

一维扩展 Hubbard 模型热力学性质 (II)

$$U < 0$$

徐 慧

张 开 义

(中南矿冶学院数理系)

(东北工学院物理系)

1984年9月26日收到

提 要

本文计算了一维负 U 扩展 Hubbard 模型的熵、内能、比热和磁化率,并得到了强耦合极限下磁化率的解析形式。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破裂,低温区对应着电荷的各种分布。相互作用 W 对热力学性质有较大影响,而自旋分布的影响不很明显。

一、引 言

在文献[7]中,我们讨论了一维正 U 扩展 Hubbard 模型的热力学性质。但现在人们对此模型的研究似乎从正 U 逐渐转到了负 U ,即考虑同一原子中电子的相互作用是相吸引的^[1]。此时除考虑了电子间的库仑相互作用外,还涉及了晶格点阵原子振动和极化的影响。由于负 U 系统包含着比正 U 系统更丰富的物理现象,如显示出可能有高温超导体的存在^[2],从而引起人们的极大兴趣。近年来研究负 U 系统的文章也在不断增加。Fwovnarovich^[3]研究了一维负 U 系统的基态和低能激发态。Chao 等人^[4]在负 U 扩展 Hubbard 模型中做了大量研究,特别是有序态、相变及其热力学性质。但详细研究负 U 扩展 Hubbard 模型热力学性质,如比热、磁化率等的文章并不多见。本文的目的是来探讨一下此模型的热力学性质。对一维系统来讲不存在有序结构,也无相变发生。但可通过比热和磁化率来分析。

二、强耦合极限

我们所处理的系统哈密顿量形式为

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

上述哈密顿量从形式上讲与文献[7]无区别,只是这里的 U 小于零。但处理方法和步骤都与文献[7]所做的一样。在一般情况下要得到热力学量的解析形式是不可能的。主要障

碍就是化学势 μ 与电子密度 n 之间的关系太复杂。但在强耦合极限下我们可得到 μ 与 n 之间的一个简单关系,从而得到热力学量的解析表达式,有利于对结果的分析,特别是在磁化率的研究上。

下面我们就强耦合极限来讨论系统磁化率的性质。为此先写出已算得的结果^[7]

$$\text{令 } x = \exp(\beta\bar{\mu}) \quad \text{则电子密度为} \quad (2)$$

$$n = n_0 + \iota^2 n_1 + W^2 n_2 + W \iota^2 n_3 + W^3 n_4$$

$$n_0 = 2x \cdot (1 + x \cdot \exp(-\beta U)) / z_0$$

$$n_1 = (2\beta^2 x / R z_0) [1 - 2n_0 + (3 - 2n_0)x^2 \cdot \exp(-\beta U) + 4(1 - n_0)x(1 - \exp(-\beta U)) / (\beta U)]$$

$$n_2 = (4\beta^2 / R z_0) (1 - n_0) [(1 - n_0)x + (2 - n_0)x^2 \exp(-\beta U)] \cdot [(1 - 2n_0)x + 2(2 - n_0)x^2 \exp(-\beta U)]$$

$$n_3 = (4\beta^3 / R z_0) x [(1 - n_0)x(4(n_0(2 - n_0) - x/z_0)(2 \exp(-\beta U) - 2 - \beta^2 U^2) + \beta^2 U^2 + (2 - \beta U)(1 - \exp(-\beta U))) / (\beta U)^3$$

$$- (1 - 2n_0)(3 - 2n_0)((2 - n_0)x^2 \cdot \exp(-\beta U) - n_0)/2 - x(1 - 2n_0 + (3 - 2n_0)x^2 \exp(-\beta U)) / z_0]$$

$$n_4 = (2\beta^3 / 3R z_0) (n_0 - 1)(n_0 z_0(1 - 2n_0) + 6x^2 \exp(-\beta U)) \times [(1 - n_0)(1 - 6n_0 + 6n_0^2)x + 2(2 - n_0)(2 - 6n_0 + 3n_0^2)x^2 \exp(-\beta U) + 6x^3 \exp(-\beta U)] / z_0$$

