

# 电荷转移型 Hubbard 模型的相图\*

徐 靖<sup>1,2,3)</sup> 王治国<sup>2)</sup> 陈宇光<sup>2)</sup> 石云龙<sup>1)</sup> 陈 鸿<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 雁北师范学院物理系, 大同 037000)

<sup>2)</sup> 同济大学物理系, 上海 200092)

<sup>3)</sup> 中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

(2004 年 3 月 2 日收到, 2004 年 4 月 29 日收到修改稿)

用玻色化技术和高斯波泛函变分理论研究了电荷转移型 Hubbard 模型. 通过自旋密度波和电荷密度波的位相结构的变化, 并结合其相应能隙的变化, 得到以下结论: 系统的 Ising 相变与 Mott 相变不重合, 中间有一个 SDI (spontaneously dimerized insulating) 的过渡相. 在 BK (band-insulator) 相, 自旋密度波与电荷密度波都具有能隙, 而在 MI (Mott-insulator) 相, 电荷密度波具有能隙, 自旋密度波没有能隙.

关键词: Hubbard 模型, 电荷密度波, 自旋密度波, 相图

PACC: 7110F, 7127

## 1. 引 言

20 年来, 低维关联电子系统吸引了人们的注意, 金属-绝缘体相变以及它的一些特性已成为低维凝聚态物理领域中的一个热点. 尤其是近年来, 高温铜氧超导体<sup>[1]</sup>、导电聚合物<sup>[2]</sup>、有机电荷转移盐<sup>[3]</sup>以及准一维卤素桥混合价金属络合物<sup>[4]</sup>等低维固体材料的合成进一步推动了人们对电子关联系统的研究. 特别是关联电子系统对晶格畸变的响应. 众所周知, 一维关联电子系统的物理特性决定于它的结构(一维性)和相互作用(电子-电子、晶格-晶格和电子-晶格相互作用), 这些相互作用还决定着系统的各种对称破缺基态(电荷密度波、自旋密度波、自旋-Peierls 态等)存在的可能性, 以及这些对称破缺基态是否共存及所占的相对比重.

电荷转移型 Hubbard 模型是描述电子关联系统的一个简单模型, 是 Nagaosa 等人<sup>[5]</sup>第一次提出用来描述 D-A 链的, 位于链上偶数格点的为受主分子 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), 奇数格点为施主分子 HOMO (highest occupied molecular orbital), 在中性态, 这些轨道要么有两个电子占据, 要么没有一个电子. 这类材料是由施主分子 D 和受主分子 A 交替排列形成的一维主链结构 (... D +  $\rho_A$ - $\rho_D$  +  $\rho_A$ - $\rho_D$ ...), 主链在三维空间平行排列, 链间存在

弱耦合. 这些化合物按照转移电荷  $\rho$  的大小将其分为两类,  $\rho < 0.5$  被称为中性型 (neutral), 而  $\rho > 0.5$  则为离子型 (ionic). Torrance<sup>[6]</sup>等发现在常温常压下, 这些化合物要么处于离子型, 要么处于中性型, 但是随着温度和压力的改变, 这类化合物会发生从中性型向离子型的转变 (NIT), 也就是说电离度  $\rho$  有一个不连续跳跃. 在这样的图像下, 它的哈密顿量为

$$H = \sum_{i,\sigma} [ -t (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + \text{H.c.}) + V(-1)^i n_{i,\sigma} ] + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1)$$

这里模型参量是用来描述微观参数的,  $t$  为电子在相邻格点电子之间的跃迁能量,  $c_{i,\sigma}^+$  和  $c_{i,\sigma}$  分别表示在格点  $i$  上自旋为  $\sigma$  的电子产生算符和湮没算符,  $U$  ( $> 0$ ) 为两个电子运动到同一格点时的短程库仑排斥能,  $V$  为电荷转移能, 也可被解释为电子从施主原子到受主原子的转移能量.

