

氢链中的 Peierls 机理 (I)*

Hartree-Fock 解的二聚化

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

本文对无限长氢链中是否存在 Peierls 不稳定性做 *ab initio* 计算的研究. 利用高斯型轨道基组和无限长氢链的周期性, 在近邻基础上, 构造出一组完备的正交归一的基波函数, 解析对角化 Fock 矩阵, 做限制的 Hartree-Fock 的分子轨道自洽场中原子轨道线性组合(LCAO-MO-SCF)计算. 总能量与二聚化的关系曲线 $E_{\text{RHF}}(u)$ 表明, 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, Peierls 不稳定性依然在这一体系中有具体的表现.

PACC: 3120; 7125C

一、引 言

早在 1955 年, Peierls 就指出一维导体的 Peierls 不稳定性^[1]. 普遍地认为, 对于一种无相互作用的电子体系而言, 不论电子-晶格之间的耦合多么弱, 这种体系都要发生晶格畸变的^[1,2].

近 10 多年来, 导电聚合物的研究取得了重大进展^[3]. 1974 年, 白川英树 (Shirakawa) 等人首次合成聚乙炔 (polyacetylene) 薄膜^[4], 它是绝缘体. 1977 年, 白川和 MacDiarmid, Heeger 等人通过掺杂使聚乙炔的电导率提高了 12 个数量级, 变为良导体^[5,6], 这类新材料的出现物理学与化学之间开辟出一个活跃的边缘学科——导电聚合物.

1979 年, 苏武沛等人提出 SSH 模型^[7], 目的用于解释导电聚合物的各种性质, 证实这类体系存在二聚化, 根据 Peierls 相变来解释二聚化的物理成因, 认为它来源于电子-晶格相互作用. 并由此建立了导电聚合物的孤子、极化子理论, 取得一些与实验相符的理论解释. 80 年代中期以来, 人们进一步认识到导电聚合物中电子相互作用十分重要. 实验研究和理论分析都指出电子-电子相互作用对聚合物的性质影响很大^[8,9].

所有以上工作都是停留在一维模型势的基础上展开的. 1990 年以来, 有人尝试着对一维真实的库仑相互作用下晶格畸变的问题展开论证. Ashkenazi 等人首先对这套理论

* 国家自然科学基金与国家“863”高技术项目资助的课题.

框架提出强有力的质疑^[10], 他们采用 LDA 方法, 计算聚乙炔体系的总能量, 发现与 Peierls 机理相违背的结论, 没有二聚化存在。后来, 又有一些文献报道, 同样用定域密度近似 (LDA) 方法, 发现得到的二聚化能量及大小仅是实验观察值的 20%^[11]。最近, König 等人采用 LCAO-MO-SCF 方案做 *ab initio* 计算, 克服了 LDA 中所采用的定域密度近似, 包含了精确的交换作用, 得到与实验非常接近的理论值^[12]。非定域的交换作用在这里起着十分重要的作用。

由此可见, 在具有库仑相互作用的一维体系中, Peierls 机理是否成立? 在国际上存在热烈的争论。这是低维凝聚态物理中的一个基本性课题, 特别重要, 必须加以澄清。由于不稳定体系的电子关联是复杂的多体问题, 不能严格求解, 必须用完善的电子关联理论才能加以澄清。我们从两方面来改进现有的密度泛函理论: 1. 用相关基函数表示多体波函数, 它能更好地包括电子关联; 2. 针对氢链来计算, 这可简化原子结构, 使得电子关联算得更准。在进行完全的电子关联计算之前, 必须先做 Hartree-Fock 解。本文是我们工作的第一部分, 基于 LCAO-MO-SCF 理论, 配以单 ζ 的 STO-4G 轨道基组, 在限制的 Hartree-Fock 水平上做 *ab initio* 计算。结果表明, 金属氢链基态是不稳定的, 无限长的氢链中会出现明显的二聚化现象。在此基础上, 就可以进一步考虑电子关联, 这将作为第二部分发表。

二、理论方法

对于无限长氢链体系, Hamiltonian 可写成(原子单位 (au))

$$\hat{H} = \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < j} \hat{g}_{ij} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{1}{R_{\alpha\beta}}, \quad (1)$$

其中因为二聚化是静态问题, 不考虑晶格振动。此时

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \left[-\frac{1}{r_{i\alpha}} \right], \quad (2)$$