$$\text{其中 } z_0 = 1 + 2x + x^2 \exp(-\beta U) \quad \bar{\mu} = \mu - 2Wn_0$$

$$R = 2\beta W n_0 z_0 (2 - n_0) + z_0 - 4\beta W x \quad (3)$$

(2)式在只考虑二阶微扰时与文献[4]的结果是相同的。磁化率

$$\chi / (N\mu_B^2) = \chi_0 + \iota^2 \chi_1 + W^2 \chi_2 + W \iota^2 \chi_3 + W^3 \chi_4 \quad (4)$$

$$\chi_0 = 2\beta x / z_0$$

$$\chi_1 = 2\beta^3 x (1 + x^2 \exp(-\beta U)) / z_0^2 - (8\beta^3 x^2 / z_0^3 R) \{ \beta W z_0 (1 - n_0) [1 + 3x^2 \cdot \exp(-\beta U) + 4x(1 - \exp(-\beta U)) / (\beta U)] + (2\beta W n_0 z_0 + z_0 - 4\beta W x) \cdot [1 + x^2 \exp(-\beta U) + 2x(1 - \exp(-\beta U)) / (\beta U)] \}$$

$$\chi_2 = (4\beta^3 x^2 / z_0^3 R) (1 - n_0 + (2 - n_0)x \exp(-\beta U)) [z_0(1 - n_0)(z_0(1 - 2n_0) - 8\beta W x^2 \exp(-\beta U)) - 2x^2 \exp(-\beta U) \cdot (2\beta W n_0 z_0 + z_0 - 4\beta W x)]$$

$$\chi_3 = 4\beta^4 (n_0 - 1)x((2 - n_0)x^2 \exp(-\beta U) - n_0) / z_0^2 + [(4\beta^4 x^2 / (z_0^3 R))(1 - n_0) \cdot [z_0(1 - 4n_0) + z_0(7 - 4n_0)x^2 \exp(-\beta U) + 2\beta W(2 - n_0)x^2 \exp(-\beta U) \cdot (z_0(3 - n_0) - 4x) - 2\beta W n_0(z_0(1 + n_0) - 4x)] - [8\beta^4 x^3 / (z_0^3 R \beta^3 U^3)] \cdot [(z_0 + 2\beta W(z_0 - 2x))(\beta^2 U^2 + (2 - \beta U)(1 - \exp(-\beta U))) + 2(2 \exp(-\beta U) - 2 - \beta^2 U^2)(2\beta W n_0(2 - n_0)(z_0 - 2x) + z_0(4n_0 - 2n_0^2 - 1))]$$

$$\chi_4 = [2\beta^4 x / (3z_0^3 R)] (1 - n_0)^2 (n_0 z_0(2n_0 - 1) - 6x^2 \exp(-\beta U)) [z_0^2(1 - 6n_0 + 6n_0^2) - 12x^2 \exp(-\beta U) \cdot (\beta W z_0(2 - n_0) + z_0 + 2\beta W x)]$$

(4)式在 $W=0$ 时与 Kubo^[5]所得结果是相同的。

所谓强耦合极限,即 $U/\iota \gg 1$, $|U|/W \gg 1$ 的情况,且温度不是太低时有 $\beta|U| \rightarrow$

∞ . 在此极限下我们完全可以忽略掉电子密度 n 的修正项, 而直接以 n_0 来代替 n . 数字结果表明 n_1, n_2, n_3, n_4 的值都比 n_0 小很多, 乘上系数后是可略去的, 而 n_0 接近于 n 值. 由此将(2)式 n_0 换为 n 去掉微扰项得

$$\begin{aligned} n &= 2(x + x^2 \exp(-\beta U)) / (1 + 2x + x^2 \exp(-\beta U)) \\ x &= \exp(\beta(\mu - 2Wn)) \\ &= \exp(\beta U) \cdot [\sqrt{(1-n)^2 + n(2-n)\exp(-\beta U)} - (1-n)] / (2-n) \end{aligned} \quad (5)$$

在 $\beta U \rightarrow -\infty$ 的极限下, 凡含有 $\exp(\beta U)$ 的项都可视为零. 将 x 展开后略去无穷小量得

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{n/(2-n)} \exp(\beta U/2); \quad \mu = \frac{U}{2} + 2Wn + \frac{1}{2\beta} \ln \frac{n}{2-n}; \\ z_0 &= 2/(2-n); \quad R = z_0 r; \quad r = 1 + 2\beta Wn(2-n). \end{aligned} \quad (6)$$

