gamma_2(12) &= \int d^3P(3)h(13)\gamma_1(23), \\
 \delta(12) &= \int d^3P(3)h(13)h(23), \\
 \zeta(12) &= \int d^3P(3)h(13)\delta(32), \\
 \xi(12) &= \int d^3P(3)h(13)h(23)A(3).
 \end{aligned}$$

联合迭代方程(10),(11)的边界条件由能带论给出.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 $g(12|1)$. 冯伟国等人在一维均匀与非均匀、三维均匀情况求解了此方程^[8]. 二维均匀结果由虞恩溪等人得到^[22].

对于长程相互作用,由 Bohm-Pines 的电子气集体振荡理论^[23],通过正则变换可得到关联因子 $u(12)$ 的形式;对于短程相互作用,则可用二体波函数的形式给出 $u(12)$ 的形式^[24],简单地,由 WKB 方法,可将关联因子写为

$$u(12) = -\eta v^r(12). \quad (12)$$

$v(12)$ 为相互作用势, η, γ 为变分参数,由总能量极小确定. 求出 $P(1), g(12)$, 在卷积分近似下,就将波函数确定了,因此便可处理各种物理性质.

三、激发态的相关基函数理论

若系统受激,如电子从价带跃迁到导带,则构成激发态. 由于变分波函数(3)式中的关联因子由电子的集体振荡决定,所以可望在单粒子激发过程中关联因子不会改变,因此可如下构造出系统的激发态波函数:

$$\psi^c = \exp\left(\sum_{ij} u_{ij}\right) D[\varphi_{\theta-\tau}]. \quad (13)$$

u_{ij} 仍取基态形式, $D[\varphi_{\theta-\tau}]$ 则表示用单粒子激发态 θ 替代基态 τ 的行列式, θ 或 τ 可代表一个态,也可代表一些态的集合,只要这些态的激发不引起集体激发.

按上一节的方法,同样可得到激发态的密度分布 $P^c(1)$ 和关联函数 $g^c(12)$ 的迭代方程.

$$P^c(1|\lambda) = P^c(1|0) \exp\left(\int_0^\lambda d\lambda' A^c(1|\lambda')\right), \quad (14)$$

$$g^c(12|\lambda) = g^c(12|0) \exp\left(\int_0^\lambda d\lambda' K^c(12|\lambda')\right). \quad (15)$$

A^c, K^c 形式上与(10),(11)式中的一样,只要将 P, g 换为 P^c, g^c 就行. 由于是少数粒子受激,所以 P^c, g^c 可写为

$$P^c = P + p/N, \quad (16)$$

$$g^c = g + G/N. \quad (17)$$

若不考虑关联, $p(1|0)$ 和 $G(12|0)$ 可以直接给出. 由定义式(4), 可得

$$P(1|0) = \sum_{k_s} |\varphi_{k_s}(1)|^2, \quad (18)$$

$$g(12|0) = 1 - \frac{\left| \sum_k \varphi_{k_s}^*(1) \varphi_{k_s}(2) \right|^2}{P(1|0)P(2|0)}. \quad (19)$$

φ_{k_s} 为单电子轨道. 为方便起见, 设一个粒子由价带的 τ 激发到导带 θ , 则激发后的 $P^c(1|0)$ 为

$$P^c(1|0) = \sum_{k_s} |\varphi_{k_s}(1)|^2 + |\varphi_{\theta}(1)|^2 - |\varphi_{\tau}(1)|^2,$$

因此
$$p(1|0) = N(|\varphi_{\theta}(1)|^2 - |\varphi_{\tau}(1)|^2). \quad (20)$$

φ 在全空间归一, $\varphi \sim 1/\sqrt{N}$, 因而 p 是有限量. 激发后的 $g^c(12|0)$ 为

$$\begin{aligned} g^c(12|0) &= g(12|0) + \frac{1}{N} \left(\frac{p(1|0)}{P(1|0)} + \frac{p(2|0)}{P(2|0)} \right) (1 - g(12|0)) \\ &\quad - 2\text{Re}(\varphi_{\theta}^*(1)\varphi_{\theta}(2) - \varphi_{\tau}^*(1)\varphi_{\tau}(2)) \sum_k \varphi_k^*(1)\varphi_k(2)/P(1|0)P(2|0) \\ &\quad - |\varphi_{\theta}^*(1)\varphi_{\theta}(2) - \varphi_{\tau}^*(1)\varphi_{\tau}(2)|^2/P(1|0)P(2|0), \\ G(12|0) &= -h(12|0)(p(1|0)/P(1|0) + P(2|0)/P(2|0)) \\ &\quad - 2N\text{Re}(\varphi_{\theta}^*(1)\varphi_{\theta}(2) - \varphi_{\tau}^*(1)\varphi_{\tau}(2)) \sum_k \varphi_k^*(1)\varphi_k(2)/P(1|0)P(2|0) \\ &\quad - N|\varphi_{\theta}^*(1)\varphi_{\theta}(2) - \varphi_{\tau}^*(1)\varphi_{\tau}(2)|^2/P(1|0)P(2|0). \end{aligned} \quad (21)$$