这个模型第一次被用来描述的实际物质是具有 NIT 相变的有机电荷转移复合物 TTF-CA<sup>[6]</sup>. 其中, TTF 分子作为施主分子, 而 p-chlorani (四氯化苯) 是受主分子. 这样一个系统, 在常压下, 温度为  $T_c = 81\text{K}$  时发生 NIT 相变, 同时, 随着电离度  $\rho$  的突变, D-A 分子单元有二聚化的位移, 即 Peierls 相变发生<sup>[7-9]</sup>. 此外, 在常温下, 压强达到  $P_c = 11 \times 10^5 \text{kPa}$

\* 国家自然科学基金 (批准号 90301022, 10674065) 和山西省青年科技研究基金 (批准号 20021006) 资助的课题.

时,系统也会发生 NIT 相变.

电荷转移型 Hubbard 模型还可以用来描述钙钛矿材料<sup>[10-13]</sup>( $\text{BaTiO}_3, \text{KnbO}_3$ )中的铁电相变.在过去,人们用离子位移和极化产生的中性洛伦兹场来讨论钙钛矿材料中的铁电相变,但是由 LDA 计算表明这种近似对 Ti—O 键的共用电子描述是不够的<sup>[14]</sup>.实验表明 Ti 原子的价电子为  $2.9^{[15]}$ .因此,在纯粹的离子图像中,位于  $d_0$  轨道的 Ti 原子的价电子为 4,而事实上 Ti 原子的价电子为 2.9,且位于  $d_1$  轨道.故用电荷转移型 Hubbard 模型来描述二元复合物 AB, A 代表金属元素 Ti,而 B 代表氧原子(O),  $V$  是 A 原子与 B 原子的能级差即  $\Delta = E_A - E_B$ .当  $t = 0$  时,在半满时,  $U < V$ ,基态位于奇数格点的原子有两个电子,而偶数格点的原子没有电子,这就是所谓的电荷密度波,在另一方面,  $U > V$ ,链上每个格点上都占据一个电子.很显然,在  $t = 0$  时,  $U_c = V$  系统会发生相变.

在理论上对这个模型的兴趣是由于它是具有双能隙机理的一维强关联系统中的一个典型模型.该系统模型可利用玻色化技术映射为一个双 sine-Gordon 模型,这个模型自从 Delfino 和 Mussardo 等人<sup>[16]</sup>提出后就引起理论物理学研究者的极大兴趣<sup>[17]</sup>.由于不同频率的两个 cosine 势的相互竞争,使得双 sine-Gordon 模型呈现出与标准 sine-Gordon 模型截然不同的物理特性.在电荷转移型 Hubbard 模型中,由于同一格点上短程库仑作用与电荷转移能的相互竞争使得这个模型包含了丰富的物理性能:在没有库仑相互作用时( $U = 0$ )它描述能带绝缘体,它的基态是电荷密度波(CDW),激发谱由粒子-空穴对激发组成.当  $V = 0$  时,它是标准得 Hubbard 模型,它描述了 Mott 绝缘体.因此它可以用来描述多种真实系统.近来,人们又发现该模型从带绝缘体到 Mott 绝缘体的相变机理可能存在有两种不同的说法.第一种为 Fabrizio 等<sup>[18]</sup>用玻色化的方法得到从带绝缘体到 Mott 绝缘体的相变过程中,中间存在一个被称之为 SDI(spontaneously dimerized insulating)的相.而由严格对角化<sup>[19]</sup>的数值计算得出的结果是中间并不存在这样一个相.本文将用玻色化和高斯波泛函变分法来研究这个问题.