将(6)式代入(4)式得到磁化率的解析形式:

$$\begin{aligned} \chi_0 &= \beta \sqrt{n(2-n)} \exp(\beta U/2) \\ \chi_1 &= \beta^3 \sqrt{n(2-n)} \exp(\beta U/2) \cdot [1 + 2/(\beta U) - 2(n-1)^2/(r\beta U)] \\ \chi_2 &= -\beta^3 \sqrt{n^3(2-n)^3} \exp(\beta U/2) \cdot (1 - 2(n-1)^2/r) \\ \chi_3 &= -\beta^4 \sqrt{n(2-n)} \exp(\beta U/2) \cdot [4n(2-n) + \beta U - 2 \\ &\quad - (n-1)^2(8n(2-n) + \beta U - 2)/r] / (\beta U)^3 \\ \chi_4 &= \frac{2}{3} \beta^4 (n-1)^2 \sqrt{n^3(2-n)^3} \exp(\beta U/2) \cdot (3 - 2(2 - 6n + 3n^2)/r) \end{aligned}$$

由上可见磁化率各项都含有 $\exp(\beta U/2)$ 因子, 磁化率的值是不大的. 我们认为这是双占据态较多, 致使净磁矩减小的缘故. 当 $n=1$ 时求得

$$\chi/(N\mu_B^2) = \beta \exp(\beta U/2) \cdot (1 + \alpha\beta + r\beta^2)$$

其中

$$\alpha = \frac{t^2}{U} \left(2 - \frac{W}{U} \right) \quad r = t^2 - W^2 \quad (7)$$

由于 $\alpha\beta, r\beta^2$ 都比 1 小很多, 上式还可近似为

$$\chi/(N\mu_B^2) = [\beta \exp(\beta U/2)] / (1 - \alpha\beta - r\beta^2) \quad (8)$$

$t=0$ 时, $\chi/(N\mu_B^2) = [\beta \exp(\beta U/2)] / (1 + \beta^2 W^2)$ 类似反铁磁体. $W=0$ 时,

$$\chi/(N\mu_B^2) = [\beta \exp(\beta U/2)] / \left(1 - \frac{2t^2}{U} \beta - t^2 \beta^2 \right)$$

类似铁磁体. 在较高温区, 如忽略掉 β^2 项所得到的磁化率遵守居里-外斯定律:

$$\chi/N = [\mu_B^2 \exp(\beta U/2)] / [k(T - T_c)] \quad (9)$$

居里温度 $T_c = \alpha/k_B$, 居里常数 $C = \mu_B^2/k_B$, 只是这里还乘上了一个衰减因子 $\exp(\beta U/2)$. 虽然我们看到系统有各种磁性, 但它们的特征温度很小, 而在一般情况下系统都是一个顺磁体.

三、数字解分析

这一节我们给出算得的数字结果. 图中每条曲线附近的数字为 n 的值.