(21)式中最后一项为 $1/N$ 小量, 前二项均为有限的. 保留这项的原因是, 前二项虽是有限的, 但是距离的衰减函数; 而最后这项虽是 $1/N$ 小量, 却是周期函数, 就全空间积分而言, 贡献相同. 由归一化条件(5)式, 可得

$$\int d2(P(2)G(12) + p(2)h(12)) = 0. \quad (22)$$

将(18)–(21)式代入上式, 不难验证(22)式成立, 因而证明(21)式中的 $1/N$ 项应计入.

CBF 的关键是求解含相互作用的 P, g . 对激发态来讲, 应确定含相互作用的 p, G .

将(16), (17)式代入(14), (15)式中, 注意到 A, K 为 P, g 的泛函, 可将 A^c, K^c 对 P, g 作泛函展开, 保留到 $1/N$ 项

$$A^c(1) = A(1) + \int dy \frac{\delta A(1)}{\delta P(y)} \frac{1}{N} p(y) + \int dy \int dz \frac{\delta A(1)}{\delta g(yz)} \frac{1}{N} G(yz). \quad (23)$$

$$K^c(12) = K(12) + \int dy \frac{\delta K(12)}{\delta P(y)} \frac{1}{N} p(y) + \int dy \int dz \frac{\delta K(12)}{\delta g(yz)} \frac{1}{N} G(yz). \quad (24)$$

将(16), (17), (23), (24)式代入(14), (15)式中, 得

$$\frac{p(1|\lambda)}{P(1|\lambda)} = \frac{P(1|0)}{P(1|0)} + \int_0^{\lambda} d\lambda' \left[\int dy p(y|\lambda') \frac{\delta A(1)}{\delta P(y)} + \int dy dz G(yz) \frac{\delta A(1)}{\delta g(yz)} \right], \quad (25)$$

$$\frac{G(12|\lambda)}{g(12|\lambda)} = \frac{G(12|0)}{g(12|0)} + \int_0^\lambda d\lambda' \left[\int dy p(y) \frac{\delta K(12)}{\delta P(y)} + \int dy dz G(yz) \frac{\delta K(12)}{\delta g(yz)} \right]. \quad (26)$$

等号右边 λ 积分中各量均与 λ' 有关, 为简明起见, 略去未写. 将 A, K 作泛函微商后代入以上二式, 可得关于 p, G 的三重积分迭代方程, 由于公式过于冗长, 在此略去不写. 迭代方程出现三重积分使数值求解相当困难. 注意到函数 h 随距离衰减得很快, 同时考虑归一化条件(5)式, 可对(25),(26)式等号右边出现的二、三重积分式作如下近似:

$$\int d^2P(2)h(12)f(2) \approx -f(1). \quad (27)$$

这种近似在金属表面的 CBF 理论^[6,7]中用过, 结果表明是合理的, 特别是对短程关联更合适. 这样, 在迭代方程中只出现一重积分, 为数值求解省去许多机时. 近似后的迭代方程为

$$\frac{p(1|\lambda)}{P(1|\lambda)} = \frac{p(1|0)}{P(1|0)} + \int_0^\lambda d\lambda' D(1|\lambda'), \quad (28)$$

$$\frac{G(12|\lambda)}{g(12|\lambda)} = \frac{G(12|0)}{g(12|0)} + \int_0^\lambda d\lambda' E(12|\lambda'), \quad (29)$$

$$D(1|\lambda) = \int dy p(y|\lambda) (\tau_3(1y) + h(1y)A_{125}(y)) - \frac{f(1)}{P(1)} + \int dy G(1y)P(y)A_{125}(y),$$

$$E(12|\lambda) = \frac{G(12)}{g(12)} (\tau(12) - K(12)) + \frac{1}{g(12)} \left\{ \int dy p(y) [h(1y)h(2y) \cdot (\tau_3(1y) + \tau_3(2y) + A(y)) + h(1y)(\tau_3(2y) + \delta(y2)) + h(2y)(\tau_3(1y) + \delta(y1))] + \int dy P(y) [G(1y)(\tau_3(2y) + \tau_3(1y)h(2y)/2 + \tau_3(2y)h(2y) + \delta(y2) + A(y)h(2y)) + G(2y)(\tau_3(1y) + \tau_3(2y)h(1y)/2 + \tau_3(1y)h(1y) + \delta(y1) + h(1y)A(y))] - h(12) \int dy p(y) [\tau_3(1y) + \tau_3(2y) + (h(1y) + h(2y))A_{125}(y)]/2 + h(12)(f(1)/P(1) + f(2)/P(2))/2 - h(12) \int dy P(y)(G(1y) + G(2y))A_{125}(y)/2 \right\},$$

