

# Hubbard 模型的局域方法近似

魏国柱 聂惠权 张开义

(东北工学院物理系)

1987 年 1 月 22 日收到

## 提 要

本文基于同一格点的电子相关和最近邻格点间的电荷相关及自旋相关,把局域方法的级数展开用于 Hubbard 模型。和通常的二阶计算不同,我们在计算中保留了  $\langle OOH \rangle$  项。比较这两种不同计算方法所得到的结果,发现在  $U$  较大时,  $\langle OOH \rangle$  项对顺磁相的相关能、基态能量、局域磁矩和由局域磁矩引起的反铁磁极化均有不可忽略的修正。要准确计及电子相关效应,还需通过作更高阶展开,以考察级数的收敛性。

## 一、引 言

不同的过渡族金属其磁性质有很大的差异,理论和实验两方面的工作表明,这种磁性质的差异来源于过渡族金属中  $d$  电子相关所引起的局域磁矩和自旋涨落。在理论上分析这些现象时,较方便的是采用 Hubbard 模型<sup>[1]</sup>。在这个模型中,  $d$  电子间库仑作用的长程部分被屏蔽,只存在短程有效库仑作用,导致了在同一轨道发现两个自旋相反的  $d$  电子的几率变小,电子在运动过程中倾向于相互回避。在 H-F 近似中,由于略去了电子相关,不适当地夸大了这个几率。

处理电子相关的方法很多<sup>[2]</sup>,例如有集团展开方法<sup>[3,4]</sup> Gutzwiller 变分方法<sup>[5]</sup>,位形相互作用方法<sup>[6]</sup>和局域方法等。这些方法中,在保证一定精度下,比较实用的是局域方法<sup>[7,8]</sup>,它是近年来发展起来的一种变分方法。文献[9—12]考虑了同一格点的电子相关,使用局域方法进行二阶展开,并采用  $R=0$  近似,研究了过渡族金属的性质,得到了有关相图。Oles<sup>[13]</sup>进一步考虑到最近邻格点间的电荷相关和自旋相关,进行二阶展开并采用  $R=0, a$  近似,得出了 Hubbard 模型顺磁相的相关能、局域磁矩和反铁磁极化。然而在他的计算中略去了  $\langle OOH \rangle$  项。

## 二、局域方法计算

标准的 Hubbard 哈密顿量为

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} a_{i\sigma}^{\dagger} a_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1)$$

其中  $a_{i\sigma}^{\dagger}$  ( $a_{i\sigma}$ ) 是在格点  $i$ 、自旋为  $\sigma$  的电子产生(湮灭)算符。 $t_{ij}$  为跳跃积分。 $n_{i\sigma}$  是在

格点  $i$ 、自旋为  $\sigma$  的电子密度算符。  $U$  是在格点  $i$  两个自旋相反的电子间有效库仑作用。

在 H-F 近似下,取平方态密度

$$\rho(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{w} & |\varepsilon| \leq \frac{w}{2} \\ 0 & \text{其它.} \end{cases} \quad (2)$$

平均每个格点的基态能量很易求出

$$E_{H-F} = \frac{n(2-n)}{4} w + \frac{U}{4} n^2 \quad (3)$$

其中  $w$  为带宽,  $n$  为电子填充数。

### 1. 相关能和相关基态能量

在局域方法中,相关基态由 H-F 态构成,它可表示为

$$|\phi_L\rangle = \prod_{ijm} (1 - \eta_m O_{ij}^{(m)}) |\phi_{H-F}\rangle, \quad (4)$$

脚标  $i, j$  取遍所有格点,  $\eta_m$  为变分参数。  $O_{ij}^{(m)}$  的一般形式为

$$O_{ij}^{(m)} = \begin{cases} O^{(1)} = n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\ O^{(2)} = n_i n_j \\ O^{(3)} = \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j \end{cases} \quad i \text{ 和 } j \text{ 是最近邻.} \quad (5)$$

$O^{(1)}$  为同一格点自旋相反的密度算符乘积,  $O^{(2)}$  和  $O^{(3)}$  分别表示最近邻格点的密度算符乘积和自旋算符乘积。  $O^{(1)}$  代表同一格点的电子相关, 而  $O^{(2)}$  和  $O^{(3)}$  分别代表最近邻格点间的电荷相关和自旋相关。