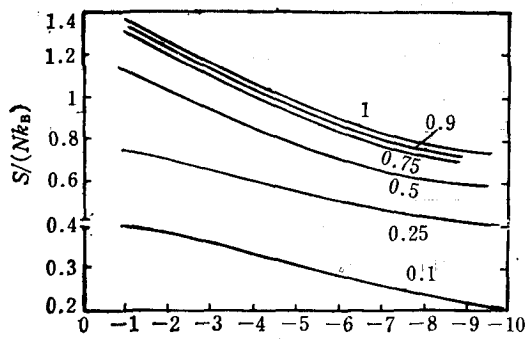


图 1 熵与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

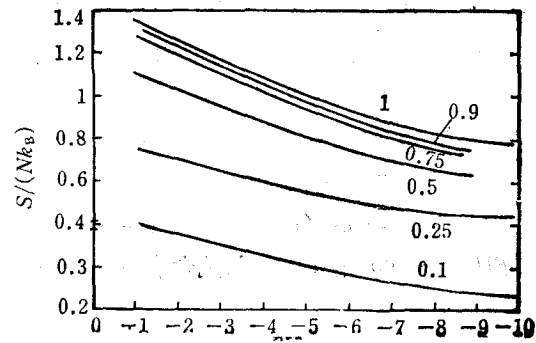


图 2 熵与温度的关系
对应 $t/U = 1/8$; $W/U = 0$

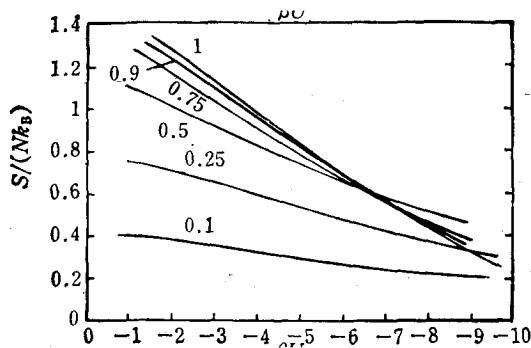


图 3 熵与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = -1/10$

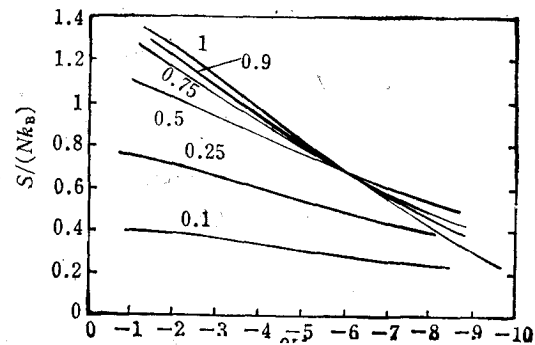


图 4 熵与温度的关系
对应 $t/U = 1/20$; $W/U = -1/10$

图 1 到图 4 画出了系统的熵图. 可见熵总是随温度的降低而减小, 这点与正 U 情况相似. 因为高温区系统的能量增大, 束缚电子数减小电子的混乱程度当然变大. 随电子密

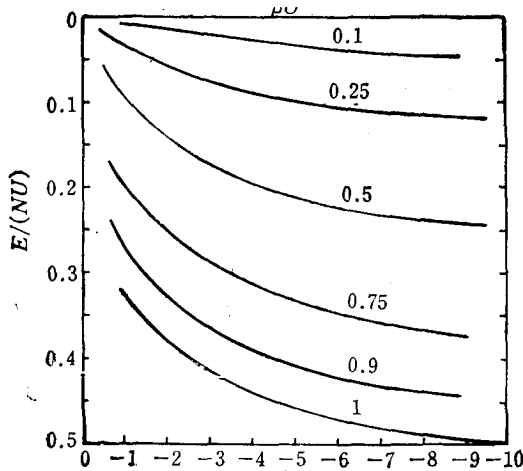


图 5 内能与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

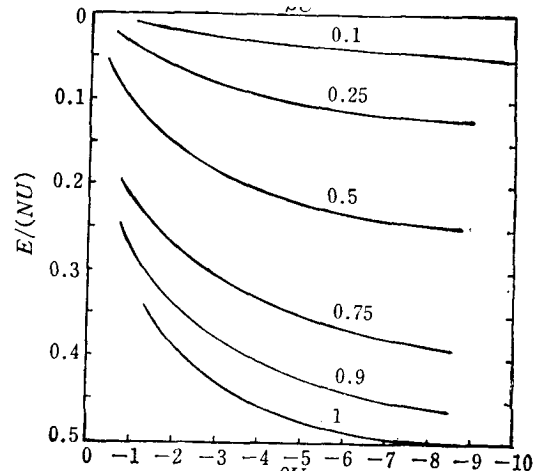


图 6 内能与温度的关系
对应 $t/U = 1/8$; $W/U = 0$

度的减小熵也变小,但 n 接近 1 时差别不大. W 不为零时,在低温区也出现类似正 U 的情况,即电子密度小熵反而大,但两者的变点位置不同. 正 U 时 t 对熵的影响大,而负 U 时则 W 对熵的影响大. 可认为这些现象都与双占据态存在的多少有关,低温区有利于负 U 的双占据态形成,而高温区有利于正 U 的双占据态形成,两种情况正好相反.