其中

$$A_{125}(y) = A_1(y) + A_2(y) + A_5(y).$$

$f(1)$ 为与 G 中高阶小量有关的周期函数. 以上 D, E 式等号右边各量均与 λ 有关, 为了方便均省略未写. E 的表达式中已将 G 中的高阶小量贡献分离出来, 分出为显见这些项的贡献与其他项相当. 这就提醒我们在作小量展开时应该注意, 并非任何情况下高阶小量都可忽略. 作者曾将(21)式中的 $1/N$ 小量略去, 但结果未成. 当然要严格求解此量是相当困难, 因为需要建立其迭代方程, 因而需 A, K 的二阶泛函展开, 结果是不可想象的. 实际上这个量只与周期函数积分有贡献, 方程(24),(25)中只有几项与之有关. 作为近似, 可用无关联的(21)式代替这个 $1/N$ 小量, 使它在迭代过程中不变, 这虽使每次迭代都有点误差, 但不大, 特别是相互作用不太强时, 结果很好, 其标志就是迭代每一步都使恒等

式(22)和(5)成立,而忽略此项则(22)式不成立.

将(10),(11),(28),(29)四式联立求解,便求得 P, g, p, G , 在卷积近似下便求得了波函数,因而有关激发态的性质也包含于其中.

四、导电聚合物的电子关联与能隙

第一节已简要介绍了有关导电聚合物中电子关联与能隙的一些研究工作和争议. 这些工作除价键图方法外还有一个共同的不足,即计算出的能隙并不是按多体理论给出的定义的能隙,如 Gutzwiller 变分法^[4],其能隙只是哈密顿量中的与电-声子耦合有关的变分参数,在不考虑电子关联时,它是能隙,但作者自己也在文中讲到,这个变分参数与能隙的关系仍有待澄清.

对多体问题而言,一个电子态的变化,必然引起其他电子变化,因此能隙应定义为激发一个电子从价带项到导带低的能量,即

$$E_g = E^e - E^g. \quad (30)$$

$E^{e(g)}$ 是激发态(基态)系统总能量. 我们将用第三节中的理论和此定义计算能隙.

电子晶格系统的哈密顿量为

$$H = H_0 + H' + H_+ \quad (31)$$

H_0 为单电子哈密顿量, H_+ 为正电背景, H' 为电子-电子相互作用.

$$H_0 = \sum_i \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_l V(x_i - X_l) \right],$$

$$H' = \sum_{i < j} v(ij).$$

用变分波函数(3)式,可得系统总能量

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{\mu(\text{occ})} e_\mu + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \quad (32)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \int d1(P(1) - n_0) \int d2(P(2) - n_0)v(12),$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{2} \int d1P(1) \int d2P(2)v(12)(g(12) - 1),$$

$$\varepsilon_3 = \frac{\hbar^2}{8m} \int d1P(1) \int d2P(2)g(12)(\nabla_1 u_{12})^2,$$

$$\varepsilon_4 = \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3P(123)(\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}).$$

(32)式等号右端第一项为单电子总能量, ε_1 为静电能, ε_2 为交换能, $\varepsilon_3, \varepsilon_4$ 为关联能. 对一维导电聚合物,还应加上一项由二聚化引起的晶格弹性能 S

$$S = \frac{1}{2} K \sum_l (X_{l+1} - X_l - a)^2.$$

这一项对基态的确定起着重要作用.