平均每个格点的相关基态能量为

$$E_s = \frac{1}{N} \frac{\langle \phi_L | H | \phi_L \rangle}{\langle \phi_L | \phi_L \rangle} = E_{H-F} + E_c. \quad (6)$$

把(4)式代入上式后,按  $\eta_m$  的幂次展开到二阶,得到相关能的表达式为

$$\begin{aligned} E_c = & -\frac{2}{N} \sum_{ijm} \eta_m \langle O_{ij}^{(m)} \tilde{H} \rangle + \frac{1}{N} \sum_{\substack{ijm \\ i'j'm'}} \eta_m \eta_{m'} \langle O_{ij}^{(m)} \tilde{H} O_{i'j'}^{(m')} \rangle \\ & + \frac{1}{N} \sum_{\substack{ijm \\ i'j'm'}} \eta_m \eta_{m'} \langle O_{ij}^{(m)} O_{i'j'}^{(m')} \tilde{H} \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\tilde{H} = H - \langle H \rangle$ ,

(7)式中右端第3项,在文献[13]中被略去了,我们把这一项称作  $\langle OOH \rangle$  项。这一项求和号中的撇号代表在求和时要求  $\{i, j, m\} \neq \{i', j', m'\}$ 。

(7)式中包含3个变分参数,由能量极小条件  $\partial E_c / \partial \eta_m = 0$  可得到决定  $\eta_m$  的方程组。表示成矩阵形式为

$$B\eta = A. \quad (8)$$

其中  $\eta$  和  $A$  为  $3 \times 1$  矩阵,  $B$  为  $3 \times 3$  对称矩阵。  $A$  和  $B$  的矩阵元分别为

$$A_m = \langle O^{(m)} \tilde{H} \rangle. \quad (9)$$

$$B_{mm'} = \langle O^{(m)} \tilde{H} O^{(m')} \rangle + \langle O^{(m)} O^{(m')} \tilde{H} \rangle. \quad (10)$$

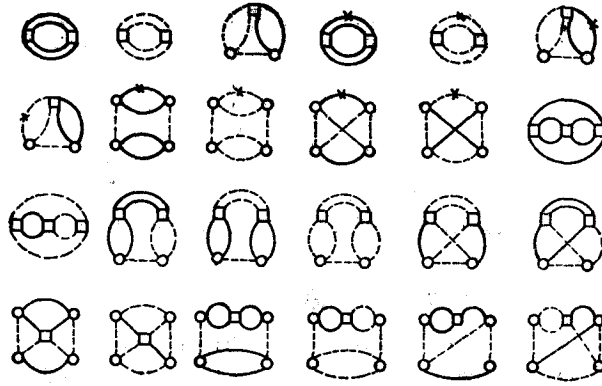


图1 计算  $A_m$  和  $B_{mm'}$  所需的图形 带X的图形来自  $H$  中的第1项;  $\square$  代表  $H$  的第2项或  $O^{(1)}$ ;  $O \dots O$  代表  $O^{(2)}$  或  $O^{(3)}$

$A_m$  和  $B_{mm'}$  为一些算符乘积对 H-F 基态的期望值, 它们的计算可应用维克定理展开并只需保留相连图形<sup>[14]</sup>. 在简单立方晶格中, 对 Hubbard 模型, 这些图形如图1所示. 图1中的实线代表密度矩阵对角元, 虚线代表非对角元.

利用平方态密度(2)式和紧束缚能带

$$\varepsilon_k = -\frac{w}{6} (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a), \quad (11)$$

其中  $a$  为晶格常数. 对于顺磁相, 经过相当繁杂运算后可求出  $A_m$  和  $B_{mm'}$ , 其具体表达式在附录中给出. 顺便指出, 文献[13]附录中的某些表达式有误. 由(8)式解出  $\eta_m$  后代入(7)式, 即可求得相关能, 再利用(3)式和(6)式可求得相关基态能量.

## 2. 局域磁矩

按照文献[13], 局域磁矩定义为

$$\langle s_i^2 \rangle = \frac{3}{4} (n - 2\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle). \quad (12)$$

由这个定义式不难看出, 它和双占据态的期望值有关. 对于相关基态, 把  $\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle$  展开到  $\eta_m$  的二阶, 用矩阵表示为

$$\langle n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle = \frac{n^2}{4} - 2\eta^t A' + \eta^t B' \eta, \quad (13)$$

其中  $\eta^t$  为  $\eta$  的转置,  $\eta$  已由(8)式给出.  $A'$  和  $B'$  分别为  $3 \times 1$  和  $3 \times 3$  矩阵, 矩阵元分别为

$$A'_m = \langle O^{(m)} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle, \quad (14)$$

$$B'_{mm'} = \langle O^{(m)} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} O^{(m')} \rangle + \langle O^{(m)} O^{(m')} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \rangle. \quad (15)$$

它们的具体表达式也在附录中给出.