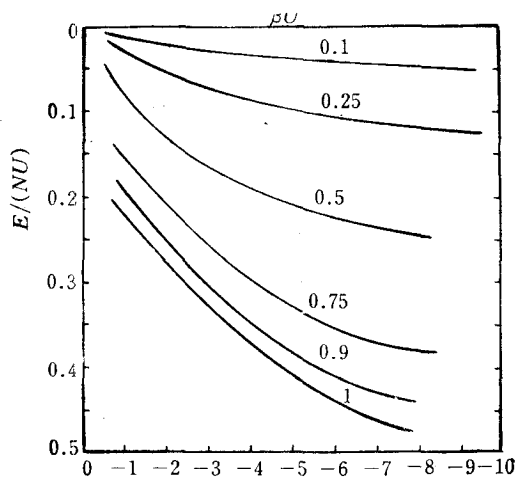


图 7 内能与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = -1/10$

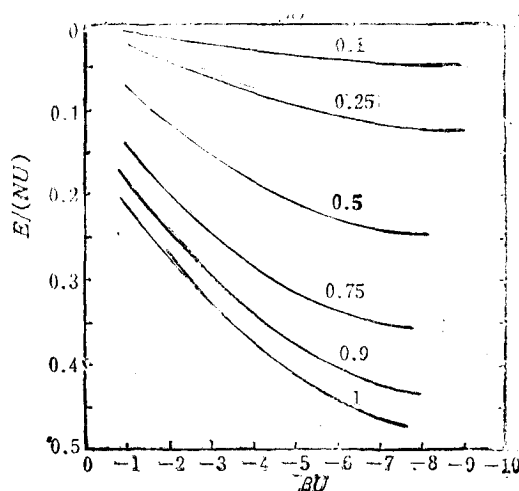


图 8 内能与温度的关系
对应 $t/U = 1/20$; $W/U = -1/10$

图 5 到图 8 画出了系统的内能曲线. 不论什么情况内能总是小于零. 这很显然是与双占据态的存在有关, 形成一对双占据态内能就要减小一个 $|U|$. 只有在极高温区即 $\beta|U| \rightarrow 0$ 时, 内能才趋近于零, 也只有此时才没有双占据态的存在. 随温度降低内能减小, 且电子密度小内能负得也少. 把前三个图进行比较, 可见 W 不为零时内能随温度的升高增得较快. 说明 W 存在时, 不利于双占据态的形成. 由此我们看到 W 是一个相当重要的因素, 即对负 U 系统来讲, 应考虑扩展 Hubbard 模型.

