

一维扩展 Hubbard 模型热力学性质 (I)

$$U > 0$$

徐 慧

(中南矿冶学院数理系)

张开义

(东北工学院物理系)

1984 年 9 月 26 日收到

提 要

本文采用 HTSE 方法, 将热力学势展开到微扰项第三阶, 计算了一维正 U 扩展 Hubbard 模型的熵、内能、比热和磁化率。结果表明系统的热力学性质可分为两温区来讨论, 高温区对应着双占据态形成, 低温区对应着自旋分布。变换积分 t 对热力学性质有较大影响。

一、引 言

研究窄能带晶体中电子相关效应的 Hubbard 模型^[1]从提出到现在人们已做了大量研究。最近仍有不少文章^[2]。特别是对某一类有机电荷变换盐(如 NMP-TCNQ 盐)用一维 Hubbard 模型来描述所得的结果与实验结果^[3](比热、磁化率等)是比较一致的。由此引起了人们的广泛兴趣。Shiba 等人^[4]讨论了一维半充满带 Hubbard 模型热力学性质。得到的结论是当原子内电子相互作用能 U 与总能带宽度 $\Delta(\Delta = 4t)$ 的比值大于 1 时, 比热有二个峰值。高温峰值由金属到非金属渐变引起, 而低温峰值与反铁磁短程序有关。Beni 等人^[5]在任意电子密度下计算了比热和磁化率。Gallinar 等人^[6]在原子极限和强耦合极限下讨论了扩展 Hubbard 模型热力学性质。但在一般情况下系统地详细地讨论扩展 Hubbard 模型热力学性质的文章并不多, 且在微扰展开时只计入了非零的最低阶。然而一些有趣的现象可能包含在更高阶项中。本文的目的就是在一般情况下, 对任意电子密度来探讨一下此模型的热力学性质。

二、模型与方法

我们所处理的系统哈密顿量形式为

$$H = t \sum_{i\sigma} (C_{i\sigma}^+ C_{i+1\sigma} + C_{i+1\sigma}^+ C_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + W \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma} n_{i+1\sigma'} - \mu \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} - h \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}). \quad (1)$$

上述哈密顿量已认为电子的跳跃和相互作用只在最近邻原子范围内有效。(1) 式第一项

描述了电子的跳跃运动, t 为变换积分, 亦即带能量部分. 第二项描述了同一原子中电子间相互作用, U 为其相互作用能. 第三项描述了最近邻原子间电子相互作用, W 为电子间库仑排斥能. 第四、五两项分别是化学势 μ 和均匀外磁场 B 的影响. 其中 $h = \mu_B B$, μ_B 为玻尔磁子. $C_{i\sigma}^+$, $C_{i\sigma}$ 分别是第 i 个原子内自旋为 σ 电子的产生和湮灭算符. $n_{i\sigma} = C_{i\sigma}^+ C_{i\sigma}$ 为第 i 个原子中自旋为 σ 的电子数算符. 要精确求解 (1) 式是不可能的, 我们将采用 HTSE 方法来处理. 我们认为 (1) 式中只有同一原子内电子相互作用是占主要的, 而把一、三两项看作微扰. 为此把 (1) 式稍微变一下形式写成 $H = H_0 + H'$

$$H_0 = -Nwn_0^2 + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \bar{\mu} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} - h \sum_i (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}), \quad (2)$$

$$H' = t \sum_{i\sigma} (C_{i\sigma}^+ C_{i+1\sigma} + C_{i+1\sigma}^+ C_{i\sigma}) + W \sum_{i\sigma\sigma'} \bar{n}_{i\sigma} \bar{n}_{i+1\sigma'}. \quad (3)$$

N 为原子总数,

$$n_0 = \sum_{\sigma} n_{\sigma} = \sum_{i\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle_0 / N, \quad (4)$$

$$\bar{\mu} = \mu - 2Wn_0, \quad \bar{n}_{i\sigma} = n_{i\sigma} - n_{\sigma}. \quad (5)$$

由上可见 H_0 是可以精确求解的.

下面简单复习一下 HTSE 方法. 在格林函数理论中^[7]知道对 $H = H_0 + H'$ 有下列关系:

$$\exp(-\tau(H - \mu N)) = \exp(-\tau(H_0 - \mu N)) \cdot \mathcal{U}(\tau, 0)$$

且

$$\partial \mathcal{U}(\tau, 0) / \partial \tau = -H'_I(\tau) \mathcal{U}(\tau, 0),$$

$$H'_I(\tau) = \exp(\tau(H_0 - \mu N)) \cdot H' \exp(-\tau(H_0 - \mu N)).$$

即

$$\mathcal{U}(\tau, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\tau} d\tau_1 \cdots \int_0^{\tau} d\tau_n T(H'_I(\tau_1) \cdots H'_I(\tau_n)).$$

其中 T 为编时算符, $\beta = 1/(k_B T)$. 由此我们有

$$\begin{aligned} \exp(-\beta Q) &= \text{Tr}[\exp(-\beta(H_0 - \mu N)) \cdot \mathcal{U}(\beta, 0)] \\ &= \exp(-\beta Q_0) \langle \mathcal{U}(\beta, 0) \rangle_0 \end{aligned}$$

立即得到

$$Q = Q_0 - \beta^{-1} \ln \langle \mathcal{U}(\beta, 0) \rangle_0$$

只要求得 $\langle \mathcal{U}(\beta, 0) \rangle_0$ 就可得到 Q 了. 但上式 Q 中含有自然对数项, 用起来并不理想.