## 2. 玻色化

为了讨论系统的低能行为,应先将系统进行玻

色化.为此,将(1)式用费米场算符表示为

$$H = \sum_{i\sigma} [ -t (\varphi_{\sigma}^{\dagger}(i)\varphi_{\sigma}(i+1) + \varphi_{\sigma}^{\dagger}(i+1)\varphi_{\sigma}(i)) + V(-1)^i \varphi_{\sigma}^{\dagger}(i)\varphi_{\sigma}(i) ] + U \sum_i \varphi_{\uparrow}^{\dagger}(i)\varphi_{\uparrow}(i)\varphi_{\downarrow}^{\dagger}(i)\varphi_{\downarrow}(i). \quad (2)$$

将上式的求和过渡至积分:  $\sum_i \rightarrow \int \frac{dx}{a}$  并注意到

$\varphi_{\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{a}}\varphi_{\sigma}(i)$  (其中  $a$  为晶格常数),则哈密顿量(2)式可用连续化的场量  $\varphi_{\sigma}(x)$  来描述.只考虑费米面附近的低能激发,可将色散关系线性化为<sup>[20]</sup>

$$\varphi_{\sigma}(x) = e^{ik_F x} \varphi_{\sigma}^{+}(x) + e^{-ik_F x} \varphi_{\sigma}^{-}(x), \quad (3)$$

其中  $\varphi_{\sigma}^{+}(x)$  和  $\varphi_{\sigma}^{-}(x)$  分别表示自旋为  $\sigma$  的向右和同左运动的费米场算符,  $k_F$  为费米波矢.引入费米场的玻色变换关系<sup>[21]</sup>

$$\varphi_{\sigma\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \exp[ \pm i\sqrt{\pi} \phi_{\sigma}(x) \mp \int_{-\infty}^x \prod_{\sigma'} (x') dx' ], \quad (4)$$

其中  $\phi_{\sigma}(x)$  是玻色场算符,  $\prod_{\sigma}(x)$  是  $\phi_{\sigma}(x)$  的对应正则共轭场动量算符,满足标准的玻色对易关系  $[\phi_{\sigma}(x), \prod_{\sigma'}(x')] = i\hbar\delta(x-x')$ .在变换中,参量  $\alpha$  是为了消除紫外发散而引入的大动量截断,对于格点模型正好可取  $\alpha = a$ ,  $a$  为晶格常数.相应地,电荷转移型 Hubbard 模型中的元激发可用相互独立的集体电荷密度波  $\phi_c(x)$  和自旋密度波  $\phi_s(x)$  描述.这里

$$\begin{aligned} \phi_c(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\uparrow} + \phi_{\downarrow}), \\ \phi_s(x) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{\uparrow} - \phi_{\downarrow}), \end{aligned} \quad (5)$$

相应的共轭动量为

$$\pi_{c/s} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_{\uparrow} \pm \pi_{\downarrow}). \quad (6)$$

在电子能带半满情况下  $e^{ik_F a} = i$ , 就可以把电荷转移型 Hubbard 模型的哈密顿量写成相互作用的玻色场的形式

$$\begin{aligned} H &= H_c + H_s + H_{c/s}, \\ H_c &= \int dx \left\{ \frac{v_c}{2} [\pi_c^2(x) + (\partial_x \phi_c(x))^2] - \frac{U}{2\pi^2 a^2} \cos(\beta_c \phi_c(x)) \right\}, \\ H_s &= \int dx \left\{ \frac{v_s}{2} [\pi_s^2(x) + (\partial_x \phi_s(x))^2] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{U}{2\pi^2 a^2} \cos(\beta_s \phi_s(x)) \Big\} , \\
 H_{c,s} = & - \frac{2V}{\pi a} \int dx \sin\left(\frac{1}{2}\beta_c \phi_c(x)\right) \\
 & \times \cos\left(\frac{1}{2}\beta_s \phi_s(x)\right) , \quad (7)
 \end{aligned}$$

这里  $v_{c,s}$  为电荷自由度和自旋自由度的费米速度, 为计算方便取值  $v_{c,s} = 1$ . 由于自旋自由度满足  $SU$

$$(2) \text{ 对称性 故参数 } \beta_c = \sqrt{8\pi} \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{U}{2\pi t}}}, \beta_s = \sqrt{8\pi}.$$