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3)$$

作为隐含规则, 指标 $i, j, \dots$ 代表电子坐标; $\alpha, \beta, \dots$ 代表格点坐标。

对于多电子体系, 在考虑电子关联以前, 先要得到 Hartree-Fock 的自洽解, Hartree-Fock 方程为

$$\hat{F}\phi_i = \left[\hat{h}(1) + \sum_{j=1}^n (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (4)$$

其中库仑算符和交换算符分别为

$$\hat{J}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \phi_j(2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2, \quad (5)$$

$$\hat{K}_j(1) \phi_i(1) = \int \phi_i(2) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) d\tau_2. \quad (6)$$

设原子轨道为 $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_m$ 构成一组基集合, 将分子轨道表示为 $\{\varphi_\mu\}$ 的线性组合

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (7)$$

从变分法得到久期方程 (Roothaan 方程)^[13]

$$\sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0. \quad (8)$$

假设原子轨道都是实函数组, 则在闭壳层的情况下,

$$F_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \hat{F} \varphi_{\nu} d\tau = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right]. \quad (9)$$

这里有关量定义如下:

$$h_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \hat{h} \varphi_{\nu} d\tau, \quad (10)$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \varphi_{\mu}(1) \varphi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\lambda}(2) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (11)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} d\tau, \quad (12)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_i^{occ} C_{\mu i}^* C_{\nu i}. \quad (13)$$

1. 选择基波函数组

由原子波函数 (H_{1s}) 构造正交归一完备的基波函数组. 考虑近邻近似, 并利用氢链的周期性构型(含二聚化), 如图 1, 可知基波函数组为

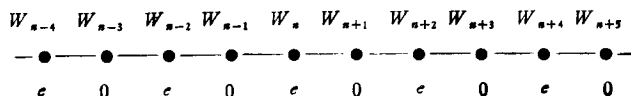


图 1 氢链的周期性构型(有二聚化)

$$\begin{aligned} W_{n-1} &= A\varphi_{n-2} + B\varphi_{n-1} + C\varphi_n, \\ W_n &= C\varphi_{n-1} + B\varphi_n + A\varphi_{n+1}, \\ W_{n+1} &= A\varphi_n + B\varphi_{n+1} + C\varphi_{n+2}. \end{aligned} \quad (14)$$

根据基波函数组的正交归一性质, 可知

$$\langle W_n | W_n \rangle = 1, \langle W_n | W_{n+1} \rangle = 0, \langle W_n | W_{n-1} \rangle = 0. \quad (15)$$

于是, 可以确定系数 A, B, C , 进而正交归一波函数组得以确定.

格点上的原子波函数

$$\varphi_n(\mathbf{r}) = \varphi_{1s}(\zeta, \mathbf{r}_n). \quad (16)$$

采用 Gauss 型轨道基组来表示原子轨道 (STO-4G)^[14]

$$\varphi_{1s}(\zeta, \mathbf{r}_n) = \sum_{\kappa=1}^4 c_{\kappa} \chi_{\kappa} [a_{\kappa} \zeta^2, \mathbf{r}_n]. \quad (17)$$

2. Fock 矩阵元的解析对角化

选定一组正交归一的完备基波函数组后, Roothaan 方程简化为标准的本征值方程

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \delta_{\mu\nu}) C_{\nu i} = 0. \quad (18)$$

根据氢链的周期性,可以把本征值方程,归结为 Fock 算符的二次量子化表示

$$\begin{aligned} \hat{F}_i = & \sum_n F_{00} a_{n,i}^+ a_{n,i} + \sum_{n_o} F_{01} (a_{n_o+1,i}^+ a_{n_o,i} + \text{H.c.}) \\ & + \sum_{n_o} F_{0-1} (a_{n_o+1,i}^+ a_{n_o,i} + \text{H.c.}) + \sum_n F_{02} (a_{n+2,i}^+ a_{n,i} + \text{H.c.}) \\ & + \sum_{n_o} F_{03} (a_{n_o+3,i}^+ a_{n_o,i} + \text{H.c.}) + \sum_{n_o} F_{0-3} (a_{n_o+3,i}^+ a_{n_o,i} + \text{H.c.}) \\ & + \sum_n F_{04} (a_{n+4,i}^+ a_{n,i} + \text{H.c.}) + \sum_{n_o} F_{05} (a_{n_o+5,i}^+ a_{n_o,i} + \text{H.c.}) \\ & + \sum_{n_o} F_{0-5} (a_{n_o+5,i}^+ a_{n_o,i} + \text{H.c.}) + \dots, \end{aligned} \quad (19)$$

其中 $a_{n,i}^+$ 和 $a_{n,i}$ 算符用来描述在格点 n 产生和湮没一个电子,

$$W_{n,i} = a_{n,i}^+ |0\rangle. \quad (20)$$

为了能够用解析的办法把 Fock 算符对角化,考虑到基波函数随距离要很快地衰减,取五近邻已足够.