## 3. 反铁磁极化

在过渡族金属顺磁相中, 长程序不再存在, 但短程序依然存在<sup>[15]</sup>, 这种短程序是由局

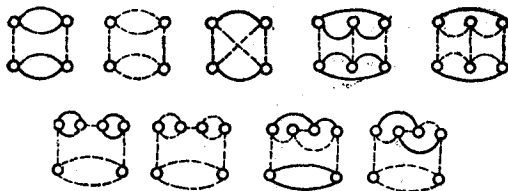


图2 计算  $A''_m$  和  $B''_{mm}$  所需的附加图形 实线代表密度矩阵对角元；虚线代表非对角元

域磁矩引起的。为了描述这种短程序,文献[13]引入了极化

$$P = \langle n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} \rangle - \langle n_{1\uparrow} n_{2\uparrow} \rangle. \quad (16)$$

若这个值比相应的 H-F 近似值  $P_{H-F}$  大,称作反铁磁极化,反之称作铁磁极化。反铁磁极化的机理可解释如下:设想在格点 1 处有一个自旋向上的电子,由于电子间的相关作用,自旋向下的电子受到排斥,向最近邻格点运动,从而使另一个自旋向上的电子难于来到格点 1 的最近邻,于是在格点 1 处自旋向上的电子周围形成了自旋向下的电子云。

对于 H-F 态,极化为

$$P_{H-F} = \frac{1}{4} n^2 \left(1 - \frac{n}{2}\right)^2. \quad (17)$$

对于相关基态为

$$P_L = \frac{1}{4} n^2 \left(1 - \frac{n}{2}\right)^2 - 2\eta' A'' + \eta' B'' \eta. \quad (18)$$

同样这里的  $\eta$  也由(8)式给出。 $A''$  和  $B''$  分别为  $3 \times 1$  和  $3 \times 3$  矩阵,矩阵元分别为

$$A''_m = \langle O^{(m)}(n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} - n_{1\uparrow} n_{2\uparrow}) \rangle, \quad (19)$$

$$B''_{mm'} = \langle O^{(m)}(n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} - n_{1\uparrow} n_{2\uparrow}) O^{(m')} \rangle + \langle O^{(m)} O^{(m')}(n_{1\uparrow} n_{2\downarrow} - n_{1\uparrow} n_{2\uparrow}) \rangle. \quad (20)$$

计算这些矩阵元所用到的图形,除了和图 1 中的部分图形类似外,还需包括另外一些图形,这些附加图形如图 2 所示。 $A''_m$  和  $B''_{mm'}$  的具体表达式也在附录中给出。

### 三、数值计算结果与讨论

图 3 到图 8 为数值计算结果,其中能量已经用带宽约化,即  $\tilde{E}_c = E_c/\omega$ ,  $\tilde{E}_0 = E_0/\omega$ ,  $\tilde{U} = U/\omega$ 。为了便于比较,在这些图中也给出了略去  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项的结果,它们由曲线 a 代表,而曲线 b 代表保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项的结果。

图 3 为  $n=1$  时的  $\tilde{E}_c-\tilde{U}$  曲线,我们看到保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后相关能变大,在  $\tilde{U}=1$  时,修正达 38%。我们看到,  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项和  $\langle O\tilde{H}O \rangle$  项为同阶小量,保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后对结果修正很大,这说明对 Hubbard 模型,在二阶展开中,仅保留  $\langle O\tilde{H}O \rangle$  项而略去同阶小量  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  是不适当的。至于保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后是否准确计及了电子相关效应,则需进行三阶展开以考察级数的收敛性。

图 4 为  $\tilde{U}=0.8$  时的  $\tilde{E}_c-n$  曲线。比较图 4 中 a, b 两条曲线可看到,保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后相关基态能量也变大。在  $n=1$  时,修正为 19%。

图 5 为  $n=1$  时的  $\langle s_i^z \rangle-\tilde{U}$  曲线,可以看到保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项,局域磁矩变小。这表