### 3. 模型的基态

由最初的格点模型映射到两个连续的 sine-Gordon 模型 本文用高斯波泛函的方法来求解它的基态行为. 首先给出(7)式的基态波函数为一高斯波泛函<sup>[22]</sup>

$$\begin{aligned}
 & \Phi_0(m_c, m_s, \phi_c(0), \phi_s(0)) \\
 = & N^{1/2} \prod_{i=c,s} \exp\left\{-\frac{1}{2} \iint dx dy (\phi_i(x) \right. \\
 & \left. - \phi_i(0)) K_i^{-1}(x, y) (\phi_i(y) - \phi_i(0))\right\}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

这里  $N$  为归一化常数,  $m_i$  ( $i=c,s$ ) 为质量量纲参量,  $\phi_{c,s}(0)$  分别为电荷和自旋场在经典极小时的位相,  $K_i(x, y)$  由下式给出:

$$K_i(x, y) = \frac{1}{2\pi} \int dk \frac{\cos k(x-y)}{\sqrt{k^2 + m_i^2}}. \quad (9)$$

哈密顿量(7)式的能量期待值为

$$\begin{aligned}
 E(m_c, m_s, \phi_c, \phi_s) = & \Phi_0 | H | \Phi_0 \\
 = & E_c + E_s + E_{c,s}, \quad (10)
 \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
 E_c = & \frac{1}{2} I_0(m_c^2) - \frac{m_c^2}{4} I_1(m_c^2) \\
 & - \frac{U}{2\pi^2 a^2} \cos(\beta_c \phi_c) e^{-\frac{\beta_c^2}{4} I_1(m_c^2)}, \\
 E_s = & \frac{1}{2} I_0(m_s^2) - \frac{m_s^2}{4} I_1(m_s^2) \\
 & + \frac{U}{2\pi^2 a^2} \cos(\beta_s \phi_s) e^{-\frac{\beta_s^2}{4} I_1(m_s^2)}, \\
 E_{c,s} = & - \frac{2V}{\pi a} \sin\left(\frac{1}{2}\beta_c \phi_c\right) e^{-\frac{\beta_c^2}{16} I_1(m_c^2)} \\
 & \times \cos\left(\frac{1}{2}\beta_s \phi_s\right) e^{-\frac{\beta_s^2}{16} I_1(m_s^2)}, \quad (11)
 \end{aligned}$$

这里

$$\begin{aligned}
 I_0(m^2) = & K^{-1}(x, x) = \frac{1}{2\pi} \left( \Lambda \sqrt{m^2 + \Lambda^2} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2} m^2 \ln \frac{(m^2 + \Lambda^2)^{3/2} + \Lambda}{(m^2 + \Lambda^2)^{3/2} - \Lambda} \right), \\
 I_1(m^2) = & K(x, x) = \frac{1}{2\pi} \ln \frac{(m^2 + \Lambda^2)^{3/2} + \Lambda}{(m^2 + \Lambda^2)^{3/2} - \Lambda}, \quad (12)
 \end{aligned}$$

这里  $\Lambda$  为截止动量, 基态能量是含有四个参数的表达式, 用解析的办法求其极小比较困难, 因为基态能量对四个变量求一阶倒数, 将会得到这四个变量的解析表达式, 但是这四个变量不是相互独立的, 而是互相耦合在一起, 对其求解有困难, 因而, 在保证基态能量为极小的条件下, 用数值计算得到  $m_c, m_s, \phi_c, \phi_s$  随参数  $U, V$  的变化关系.