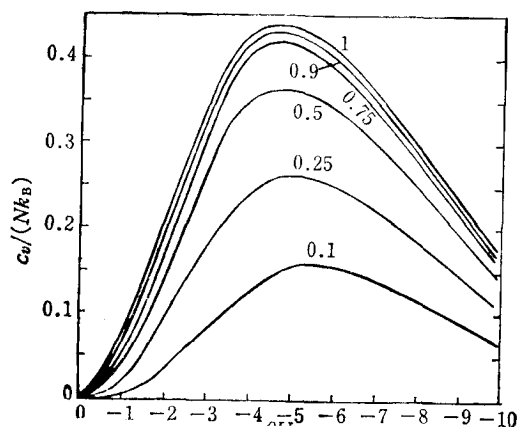


图 9 比热与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

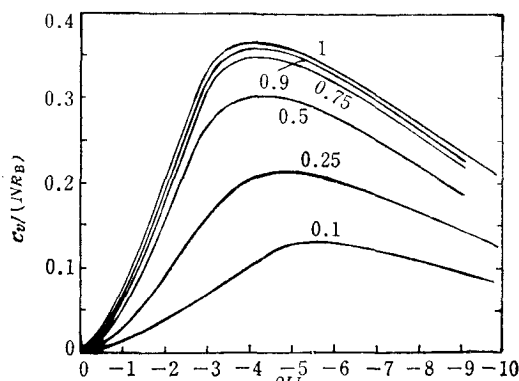


图 10 比热与温度的关系
对应 $t/U = 1/8$; $W/U = 0$

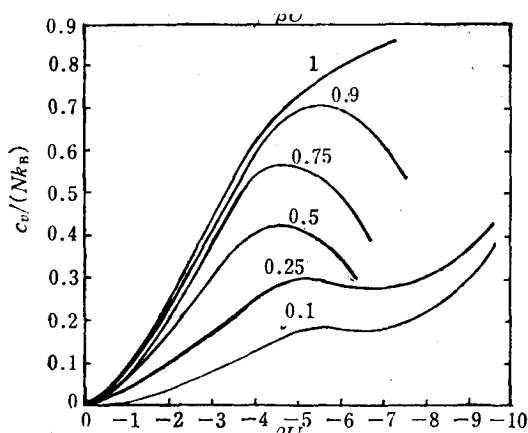


图 11 比热与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = -1/10$

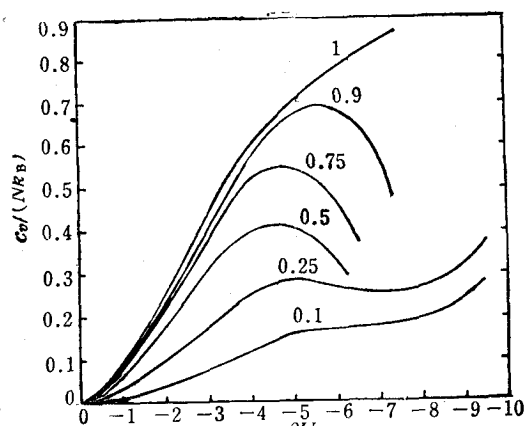


图 12 比热与温度的关系
对应 $t/U = 1/20$; $W/U = -1/10$

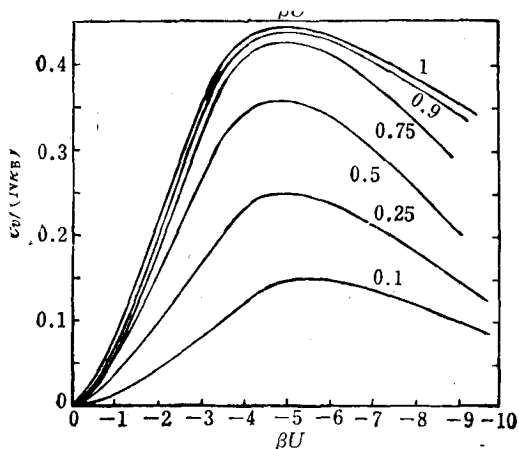


图 13 比热与温度的关系
对应 $t/U = 1/12$; $W/U = -1/24$

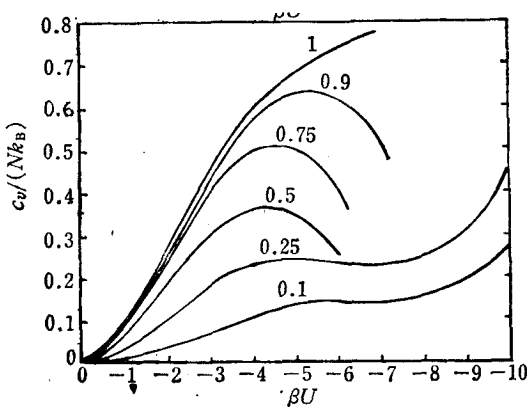


图 14 比热与温度的关系
对应 $t/U = 1/10$; $W/U = -1/10$

图 9 到图 14 画出了系统的比热图。图 9 给出了比热的一种特殊情况, 可见曲线在 $\beta U \sim 5$ 处出现一个峰值, 且峰值很宽, 说明是一种渐变行为。在低温区电子基本上都处于双占据态, 随温度的升高双占据态被打破, 而且打破的数目也越来越多。但到一定程度后, 双占据态变少, 这时可打破的数目也少, 所以比热有一峰值, 它对应着单电子态激化。随电子密度的减小, 峰值高度也降低, 但位置基本上保持不变。此时可认为电子密度的大小, 对打破双占据态的难易度没什么影响。且低电子密度下峰值的高度与正 U 时相比是大大增多了。在其它各图中也保留了以上基本特征。从图 10 可见 t 对比热的影响不大, 把它和图 9 相比两者形状基本上一样, 只是图 10 的峰值位置略偏向高温一点, 高度略低一点。因为 U 小于零所形成的双占据态比较稳定, 电子处于束缚状态, t 的影响不很显著。随温度的升高产生了一部分准自由电子, 这些电子由于跳跃运动吸收一定的热量, 结