利用图形分析方法, 在只考虑相连图贡献^[8]时 Q 可写为

$$Q = Q_0 - \beta^{-1} (\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3 + \cdots) \quad (6)$$

其中

$$\mathcal{E}_m = \frac{(-1)^m}{m!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \cdots \int_0^{\beta} d\tau_m \langle T(H'_I(\tau_1) \cdots H'_I(\tau_m)) \rangle_0$$

c 表示只计入相连图贡献. 这样将 Q 表示成一个级数展开的形式. 这种展开就是高温级数展开. 由于只考虑相连图形, 所以不能从表达式来直接进行运算, 而应对照图形来考虑. 所谓相连图形就是算符相连收缩所得到的结果. 由此很容易推出对 $\mathcal{E}_1$ 直接运算的

结果肯定是相连图的贡献。如果 $\mathcal{E}_1$ 为零, 那么对 $\mathcal{E}_2$ 和 $\mathcal{E}_3$ 直接运算的结果也是相连图的贡献。现我们所处理的情况, 通过将(1)式变形后 $\mathcal{E}_1$ 刚好是等于零的。这样我们就可以从表达式直接来求 $\mathcal{E}_2$ 和 $\mathcal{E}_3$ 了。但对更高阶项就不能直接来算。

三、热力学量计算

通过上节分析, 为简单起见, 我们只计算 $\mathcal{Q}$ 微扰展开中的前三阶。先来求一下热力学势 $\mathcal{Q}$, 无微扰配分函数为

$$Z_0 = \exp(-\beta\mathcal{Q}_0) = \text{Tr} \exp(-\beta H_0) \\ = [\exp(\beta W n_0^2)(1 + 2\exp(\beta\bar{\mu})\text{ch}(\beta h) + \exp(-\beta(U - 2\bar{\mu})))^N]$$

每原子热力学势 $\mathcal{Q}_0$ 为

$$\mathcal{Q}_0 = -W n_0^2 - \beta^{-1} \ln z_0 \quad (7)$$

其中

$$z_0 = 1 + 2\exp(\beta\bar{\mu})\text{ch}(\beta h) + \exp(-\beta(U - 2\bar{\mu})) \quad (8)$$

$$n_0 = (\exp(\beta\bar{\mu})\text{ch}(\beta h) + \exp(-\beta(U - 2\bar{\mu}))) / z_0 \quad (9)$$

$$\mathcal{E}_1 = -\int_0^\beta d\tau \langle H'_i(\tau) \rangle_0 = 0$$

$$\mathcal{E}_2 = \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \langle H'_i(\tau_1) H'_i(\tau_2) \rangle_0$$

$$\mathcal{E}_3 = -\int_0^\beta d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 \int_0^{\tau_2} d\tau_3 \langle H'_i(\tau_1) H'_i(\tau_2) H'_i(\tau_3) \rangle_0$$

从上三式不难求得每原子热力学势 $\mathcal{Q}$ 为

$$\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_0 + \beta^2 \mathcal{Q}_1 + W^2 \mathcal{Q}_2 + W^2 \mathcal{Q}_3 + W^3 \mathcal{Q}_4 \quad (10)$$

$$\mathcal{Q}_1 = -2\beta [\exp(\beta\bar{\mu})\text{ch}(\beta h)(1 + \exp(-\beta(U - 2\bar{\mu}))) \\ + 2\exp(2\beta\bar{\mu})(1 - \exp(-\beta U))/(\beta U)] / z_0^2$$

$$\mathcal{Q}_2 = -2\beta [(1 - n_0)\exp(\beta\bar{\mu})\text{ch}(\beta h) + (2 - n_0)\exp(-\beta(U - 2\bar{\mu}))]^2 / z_0^2$$

$$\mathcal{Q}_3 = -2\beta^2 [\exp(\beta\bar{\mu})\text{ch}(\beta h)(n_0 - 1)[(2 - n_0) \\ \cdot \exp(-\beta(U - 2\bar{\mu})) - n_0] + n_0(2 - n_0)\exp(2\beta\bar{\mu}) \\ \cdot (4\exp(-\beta U) - 4 - 2\beta^2 U^2)/(\beta U)^3 \\ - \exp(2\beta\bar{\mu})(\beta^2 U^2 + (2 - \beta U) \\ \cdot (1 - \exp(-\beta U)))/(\beta U)^3] / z_0^2$$

$$\mathcal{Q}_4 = \beta^2 (n_0 - 1)^2 [n_0 z_0 (2n_0 - 1) - 6\exp(-\beta(U - 2\bar{\mu}))]^2 / (6z_0^2)$$