#### 3.1. 不考虑自旋密度波部分的非线性势

我们知道, 对于标准的 sine-Gordon 方程, 在  $\beta^2 = 8\pi$  时会发生  $K-T$  相变, 在  $\beta^2 < 8\pi$  时, 系统的原激发谱有能隙, 当  $\beta^2 > 8\pi$  时, 原激发谱的能隙将消失. 由(7)式看到, 对于自旋密度波的非线性势项, 由于  $\beta_s^2 = 8\pi$ , 按照 sine-Gordon 方程的理论结果, 该项对能隙的产生没有贡献, 故将其略去. 给定电荷转移能  $V$  的值, 在图 1 中给出了描述自旋自由度和电荷自由度的位相  $\phi_s, \phi_c$  随库仑相互作用势的增大的变化关系. 随着  $U$  的变化,  $\phi_s$  一直保持在位相为 0 的地方, 而在  $U$  小的情况下,  $\phi_c$  处于位相为  $\pi$  的地方, 当  $U$  增大到  $U_c$  时, 它突然下跳到某一非零值. 从位相的构形看, 我们认为在  $U_c$  点处电荷密度波发生相变, 但对自旋密度波而言没有相变发生. 相应的能隙变化在图 2 中给出, 在  $U = U_c$  点处, 电荷密度波

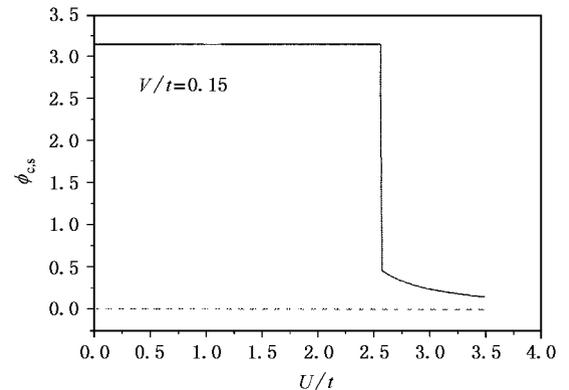


图 1 自旋密度波(虚线)与电荷密度波(实线)位相随库仑势的变化关系

的能隙突然上跳,而自旋密度波的能隙没有这样的突变发生,而是逐渐变小.从位相和能隙两方面看,电荷密度波在  $U_c$  点处发生一级相变.

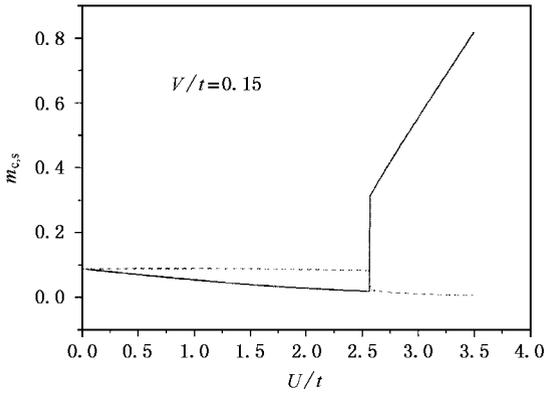


图2 自旋密度波(虚线)与电荷密度波(实线)的能隙随库仑势的变化关系

### 3.2. 考虑自旋密度波部分的非线性势

从以上分析,丢掉自旋密度波部分的非线性势似乎是合理的,但是在哈密顿量中有自旋密度波与电荷密度波的耦合项,它对能隙的产生有很大作用,它会引起自旋密度波能隙的产生,而且,从形式上看,为保证自旋密度波部分是完整的 Hubbard 模型的形式,它的非线性势部分是不能丢掉的.在完全考虑了所有项、给定  $V$  值的情况下,描述自旋自由度和电荷自由度的位相  $\phi_s, \phi_c$  随库仑相互作用势增大的变化关系如图3所示.在图3中,当  $V = 0.15t, U = U_{c1}$  时,电荷密度波的位相从  $\pi$  位置突然下跳到某一非零值,自旋密度波的位相仍处于 0 的位置.随着  $U$  的逐渐增大,到达  $U_{c2}$  时,自旋密度波的位相上跳