作变换

$$C_{k,i}^e = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(-ikna) a_{n,i}, \quad C_{k,i}^c = \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_n \exp(-ikna) (-1)^n a_{n,i}, \quad (21)$$

反变换

$$a_{n_c,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ikn_c a) (C_{k,i}^e + iC_{k,i}^c), \quad a_{n_o,i} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \exp(ikn_o a) (C_{k,i}^e - iC_{k,i}^c). \quad (22)$$

Fock 算符写成

$$\begin{aligned} \hat{F}_i = & \sum_k F_{00} (C_{k,i}^{e\dagger} C_{k,i}^e + C_{k,i}^{c\dagger} C_{k,i}^c) \\ & + \sum_k [(F_{01} + F_{0-1}) \cos(ka) + (F_{03} + F_{0-3}) \cos(3ka) + (F_{05} + F_{0-5}) \cos(5ka)] \\ & \cdot (C_{k,i}^{e\dagger} C_{k,i}^e - C_{k,i}^{c\dagger} C_{k,i}^c) + \sum_k [(F_{01} - F_{0-1}) \sin(ka) + (F_{03} - F_{0-3}) \sin(3ka) \\ & + (F_{05} - F_{0-5}) \sin(5ka)] (C_{k,i}^{e\dagger} C_{k,i}^c + C_{k,i}^{c\dagger} C_{k,i}^e) \\ & + \sum_k 2(F_{02} \cos(2ka) + F_{04} \cos(4ka)) (C_{k,i}^{e\dagger} C_{k,i}^c + C_{k,i}^{c\dagger} C_{k,i}^e). \end{aligned} \quad (23)$$

再次变换

$$a_{k,i}^e = \alpha_k C_{k,i}^e - \beta_k C_{k,i}^c, \quad a_{k,i}^c = \beta_k C_{k,i}^e + \alpha_k C_{k,i}^c \quad (24)$$

取 α_k, β_k 均为实数,且 $\alpha_k^2 + \beta_k^2 = 1$, 逆变换

$$C_{k,i}^e = \alpha_k a_{k,i}^e + \beta_k a_{k,i}^c, \quad C_{k,i}^c = -\beta_k a_{k,i}^e + \alpha_k a_{k,i}^c. \quad (25)$$

简计

$$\begin{aligned} F_{01} + F_{0-1} &= t_{11}, \quad F_{01} - F_{0-1} = t_{12}, \quad F_{00} = t_0, \\ F_{03} + F_{0-3} &= t_{31}, \quad F_{03} - F_{0-3} = t_{32}, \quad 2F_{02} = t_2, \end{aligned}$$

$$F_{05} + F_{0-5} = t_{51}, \quad F_{05} - F_{0-5} = t_{52}, \quad 2F_{04} = t_{40}.$$

Fock 算符对角化为

$$\hat{F}_i = \sum_k [E^v(ka) a_{k,i}^+ a_{k,i}^v + E^c(ka) a_{k,i}^+ a_{k,i}^c], \quad (26)$$

其中

$$\begin{aligned} E^v(ka) &= t_0 + t_2 \cos(2ka) + t_4 \cos(4ka) - E(ka), \\ E^c(ka) &= t_0 + t_2 \cos(2ka) + t_4 \cos(4ka) + E(ka), \\ E(ka) &= [E_0^2(ka) + \Delta^2(ka)]^{1/2}, \\ E_0(ka) &= -(t_{11} \cos(ka) + t_{31} \cos(3ka) + t_{51} \cos(5ka)), \\ \Delta(ka) &= -(t_{12} \sin(ka) + t_{32} \sin(3ka) + t_{52} \sin(5ka)), \end{aligned} \quad (27)$$

条件为

$$\alpha_k = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 + \frac{E_0(k)}{E(k)}}, \quad \beta_k = -\frac{1}{\sqrt{2}} \operatorname{sgn} \Delta(k) \sqrt{1 - \frac{E_0(k)}{E(k)}}. \quad (28)$$

价带波函数

$$\begin{aligned} \phi_{k,i}^v(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \left[(\alpha_k - i\beta_k) \sum_{n_c} \exp(ikn_c a) W_{n_c}(\mathbf{r}) \right. \\ &\quad \left. + (\alpha_k + i\beta_k) \sum_{n_o} \exp(ikn_o a) W_{n_o}(\mathbf{r}) \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