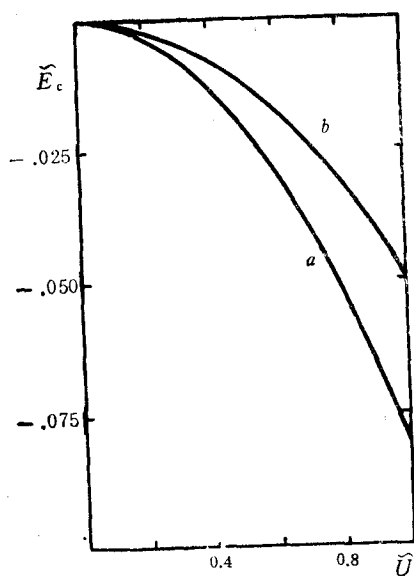


图 3

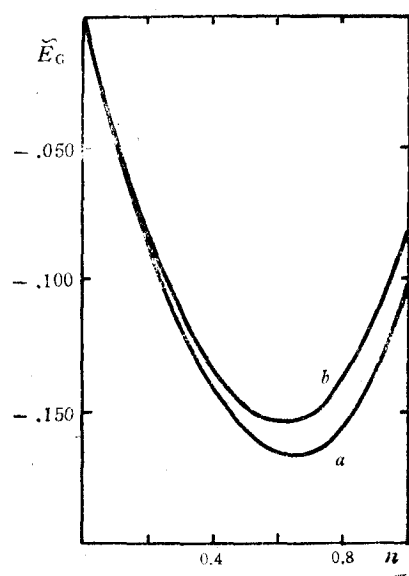


图 4

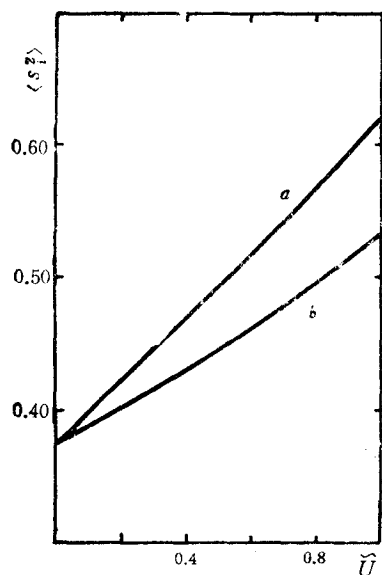


图 5

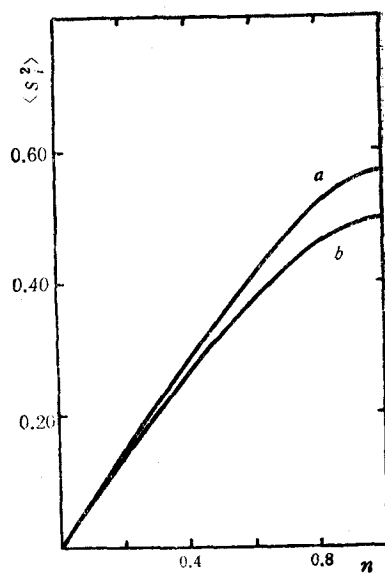


图 6

明双占据态增加,电子间相关效应变弱。在  $\tilde{U} = 1$  时,修正为 14%。

图 6 为  $\tilde{U} = 0.8$  时的  $\langle S_z \rangle - n$  曲线。保留  $\langle OOH \rangle$  项后,局域磁矩变小,两种结果的差别随  $n$  增加而变大。在  $n = 1$  时相差最大,为 12%。

图 7 为  $n = 1$  时的  $P_L - \tilde{U}$  曲线,虚线为  $P_{H-F} - \tilde{U}$  曲线,保留  $\langle OOH \rangle$  项后仍是反铁磁极化,但极化程度变弱。在  $\tilde{U} = 1$  时,两种结果相差 21%。

图 8 为  $\tilde{U} = 0.8$  时的  $P_L - n$  曲线,虚线为  $P_{H-F} - n$  曲线。和曲线  $a$  相比较,可以看到