果使供给破裂双占据态的能量减小,使破裂变难,破裂的数目变小,造成了它们之间的差别. 但 W 对比热的影响较大,从图 11 看峰值高度很明显地增加了. 因为此时打破一对双占据态电子还要获得一部分相互作用能. 电子密度越大所获得的相互作用能也越多,当然峰值变高. 特别是在低电子密度下, $n \leq 0.25$ 时比热曲线在低温区又有新的峰值出现. 可认为这主要是由于 W 的影响而产生,出现了近邻双占据态对激化,双占据态的分布偏离基态分布所致. 这种激化可认为对应着电荷密度波集体激化. 低温区对正 U 系统来讲没有双占据态存在,电荷均匀分布,容易观察到的是对应着电子自旋的某种分布,这种分布的变化引起了自旋波激化. 而对负 U 系统来讲,低温区电子都处于双占据态,自旋磁矩相互抵消,但出现了电荷分布的非均匀性,这种分布的变化引起了电荷密度波激化. 从后三个图来看,它们可分为两类,凡 $W/t \geq 1$ 的图都出现了图 11 所具有的特征,而 $W/t < 1$ 的图则只有一个峰值出现. 此时系统和正 U 系统一样也是一个多能带复杂结构. $W > t$ 时低能带间存在着禁带,电子只有依靠激化来越过禁带,这样出现了低温激

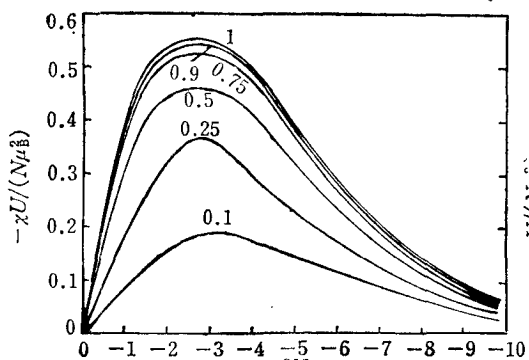


图 15 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = 0$

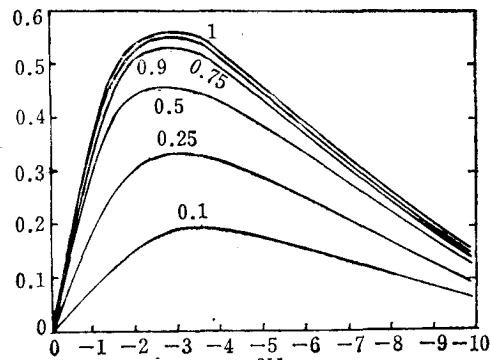


图 16 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = 1/8$; $W/U = 0$

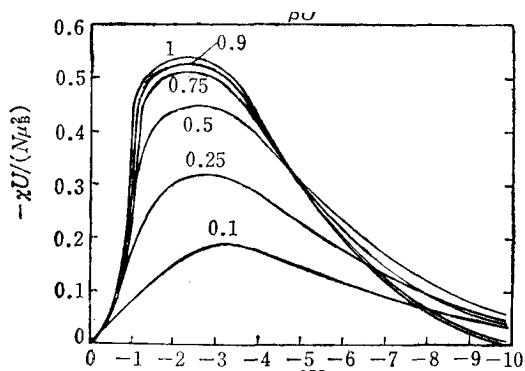


图 17 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = 0$; $W/U = -1/10$

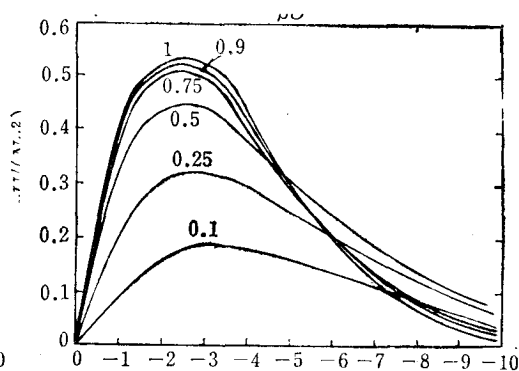


图 18 磁化率与温度的关系
对应 $t/U = 1/20$; $W/U = -1/10$

化峰值。而 $W < \epsilon$ 时低能带间相互重叠,所以没有低温峰值。图 11 和图 12 的 ϵ 值不同,但 W 值一样,结果两图基本上一致。图 13 由于 $\epsilon > W$ 则没有低温峰值存在的趋势。图 14 给出了 $\epsilon = W$ 的临界情况,可见仍有低温峰值的存在,只是两种峰值的交接处变得非常平缓。我们认为低温峰值对较大的电子密度也是存在的,而且更易发生。