密度分布

$$\begin{aligned} P_{\text{HF}}'(\mathbf{r}) &= \sum_k |\phi_{k,i}^v(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{2} \sum_n W_n(\mathbf{r}) W_n(\mathbf{r}) + \frac{2}{\pi} \sum_{n_c} \sum_{n_o} W_{n_c}(\mathbf{r}) W_{n_o}(\mathbf{r}) \\ &\quad \cdot \delta_{m, n_c - n_o} \int_0^{\pi/2} \frac{E_0(x) \cos(mx) + \Delta(x) \sin(mx)}{\sqrt{E_0^2(x) + \Delta^2(x)}} dx. \end{aligned} \quad (30)$$

3. 自治方程

根据定义, 采用五近邻截断近似, Fock 矩阵元为

$$F_{mn} = F_{mn}(t_0, t_{11}, t_{12}, t_2, t_{31}, t_{32}, t_4, t_{51}, t_{52}). \quad (31)$$

自治方程归结为一非线性方程组

$$\begin{aligned} t_{11} &= F_{01} + F_{0-1}, \quad t_{12} = F_{01} - F_{0-1}, \quad t_{31} = F_{03} + F_{0-3}, \\ t_{32} &= F_{02} - F_{0-3}, \quad t_{51} = F_{05} + F_{0-5}, \quad t_{52} = F_{05} - F_{0-5}. \end{aligned} \quad (32)$$

同时

$$t_0 = F_{00}, \quad t_2 = 2F_{02}, \quad t_4 = 2F_{04}. \quad (33)$$

解出自洽参数 $t_{11}, t_{12}; t_{31}, t_{32}; t_{51}, t_{52}$; 以及相关参数 t_0, t_2, t_4 , 就可求得体系总能量。

三、计算结果

具体求解中, 考虑到计算机的运算速度及快速内存的限制, 我们选择了单 ζ 的 STO-4G 型的高斯基组, 而且在选择正交归一完备基函数时, 也只考虑到近邻近似。

优选结果, ζ 取为 1.130, 与文献 [15] 中取得 $\zeta = 1.129$ 非常符合。

1. 等距离排列的无限长氢链

计算结果表明(见图 2), 得到的平衡构型位置 $d_e = 2.10\text{au}$, 对应的能量 $E_{\text{RHF}}(d_e) = -0.5048\text{au}$.

在 LCAO-MO-SCF 计算过程中, 体系的总能量 $E_{\text{RHF}}(d_e)$ 和平衡构型位置 d_e 与基的选择依赖关系颇大.

对于无限长氢链, HF 的极限值被认为是 -0.5361au , 对应的平衡构型位置为 1.84au ^[16]. 随着基的完备性质的改善, 结果会逼近于 HF 的极限值, 但伴随着的是计算量的激增. 文献[16]中用最小基组 (MBS) 方法讨论了 H_6 与 H_2 体系, 并且分析了基组选择的影响. 我们的计算方案类似于 MBS 的计算程度, 借助于它们的分析, 来预估基组的选择对结果的影响是有益的. 文献 [16] 的结果列在表 1 中.

表 1

Basis	H_6		H_2	
	d_e	E_e	d_e	E_e
MBS	2.06	-3.1689	1.605	-1.09379
DZ	1.92	-3.2204	1.398	-1.12275
L	1.86	-3.2569	1.387	-1.13332
MBS 与 L 之间的 相对误差(%)	11.0	2.7	15.7	3.5

把本结果与 HF 极限值作误差比较, 能量之间的相对误差为 5.8%, 平衡位形间的相对误差为 14.0%. 可以说明, 结果的误差主要来源于基的完备性上, 当然在选择正交归一完备基函数时, 还引进了近邻近似, 基的整体完备性再次被削弱. 本工作优点在于不耗费大量机时的前提下, 依然得到较为满意的结果, 并且有利于进一步的工作: 考虑电子相关问题.