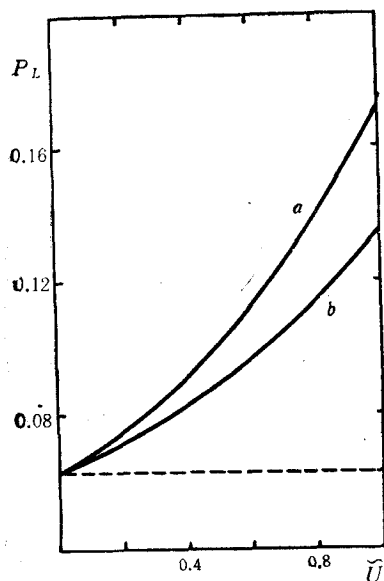


图 7

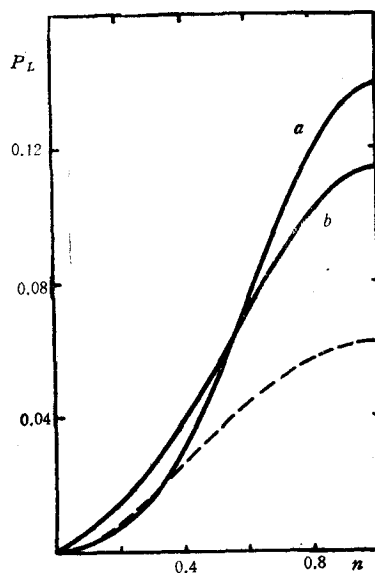


图 8

保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后, 在  $n$  较小时反铁磁极化程度变强, 在  $n$  较大时, 反铁磁极化程度变弱.  $n=1$  时, 修正为 18%.

综上所述, 在物理感兴趣的区域, 即  $n$  和  $\tilde{U}$  都较大的情况下, 保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后的影响是明显的.

#### 四、结 论

我们基于同一格点的电子相关和最近邻格点间的电荷相关及自旋相关, 把局域方法的级数展开用于 Hubbard 模型. 和通常的二阶展开不同, 我们在二阶展开式中保留了  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项. 对于简单立方晶格, 在顺磁相时比较两种计算结果, 发现在物理感兴趣的区域 ( $n$  和  $\tilde{U}$  都较大),  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项的影响是明显的. 在  $n=1$ ,  $\tilde{U}=1$  时, 对相关能、局域磁矩、反铁磁极化的修正分别为 38%, 14% 和 21%, 在  $n=1$ ,  $\tilde{U}=0.8$  时, 对相关基态能量、局域磁矩、反铁磁极化的修正分别为 19%, 12% 和 18%. 这表明, 在通常略去  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项的二阶展开中, 过分突出了电子相关效应. 当然保留  $\langle OO\tilde{H} \rangle$  项后是否比较准确地计及了电子相关效应, 至少还需通过作三阶展开来考察. 另外, 在本文中已经考虑了最近邻格点的电荷相关和自旋相关, 作为进一步的研究, 还需在哈密顿量中包括位于最近邻格点的电子间库仑作用, 即处理扩展的 Hubbard 模型. 关于这两方面的工作, 我们正在进行中.

本工作得到瑞典 Linköping 大学 K. A. Chao 教授的帮助, 谨此致谢.

## 附 录

关于矩阵元  $A_m, A'_m, A''_m, B_{mm'}, B'_{mm'}$  和  $B''_{mm'}$  的具体计算方法,可参看文献 [13, 14, 16], 下面仅给出最后表达式.