对 ε_4 作卷积近似(见(9)式)

$$\begin{aligned}\varepsilon_4 &= \varepsilon_{41} + \varepsilon_{42} + \varepsilon_{43}, \\ \varepsilon_{41} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 P(1)P(2)P(3)g(12)g(13)(\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}), \\ \varepsilon_{42} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 p(1)p(2)p(3)[h(23)(h(12) + g(12))]\nabla_1 u_{12} \cdot \nabla_1 u_{13}, \\ \varepsilon_{43} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int d1 \int d2 \int d3 P(1)P(2)P(3) \int d4 P(4)h(14)h(24)h(34)\nabla_1 u_{12} \cdot \nabla_1 u_{13}.\end{aligned}$$

若用激发态波函数(13)式来求总能量,也得与(32)式相同表式,只是 P, g 应代以 P^e, g^e . 代入能隙定义式(30),并用展式(16),(17),保留到 $1/N$ 阶量,得

$$\begin{aligned}E_g &= e_0 - e_\tau + \delta\varepsilon_1 + \delta\varepsilon_2 + \delta\varepsilon_3 + \delta\varepsilon_4, \quad (33) \\ \delta\varepsilon_1 &= \varepsilon_1^e - \varepsilon_1 = \int_0^a d1 p(1) \left[d2(P(2) - n_0)v(12) \right], \\ \delta\varepsilon_2 &= \int_0^a d1 p(1) \left[d2 P(2)(g(12) - 1)v(12) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \int_0^a d1 P(1) \int d2 P(2)v(12)G(12) \right], \\ \delta\varepsilon_3 &= \frac{\hbar^2}{8m} \left[2 \int_0^a d1 p(1) \int d2 P(2)g(12)(\nabla_1 u_{12})^2 + \int_0^a d1 P(1) \int d2 P(2)G(12)(\nabla_1 u_{12})^2 \right], \\ \delta\varepsilon_{41} &= \frac{\hbar^2}{8m} \left\{ \int_0^a d1 p(1) \left[\int d2 P(2)g(12)(\nabla_1 u_{12}) \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 \int_0^a d1 P(1) \left[\int d2 P(2)g(12)(\nabla_1 u_{12}) \right] \right. \\ &\quad \left. \cdot \left[\int d2 (\nabla_1 u_{12})(p(2)g(12) + P(2)G(12)) \right] \right\}, \\ \delta\varepsilon_{42} &= \frac{\hbar^2}{8m} \int_0^a d1 P(1) \int d2 \int d3 P(2)P(3)(\nabla_1 u_{12}) \cdot (\nabla_1 u_{13}) \\ &\quad \cdot \left[\left(\frac{p(1)}{P(1)} + \frac{p(2)}{P(2)} + \frac{p(3)}{P(3)} \right) h(23)(1 + 2h(12)) \right. \\ &\quad \left. + 2h(23)G(12) + G(23)(1 + 2h(12)) \right], \\ \delta\varepsilon_{43} &= \frac{\hbar^2}{8m} \left\{ \int_0^a d1 P(1) \int d2 P(2) \left[\left(\frac{p(1)}{P(1)} + \frac{p(2)}{p(2)} \right) h(12) + G(12) \right] \right. \\ &\quad \cdot \left[\int d3 P(3)h(23)\nabla_1 u_{13} \right]^2 + 2 \int_0^a d1 P(1) \int d2 P(2)h(12) \\ &\quad \cdot \left[\int d3 P(3)h(23)\nabla_1 u_{13} \right] \cdot \left[\int d3 \nabla_1 u_{13}(P(3)G(23) + p(3)h(23)) \right] \left. \right\}\end{aligned}$$

上式中 $\int dn$ 是对全空间积分, 0 到 a 积分是由于 $\frac{1}{N} \int d1$, 而 $\int d1$ 是周期性的全空间积分, 因此得到的能隙是有限量.

具体求解中, 我们选取一维方势阱模型 (Kronig-Penry 模型), 取晶格常数 $a = 1.22 \text{ \AA}$ (聚乙炔), 阱高 $V_0 = 70 \text{ eV}$, 阱宽 $b = 0.4 \text{ \AA}$, 弹性常数 $K = 69 \text{ eV/\AA}^2$. 这给出能带宽度 $W = 10.5 \text{ eV}$, 电声子耦合常数 $\lambda = 0.2$. 在导电聚合物如聚乙炔中由于 σ 键

电子对 π 电子有屏蔽,因而可将电子相互作用取为

$$v(ij) = \frac{U}{\sqrt{1 + (x_i - x_j)^2/a^2}} e^{-\beta|x_i - x_j|/a} \quad (34)$$

U, β 分别为相互作用强度和屏蔽常数.