我们感兴趣的是热力学量与电子密度的关系, 但在一般情况下要把 μ 表为 n 的显函数是不可能的, 只有通过数值解方法来找到它们之间的关系。我们所要求的热力学量是平均电子密度

$$n = n_0 + \beta^2 n_1 + W^2 n_2 + W^2 n_3 + W^3 n_4 \quad (11)$$

其中

$$n_i = -\partial \mathcal{Q}_i / \partial \mu |_{\beta, v, h=0} \quad (i = 0, 1, 2, 3, 4)$$

联立(9)和(11)两式用叠代法就可求出 μ 和 n_0 了。

熵

$$S/Nk_B = \beta^2 (S_0 + \beta^2 S_1 + W^2 S_2 + W^2 S_3 + W^3 S_4) \quad (12)$$

$$S_i = \partial Q_i / \partial \beta |_{\mu, \nu, h=0}$$

$$\text{内能} \quad E/N = E_0 + t^2 E_1 + W^2 E_2 + W t^2 E_3 + W^3 E_4 \quad (13)$$

$$E_i = Q_i + \beta S_i + \mu n_i$$

$$\text{比热} \quad c_v / N k_B = -\beta^2 (c_0 + t^2 c_1 + W^2 c_2 + W t^2 c_3 + W^3 c_4) \quad (14)$$

$$c_i = \partial E_i / \partial \beta |_{\mu, \nu, h=0}$$

$$\text{磁化率} \quad \chi / N \mu_B^2 = \chi_0 + t^2 \chi_1 + W^2 \chi_2 + W t^2 \chi_3 + W^3 \chi_4 \quad (15)$$

$$\chi_i = -\lim_{h \rightarrow 0} \partial^2 Q_i / \partial h^2$$

由于各热力学量的结果都十分复杂, 我们就不在此一一写出了。

四、数字解分析

这一节我们给出计算机所算得的数字结果。从具体表达式中可注意到 S/Nk_B , E/NU , c_v/Nk_B , $UX/N\mu_B^2$ 都只与 $\beta U, t/U, W/U, n$ 有关。因此我们对电子密度 n 等于 1, 0.9, 0.75, 0.5, 0.25, 0.1 以及各种 $t/U, W/U$ 值, 求得熵、内能、比热、磁化率与温度的关系。下面画出它们的关系曲线图。说明一点图中靠近每条曲线的数字为 n 所取的值。

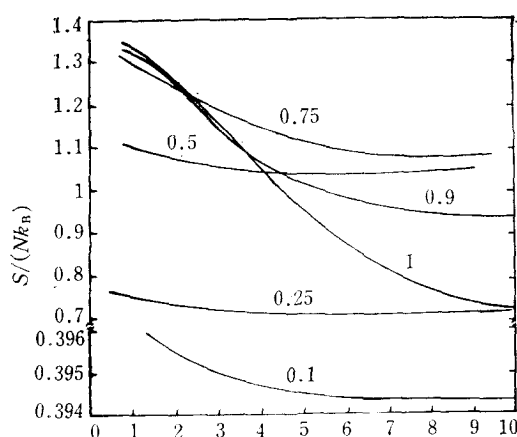


图1 熵与温度的关系
对应 $t/U = 0; W/U = 0$

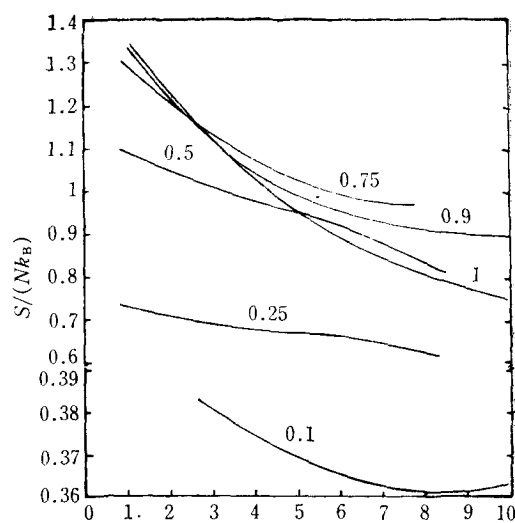


图2 熵与温度的关系
对应 $t/U = -1/8; W/U = 0$

熵 图1到图4画出了系统的熵图。对这些图形而言, 熵随温度降低而减小。说明系统在低温区比在高温区有序程度高。实际上系统在低温区能量较低, 处于比较稳定的状态。在高温区系统形成了一些双占据态, 即出现了一个原子中同时有两电子占据的状态, 多了一些无电子占据原子, 无序度变大了。另外熵在高温区随温度降低减小得很快, 而在低温区变化比较平缓。可认为高温区熵变由双占据态激化所引起, 而低温区熵变由