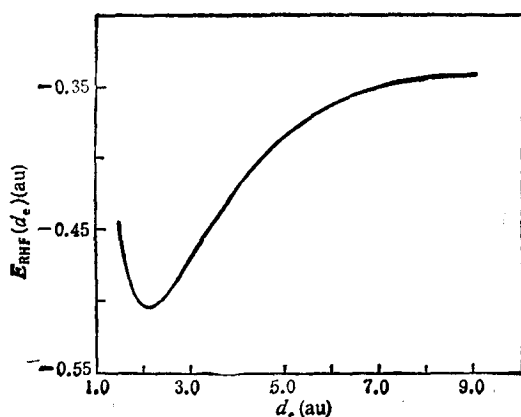


图 2 总能量 E_{RHF} 与几何构型 d_e 的关系
(等距离排列的无限长氢链)

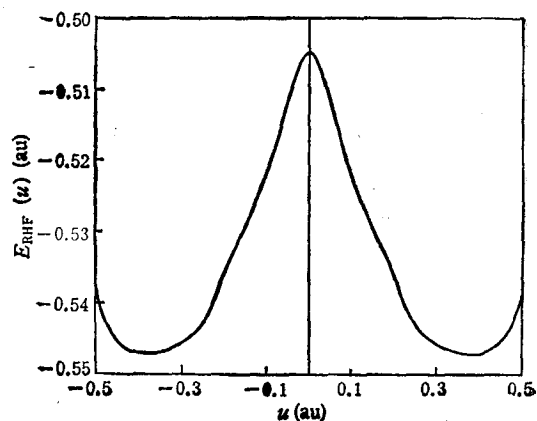


图 3 总能量 E_{RHF} 与二聚化 u 的关系
(有二聚化构型的无限长氢链)
 $d_e = 2.1\text{au}$

2. 有二聚化构型的无限长氢链

在平衡构型位置上, 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 3), 二聚化数值 $u_0 = 0.37\text{au}$.

类比于 H_2 体系中的二聚化数值 ($u_0 = 0.30\text{au}$)^[16], 发现本文结果与 MBS 的计算结果较接近.

本文求得 Hartree-Fock 的解, 在文献 [17] 将进一步讨论电子关联对 Peierls 机理的影响.

在工作过程中得到刘晶南、吴长勤、李列明、傅柔励等同志的帮助, 在此表示深切的谢意.

- [1] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, Oxford, (1955).
- [2] H. C. Longuet-Higgins and S. Salem, *Proc. Roy. Soc. London*, **A25**(1959), 172.
- [3] *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. by T. A. Skotheim, Marcel Dekker, New York and Basel, (1986); 孙鑫, 高聚物中的孤子与极化子, 四川教育出版社, 成都, (1987).
- [4] T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12** (1974) 11.
- [5] H. Shirakawa *et al.*, *Chem. Comm.*, (1977), 578.
- [6] C. K. Chiang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978), 1013.
- [7] W. -P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **42**(1978), 1698; *Phys. Rev.*, **B22**(1980), 2099.
- [8] B. S. Hudson, B. E. Kohler and K. Schulten, *Excited States*, ed. by E. C. Lim, Vol. 6, Academic Press, New York, (1982).
- [9] Changqin Wu, Xin Sun, *Phys. Rev. Lett.*, **59**(1987), 831.
- [10] J. Ashkenazi W. E. Pickett *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **62**(1989), 2016.
- [11] P. Vogl and D. K. Campbell, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, (1989), 2012; *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12797.
- [12] G. König and G. Stollhoff, *Phys. Rev. Lett.*, **65**(1990), 1239.
- [13] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**(1951), 69.
- [14] 徐光宪、黎乐民、王德民, 量子化学——基本原理和从头计算法(中册), 科学出版社, 北京, (1985).
- [15] M. Kertesz, J. Koller and A. Azman, *Phys. Rev.*, **B14**, (1976), 76; *Phys. Rev.*, **B19**(1979), 2034.
- [16] M. Beard and J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 6546.
- [17] 傅荣堂、孙鑫, 本刊本期.

PEIERLS MECHANISM OF HYDROGEN CHAIN (I)

THE DIMERIZATION OF THE HARTREE-FOCK SOLUTIONS

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, Physics, Shanghai, 200433; National Laboratory of Infrared

Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica, Shanghai, 200083

(Received 9 March 1991)

ABSTRACT

Ab initio study has been used to explore the problem if the Peierls instability in hydrogen chain presents or not. With a Gaussian-type-orbital basis set and periodicity of hydrogen chain, we construct a complete set of orthogonal and normalized wave functions in view of the second-neighbor approximation. Starting from the restricted Hartree-Fock scheme, we diagonalize the Fock matrix analytically and calculate the LCAO-MO-SCF solutions. The dependence of the total energy on dimerization is analyzed, it is shown that the ground state of metal hydrogen chain is unstable, and that obvious dimerization may occur in infinite hydrogen chain. The Peierls instability presents in this system nevertheless.

PACC:3120; 7125C