磁化率 图 15 到图 18 画出了系统的磁化率曲线。如果不计第三阶微扰项的影响,这里的结果与文献[4]所得结果一致。在高温区可认为系统基本上是一个顺磁体,磁化率近于遵守居里定律。由前一节讨论的极限情况可知磁化率乘有 $\exp(\beta U/2)$ 因子,结果使磁化率有一极大值存在。在低温区磁化率随温度降低按指数形式减小,在更低温区基本上为零,此时自旋磁矩都抵消掉了。正 U 时 W 对磁化率的影响不大,但负 U 时却不同。虽然 W 与自旋无关,但它对双占据态的影响大,这样间接地影响了磁化率。不难看到负 U 系统的磁化率和正 U 时相比是大大减小了,这说明负 U 双占据态数目比正 U 时多。

图 19 画出了强耦合极限情况。这里我们注意观察两点,一点是 n 为 1 时比热曲线在低温区又有新的峰值出现。另一点是磁化率曲线在低温区恒取零值。

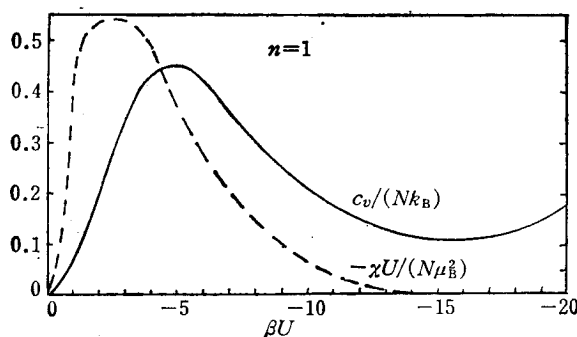


图 19 强耦合极限下比热和磁化率与温度关系
对应 $\epsilon/U = 1/50$; $W/U = -1/50$

四、结 论

前面几节我们分析了磁化率在强耦合极限下的解析解和熵、内能、比热及磁化率在一般情况下的数字解。我们看到电子最近邻相互作用 W 和电荷分布的影响很大,而自旋分布的影响不很明显。从极限讨论中看到系统在低温区可能具有铁磁或反铁磁性,而在高温区体现出顺磁性。从数字解来看,我们得到如下结论:

所有的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的破裂,它的变化引起单电子态激化。低温区对应着电子电荷的分布,它的变化引起电荷密度波激化。从比热图的分析中我们得到如下结论:

比热曲线至少有两峰值出现,一峰值位于高温区对应单电子态激化,另一峰值位于低温区对应电荷密度波激化。低温激化很强地依赖于 W 因子, W 越大这种激化越显著。 W/U 较大时两峰值混合在一起,随 W/U 的减小混合程度也减小。而且这种低温激化与 ϵ

有关,当 $t > W$ 时激化也难出现. 电子密度越大,低温激化越容易发生,并出现在更低温区.

以上我们分析了系统热力学量与温度的关系,特别是对比热进行了较详细的讨论. 虽光谱分析^[6]已显示了某些材料性质用负 U 模型很好解释,但对负 U 模型热力学性质的实验研究还很少见. 这里我们仅讨论了一维情况,由它推出三维的形式也是不难的. 高维情况下系统呈现出各种有序结构,且有相变发生,这些我们都没有涉及. 三维系统的热力学性质还有待进一步探讨,这方面的研究也在进行中.

本文得到赵光安教授的不少帮助,在此表示感谢!

参 考 文 献

- [1] P. Pincus, *Solid State Comm.*, **11**(1972), 51.
- [2] S. Robaszkiewicz, R. Micnas, and K. A. Chao, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 1447.
- [3] F. Woynarovich, *J. Phys.*, **C16** (1983), 6593.
- [4] R. Micnas, S. Robaszkiewicz, and K. A. Chao, *J. Magn. Magn. Materials*, **31—34** (1983), 365.
- [5] K. Kubo, *Prog. Theor. Phys.*, **64**(1980), 758.
- [6] J. Robertson, *Philos. Mag.*, **B41** (1980), 643.
- [7] 徐慧、张开义,物理学报, **34**(1985), 1422.

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

$$U < 0$$

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

Entropy, internal energy, specific heat, and magnetic susceptibility of the one-dimensional negative- U extended Hubbard model are computed. An analytical solution of magnetic susceptibility in the strong-coupling ($|U| \rightarrow \infty$) limit is obtained. Thermodynamic properties of the system can be discussed in two temperature regions. The high T -region corresponds to decrease in number of double occupied states. The low T -region corresponds to the distribution of electron charge. The effect of W on thermodynamic properties is obvious.