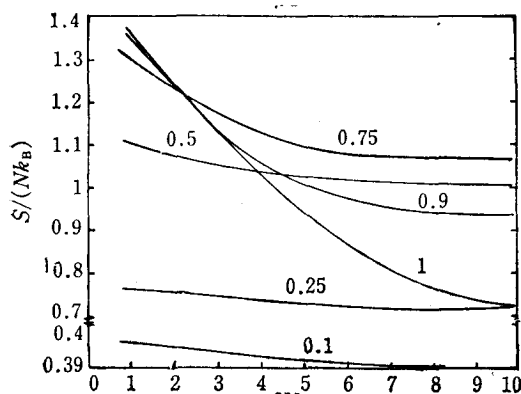


图3 熵与温度的关系
对应 $\epsilon/U = 0$; $W/U = 1/10$

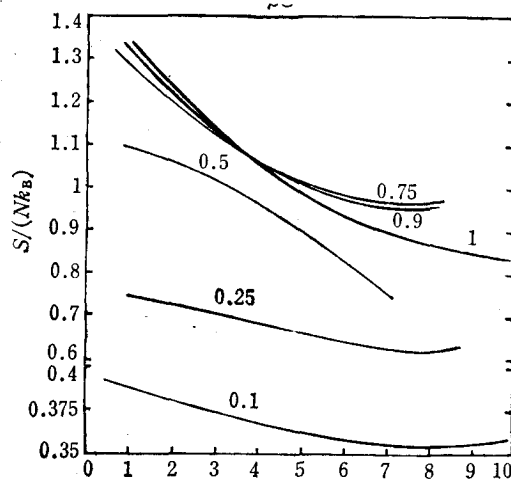


图4 熵与温度的关系
对应 $\epsilon/U = -1/8$; $W/U = 1/10$

自旋波激化所引起。高温区电子密度大熵也大,说明电子数多组态也多。而低温区电子密度小反而熵变大。因为 $n = 1$ 时每个原子都有一个电子占据,所以 n 接近 1 时电子组态变化小,熵也小。而 $n < 1$ 时就会有一些原子没有电子,这样电子组态多,无序度大,但电子密度太低时对熵的贡献也相应减小。把前三个图进行比较,可看到 ϵ 的影响很大,它使熵变范围变大,曲线变陡。 ϵ 存在时双占据态激化容易发生,导致熵变显著。图 4 画出的熵变综合了前面三种情况的影响。