$$\begin{aligned}
 A_1 &= Ua_1^2(1 + 6a_1^2), \quad A_2 = -12Ua_1^3, \quad A_3 = 9Ua_1^3, \\
 B_{11} &= \omega a_1^2(1 + 4a_1) + Ua_1^2(1 - 4a_1 + 30a_1^2 - 120a_1^3), \\
 B_{12} &= B_{21} = -4\omega a_1^2(1 + 3a_1) - 24Ua_1^2(1 - 5a_1 + 6a_1^2 + a_1^3), \\
 B_{13} &= B_{31} = 3\omega a_1^2(1 + 3a_1) + 18Ua_1^2(1 - 5a_1 + 2a_1^2 - a_1^3), \\
 B_{22} &= 12\omega a_1^2(1 + 3a_1) - 24Ua_1^2(1 - 10a_1 + 4a_1^2), \\
 B_{23} &= B_{32} = -3\omega a_1^2(3 - 5a_1) + 18Ua_1^2(1 - 6a_1 + 8a_1^2), \\
 B_{33} &= \frac{3}{4}\omega a_1^2(9 - a_1) - \frac{9}{2}Ua_1^2(3 - 14a_1 + 28a_1^2), \\
 A'_1 &= a_1^2(1 + 6a_1^2), \quad A'_2 = -12a_1^3, \quad A'_3 = 9a_1^3, \\
 B'_{11} &= a_1^2(1 - 4a_1 + 30a_1^2 - 120a_1^3), \\
 B'_{12} &= B'_{21} = -24a_1^2(1 - 5a_1 + 6a_1^2 + a_1^3), \\
 B'_{13} &= B'_{31} = 18a_1^2(1 - 5a_1 + 2a_1^2 - a_1^3), \\
 B'_{22} &= -24a_1^2(1 - 10a_1 + 4a_1^2), \\
 B'_{23} &= B'_{32} = 18a_1^2(1 - 6a_1 + 8a_1^2), \\
 B'_{33} &= -\frac{9}{2}a_1^2(3 - 14a_1 + 28a_1^2), \\
 A''_1 &= -2a_1^3, \quad A''_2 = 2a_1^2(1 - 2a_1), \quad A''_3 = -\frac{1}{2}a_1^2(3 - 2a_1 + 2a_1^2), \\
 B''_{11} &= 4a_1^2(4 - 2a_1 + a_1^2), \\
 B''_{12} &= B''_{21} = -8a_1^2(1 - 4a_1 + 4a_1^2), \\
 B''_{13} &= B''_{31} = 2a_1^2(7 - 8a_1 + 14a_1^2), \\
 B''_{22} &= 4a_1^2(1 - 4a_1 + 14a_1^2 - 8a_1^3), \\
 B''_{23} &= B''_{32} = -a_1^2(3 - 8a_1 + 40a_1^2 - 40a_1^3), \\
 B''_{33} &= \frac{1}{4}a_1^2(9 - 28a_1 + 170a_1^2 - 72a_1^3 + 16a_1^4),
 \end{aligned}$$

其中

$$a_1 = \frac{n}{2} \left( 1 - \frac{n}{2} \right).$$

## 参 考 文 献

- [1] J. Hubbard, *Proc. R. Soc.*, **276A**(1963), 238.
- [2] *Methods of Electronic Structure Theory*, Vol. 3 of *Modern Theoretical Chemistry*, edited by H. F. Schaefer III, Plenum New York, (1977).
- [3] B. Lorenz, *Phys. Stat. Sol.*, **105b**(1981), 233.
- [4] M. Bartkowiak and S. Robaszkiewicz, *Phys. Stat. Sol.*, **109b**(1982), K11.
- [5] M. C. Gutzwiller, *Phys. Rev.*, **137**(1965), 1726.
- [6] R. K. Nesher, *Phys. Rev.*, **175**(1968), 2.
- [7] G. Stollhoff and P. Fulde, *Z. Phys.*, **B26**(1977), 257.
- [8] *Ibid.*, **B29**(1978), 231.
- [9] A. M. Oles and J. Spalek, *Z. Phys.*, **B44**(1981), 177.
- [10] A. M. Oles and K. A. Chao, *Phys. Lett.*, **88A**(1982), 420.
- [11] A. M. Oles, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 327.
- [12] A. M. Oles, R. Micnas *et al.*, *Phys. Lett.*, **102A**(1984), 323.
- [13] A. M. Oles, *J. Phys. C*, **15**(1982), 2745.

- [14] P. Horsch and P. Fulde, *Z. Phys.*, **B36**(1979), 23.  
[15] H. Capellmann and R. E. Prange, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 4709.  
[16] G. Stollhoff and P. Fulde, *J. Chem. Phys.*, **73**(1980), 4548.

## LOCAL APPROACH IN THE HUBBARD MODEL

WEI GUO-ZHU    NIE HUI-QUAN

ZHUANG KAI-YI

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

### ABSTRACT

Based on the intraatomic electron correlation and the interatomic electron and spin correlation, the local approach has been used to the Hubbard model. The term  $\langle OOH \rangle$  which was neglected in the general calculation is retained in our calculation. Comparing our results with those of the general calculation, we find that when  $U$  is large, the effects of the term  $\langle OOH \rangle$  in the paramagnetic phase can not be neglected for calculating the correlation energy, the ground state energy, the local moments and the antiferromagnetic polarization around the local moments. To estimate more accurately the electron correlation effects, one has to calculate to higher orders and check the convergency of the series.