若不计入电子关联,则在上述已知参数下,晶格二聚化位移 $u = 0.025 \text{ \AA}$, 相应的能隙 $E_g = 1.38 \text{ eV}$, 与实验^[10]给出的 $u = 0.03 \text{ \AA}$, $E_g = 1.9-2 \text{ eV}$ 不符. 目前实验和理论分析提出 $U \sim 4 \text{ eV}$. 通过对基态波函数变分, 可得二聚化 u 与屏蔽常数 β 的关系, 如图 1 所示. 当 $u = 0.03 \text{ \AA}$ 时, $\beta \approx 1.5$, 因此, 虽然 β 是不确定的, 但不可调, 在实验给出的二聚化位移下, β 被定下来了. 在这组参数下, 我们求解了联立方程(10), (11), (28), (29), 并将所得结果代入能隙公式(33)中进行数值积分, 结果为

$E_g = 2.04 \text{ eV}$

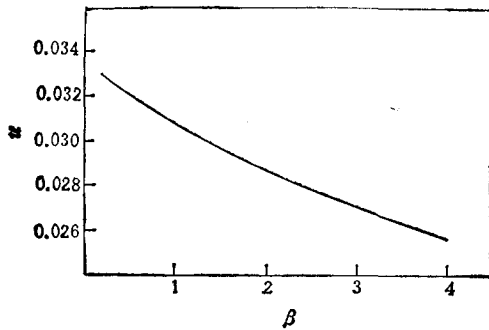


图 1 $U=4 \text{ eV}$ 下二聚化 u 与屏蔽因子 β 的关系

可见我们的理论与实验相符合, 同时

也进一步说明导电聚合物中电子关联不可忽略, Hubbard 模型对于此系统是不完全的.

本文给出的理论形式是普遍的, 不仅可以计算光学能隙, 也可求解一般的多体理论中的激发态问题. 进一步的研究工作正在进行. 同时, 对于导电聚合物能隙随相互作用强度和屏蔽因子、电声子耦合常数变化的关系也正进行数值计算. 初步结果表明, 在作用程很短时, 能隙会因电子关联增加而减小, 这与 KSSH 的结果一致^[16].

作者感谢 W. P. Su, K. Maki, S. Kivelson, 冯伟国、吴长勤对本工作的有益讨论和帮助, 并感谢 863-715-22 项目对本课题的支持.

- [1] E. Feenberg, *Theory of Quantum Fluids*, Academic Press, N. Y., (1969).
- [2] C. W. Woo, *Physics of Liquids and Solid Helium*, Ch. 5, John-Wiley Interscience, (1976).
- [3] S. Chakravarty and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 4815.
- [4] V. T. Rajan and C. W. Woo, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 4048.
- [5] L. G. Caron, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 5025.
- [6] 孙鑫等: *物理学报*, **31**(1982), 1466; 1474.
- [7] X. Sun *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 5599.
- [8] FENG Weiguo, Ph. D. Thesis of Fudan University, (1988).
- [9] Changqin Wu, Xin Sun and K. Nasu, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 831.
- [10] Z. Vardeny, J. Orenstein and G. L. Baker, *Phys. Rev. Lett.*, **50**(1983), 2032.
- [11] D. K. Campbell *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **52**(1984), 1717.
- [12] G. Hayden and E. Mele, *Phys. Rev.*, **B32**(1985), 6527.
- [13] Z. G. Soos and S. Ramasesha, *Phys. Rev.*, **bf B29**(1984), 5410.
- [14] D. Baeriswyl and K. Maki, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 6633.
- [15] W. Wu and S. Kivelson, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8546.
- [16] S. Kivelson, W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1899.

- [17] D. Baeriswyl and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 71.
[18] J. T. Gammel and D. K. Campbell, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 71.
[19] A. Painelli and A. Girlando, *Solid State Commun.*, **66**(1988) 273.
[20] S. Kivelson *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 72.
[21] F. Y. Wu and M. Chien, *J. Math. Phys.*, **11**(1970), 1912.
[22] YU Enxi, QIAN Yongjia and SUN Xin, *Chin. J. Low Temp. Phys.*, **8**(1986), 81.
[23] D. Pines, *Elementary Excitation in Solids*, W. A. Benjamin Inc. N. Y., (1963).
[24] G. Mahan, *Many-Particle Physics*, N. Y., Plenum Press, (1981).

CORRELATED-BASIS-FUNCTION THEORY FOR EXCITED STATES

SHUAI ZHI-GANG SUN XIN

Department of Physics, Fudan University, Shanghai;

Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University

FU ROU-LI

Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica

(Received 15 December 1988)

ABSTRACT

We developed a many-body method to calculate the electron correlated basis function of excited state. Based on the Chakravarty-Woo equation and functional expansion and convolution approximation, we got the linear integral iteration equation for the variation of density and correlation function, so the wave function, due to electron excitation. A general formula for excitation energy in many-body problem is obtained. From this and the known experimental data, we found the energy gap and electron correlation in 1-*d* conducting polymer. The result is in good accordance with the experiment.