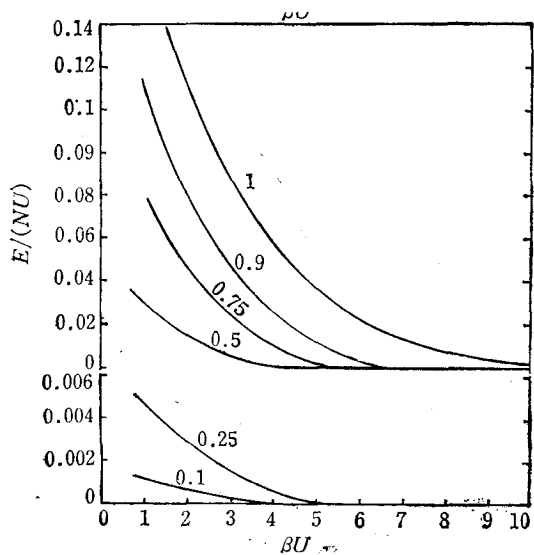


图5 内能与温度的关系
对应 $\epsilon/U = 0$; $W/U = 0$

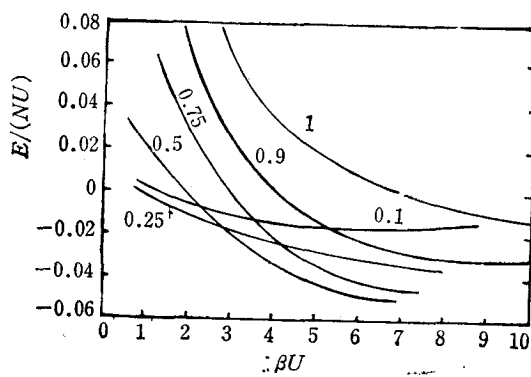


图6 内能与温度的关系
对应 $\epsilon/U = -1/8$; $W/U = 0$

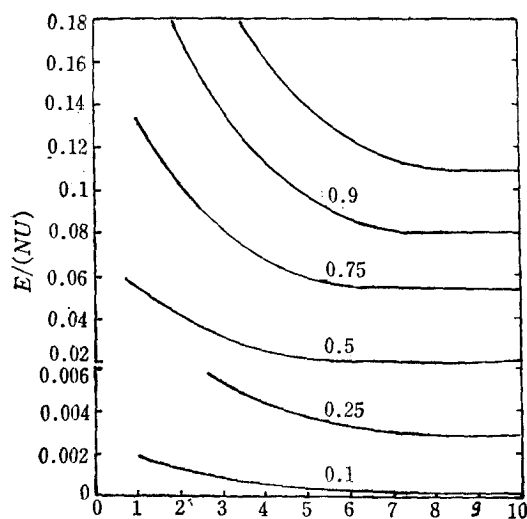


图 7 内能与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 1/10$

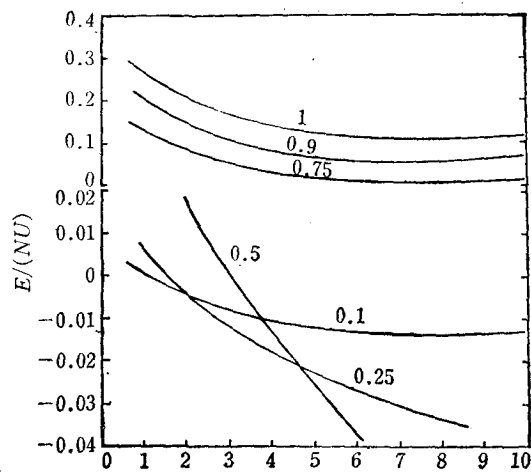


图 8 内能与温度的关系
对应 $t/U = -1/8$; $W/U = 1/10$

内能 图 5 到图 8 画出了系统的内能曲线。内能随温度升高而增加, 此时系统吸收外界热量。高温时内能增加很快, 这是由于出现了双占据态。因为每出现一对双占据态, 内能就获得一个 U 大小数量级的能量。低温时内能的变化较平缓, t, W 为零时内能取零值。且内能随电子密度的减小而减小。图 6 中的内能在低温区出现负值, 此时系统相当于电子间无相互作用的一般能带系统, 大多数电子占据低能带所致。图 7 与图 5 的情况差不多, 只是在低温区内能有一定值。这是由相邻原子间电子库仑能所引起。图 8 显示了 t, W 都存在时的内能曲线, 很明显它同时包括了 t 和 W 两者的影响。

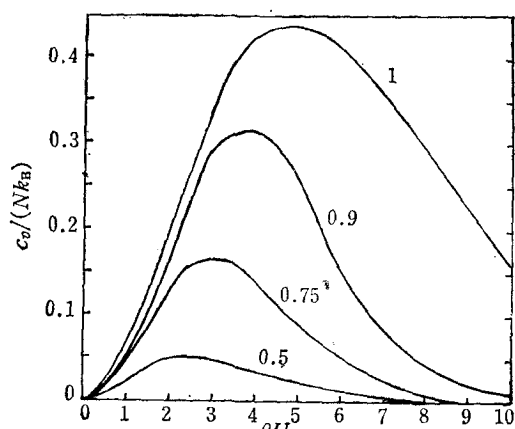


图 9 比热与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

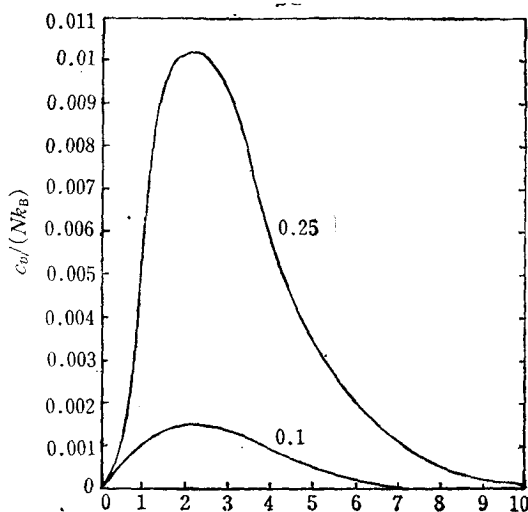


图 10 比热与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

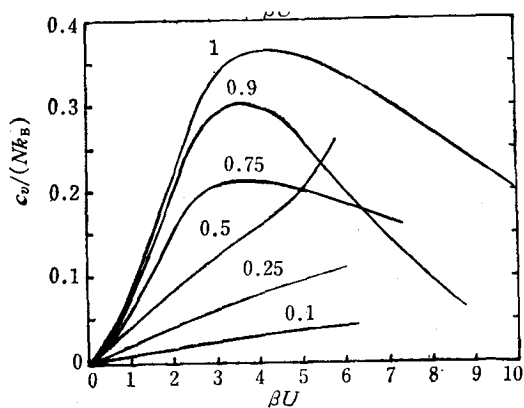


图 11 比热与温度的关系
对应 $t/U = -1/8; W/U = 0$

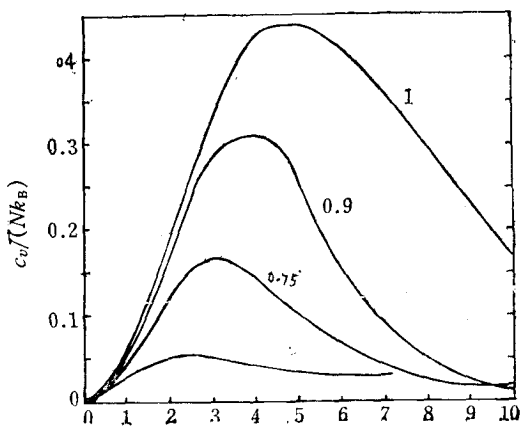


图 12 比热与温度的关系
对应 $t/U = 0; W/U = 1/10$

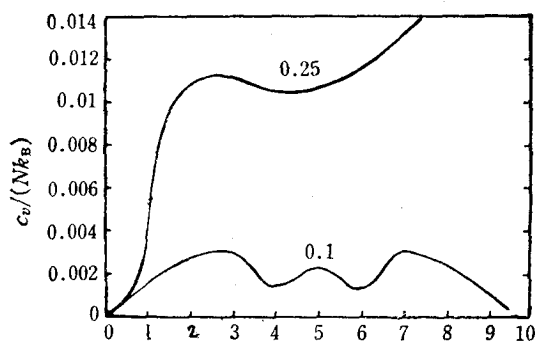


图 13 比热与温度的关系
对应 $t/U = 0; W/U = 1/10$

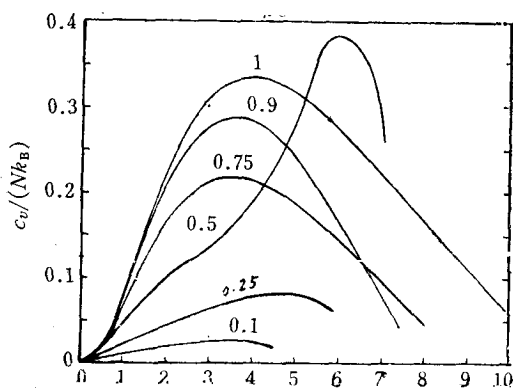


图 14 比热与温度的关系
对应 $t/U = -1/8; W/U = 1/10$

比热 图 9 到图 17 画出了系统的比热图。前三个图的情况与文献 [5] 中一样, 所得结果也一致。即比热曲线至少出现一个峰值, 此峰值在高温区时对应着双占据态的形成。此时系统可认为是双能带结构, 随着双占据态的形成, 有一部分电子进入高能带中。随电子密度减小, 此峰值高度降低, 位置向高温方向移动。这主要是由于双占据态的形成变难, 数目变少的原故。 t 不为零时低电子密度下电子比热的高温峰值消失, 而出现单调上升的情况。这可能是由于自旋波激化和双占据态激化混合在一起所造成。这种自旋波激化是与 t 密切关联的, t 越大这种效应越显著, t 为零时这种激化根本就不存在。且 t/U 较大时禁带宽度小, 这两种激化混合在一起。 t/U 较小时禁带宽度大, 这两种激化在不同温区出现。从图中可见自旋波激化在低电子密度下更易观察。我们认为这种激化在电子密度不是太低时也存在, 只是出现在更低温区, 图中未能画出而已。所有比热图中都保留了上面所讲的那些基本特征。现来单独观察一下 W 的影响。把图 12, 13 和图 9, 10 进行比较, 可见电子密度不很低时, 两种情况曲线的形状和位置都差不多, 只是后两图的峰值

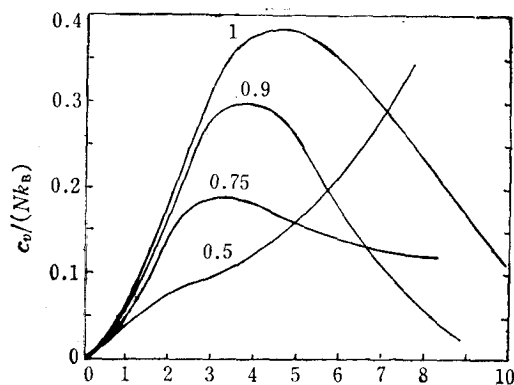


图 15 比热与温度的关系
对应 $t/U = -1/12; W/U = 1/8$

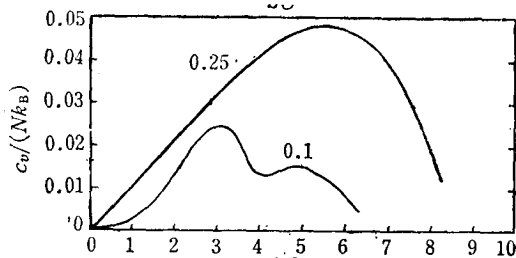


图 16 比热与温度的关系
对应 $t/U = -1/12; W/U = 1/8$

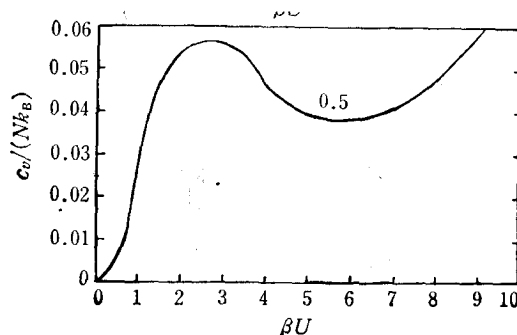


图 17 比热与温度的关系
对应 $t/U = -1/100; W/U = 1/10$

略高一点,且位置略向低温偏一点. 这是 W 的影响所致. W 和 U 相比是个小量,导致了这种差别不很明显. 在低电子密度情况下,图 13 除了出现和图 10 同样的高温峰值外,还有新的峰值出现. 这可能是由于 W 存在时出现了近邻双电子态激化所引起. 图 14 和图 11 的 t 值相同,和图 12 的 W 值相同,但曲线形状和前面的有明显差别,可认为这主要是 Wt^2 项所引起,它对热力学量的影响是较大的. W, t 都存在时系统形成了复杂的多能带结构,使得电子的行为变得非常复杂. 从图中还可看出 Wt^2 项使自旋波激化峰值向高温方向移动. 电子密度为 0.5 时图 11 中没出现的峰值在图 14 中出现了,它的位置处在低温区,这说明是自旋波激化所产生. 把几个比热图放在一起看就更清楚. 图 15 的 t 值比图 14 小一点,可见 n 为 0.5 时曲线在高温区有一拐点,此点正是两种激化的分界点. 而图 16 在 n 为 0.1 时两峰值分离,高温峰值显示出来. 图 17 画出了强耦合时的比热曲线,可见两种激化峰值很明显地分开. 因为 U 很大时,双占据态激化峰值必向高温区移动,而自旋波激化与 U 的关系不是太大,峰值位置基本上不变,所以使两峰值在不同温区形成. 由上可见 t 的作用是占主要的.

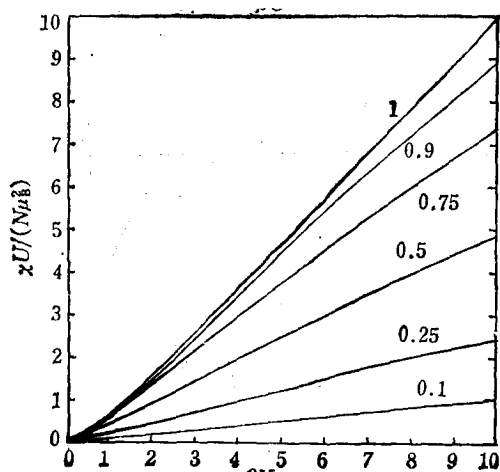


图 18 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

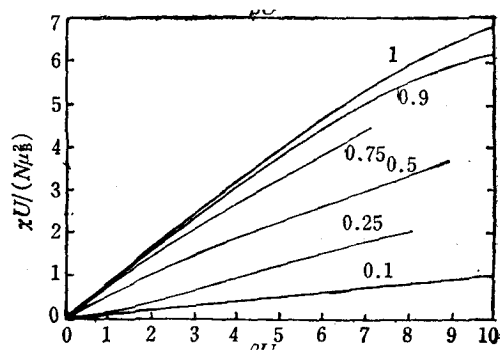


图 19 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = -1/8$; $W/U = 0$

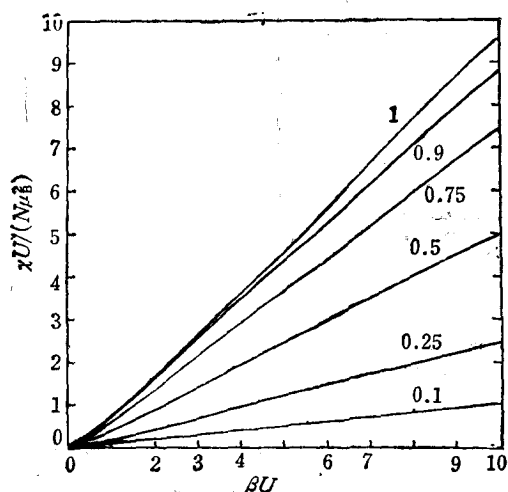


图 20 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 1/10$

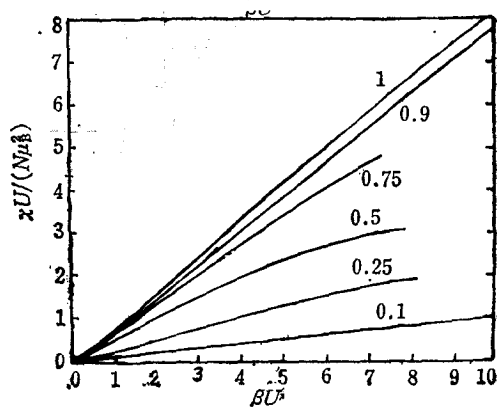


图 21 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = -1/8$; $W/U = 1/10$

磁化率 图 18 到图 21 画出了系统的磁化率曲线。图 18 和图 19 的情况与文献[5]所讨论情况一致,结果也相同。磁化率曲线形状基本上是一样的。接近于服从居里定律,与温度倒数 β 成正比。可以说在图中所画的温度范围内系统基本上是一个顺磁体。磁化率随电子密度减小而减小,相应的自旋磁矩也变小。高温区出现双占据态,减少了净自旋磁矩,磁化率变小。低温区所有电子的自旋磁矩都有贡献,磁化率有较大值。把前两个图进行比较,可见 t 使磁化率明显变小。因为 t 不为零时电子有跳跃运动,出现了一部分传导电子,这部分电子呈现出泡利顺磁性。而把图 18 和图 20 进行比较,曲线形状和位置几乎没什么不同,因为(1)式中 W 项是与电子自旋无关的量。

五、结 论

前几节我们利用 HTSE 方法, 对较小的 t/U , w/U 将 Q 展开到微扰第三阶, 得到了 t^2 , w^2 , wt^2 , w^3 等微扰项. 由 Q 计算了熵、内能、比热和磁化率. 通过对结果的分析, 所得的一些结论与以前已有的结论是一致的. 并注意到第三阶微扰项对热力学性质有较大影响. 从数字解来看, 我们得到如下结论:

所有热力学量都可分为两温区来讨论. 高温区对应着电子双占据态形成, 它的变化引起双占据态激化. 低温区对应着电子自旋分布, 它的变化引起自旋波激化. 从比热图中我们得到如下结论:

比热曲线至少有两峰值出现. 高温峰值对应双占据态激化, 低温峰值对应自旋波激化. 低温激化很强地依赖于 t , t 越大这种激化越显著. t/U 较大时高温激化与低温激化混合在一起, 随 t/U 减小这种混合程度也减小. 在强耦合极限下两种激化完全分离. 电子密度越大, 低温激化越易发生(文献 [4] 给出了 n 为 1 时的低温峰值. 可认为 n 较大时这种激化在更低温区, 图中未能画出而已). 系统还存在着一种近邻双电子态激化, 但不如前两种激化显著.

以上结论都只是定性的讨论. 从定量上来讲, 把我们这里的结果与实验^[3]进行比较也符合较好, 特别是熵变曲线. 并由此推得 U 的大小约为 0.08eV, $|t|$ 约 0.007eV w 约 0.01eV.

由于我们采用高温展开, 所以对系统的低温性质很难进行详细研究, 图中一些曲线在低温区的情况也未能画出. 我们相信如将 Q 展开到更高阶项, 结果将会更好. 这部分工作也正在进行中.

参 考 文 献

- [1] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.*, A276 (1963), 238.
- [2] A. Martin-Rodero and E. Louis, *Phys. Rev.*, B29 (1984), 476.
- [3] A. J. Epstein, S. Etemad, A. F. Garito, and A. J. Heeger, *Phys. Rev.*, B5(1972), 952.
- [4] H. Shiba and P. A. Pincus, *Phys. Rev.*, B5 (1972), 1966.
- [5] G. Beni, P. Pincus, and D. Hone, *Phys. Rev.*, B8(1973), 3389.
- [6] J. P. Gallinar, *Phys. Rev.*, B11(1975), 4421.
- G. Beni and P. Pincus, *Phys. Rev.*, B9(1974), 2963.
- [7] 蔡建华等著, 量子统计的格林函数理论, 科学出版社, (1982), 93 页.
- [8] 阿布里科索夫等著, 统计物理学中的量子场论方法, 郝柏林译, 科学出版社, (1962), 137 页.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE ONE-DIMENSIONAL EXTENDED HUBBARD MODEL(I)

$$U > 0$$

XU HUI

*(Department of Mathematics and Physics, Central-South
Institute of Mining and Metallurgy, Changsha)*

ZHANG KAI-YI

(Department of Physics, Northeast University of Technology, Shenyang)

ABSTRACT

A perturbation expansion for the thermodynamic potential is performed to the third order by HTSE method. Entropy, internal energy, specific heat, and magnetic susceptibility of the one-dimensional extended Hubbard model are computed as functions of temperature, electron density, and t , U , W . Thermodynamics can be discussed in two temperature regions. The high T -region corresponds to increase in number of double occupied states. The low T -region corresponds to the distribution of electron spin. The effect of t on thermodynamic properties is obvious.