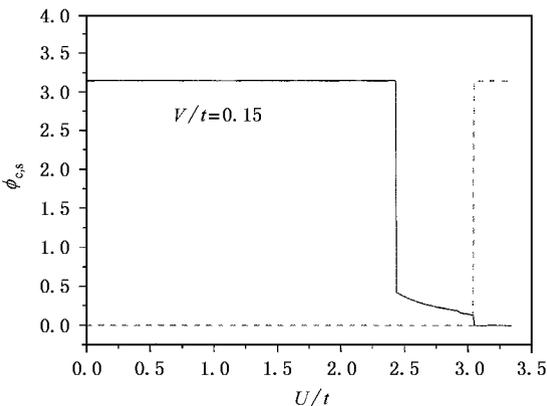


图3 自旋密度波(虚线)与电荷密度波(实线)的位相随库仑势的变化关系

到  $\pi$  的位置,而电荷密度波的位相渐变为零.对应  $U_{c1}$  点,电荷密度波的能隙向上跳到一个有限值,在  $U_{c2}$  点,自旋密度波的能隙变为零(见图4).对电荷来讲是一个一级相变,而对自旋而言是一个二级相变.在哈密顿量(7)的表达式中,只考虑自旋波部分,其能隙的产生是由两项贡献的,起主要作用的是电荷与自旋的耦合项,它的关联指数是  $\beta_s/2$ .给出系统在  $U, V$  参数空间中的相变曲线(见图5).从这个相图可明显看出,随着  $U$  的增大,系统从 Mott insulator 相向 band insulator 相的转变过程中,存在一个过渡相,被称之为 SDI 相.这一结论支持 Fabrizio 等人<sup>[18]</sup> 的解析结果和 Qin<sup>[23]</sup> 等人的数值结论.

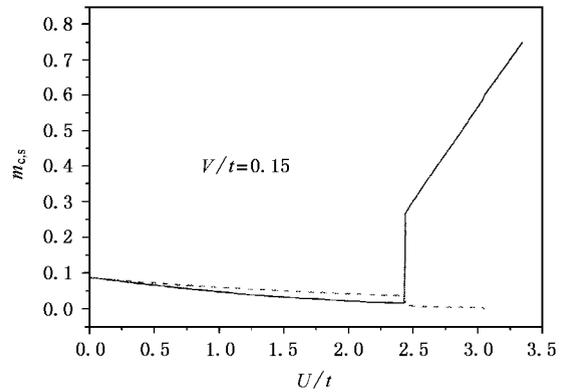


图4 自旋密度波(虚线)与电荷密度波(实线)的能隙随库仑势的变化关系

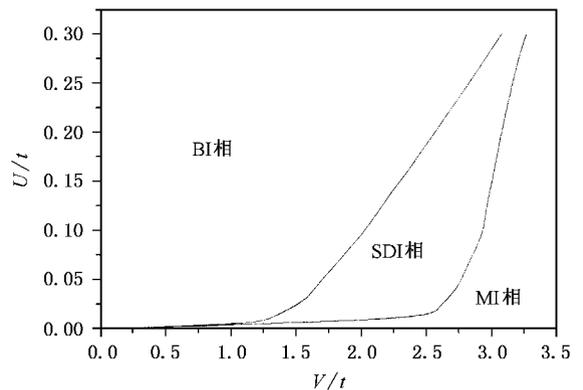


图5 模型的基态相图

## 4. 结 论

本文用玻色化技术和高斯波泛函变分理论研究了电荷转移型 Hubbard 模型.首先利用玻色化技术

和连续化理论将其转变为一个具有双频率的 sine-Gordon 模型. 然后利用高斯波泛函来给出其低能量激发谱结构以及基态相图. 通过自旋密度波和电荷密度波的位相结构的变化, 再结合其相应能隙的变化, 得到以下结论: 系统的 Ising 相变与 Mott 相变不

重合, 中间有一个 SDI 的过渡相. 在 band insulator 相, 自旋密度波与电荷密度波都具有能隙, 而在 Mott insulator 相, 电荷密度波具有能隙, 自旋密度波没有能隙. 这一解析结果支持文献 [18, 23] 的结论.

- 
- [ 1 ] Emery V J , Kivelson S A and Zachar O 1997 *Phys. Rev. B* **56** 6120
- [ 2 ] Keiss H G 1992 *Conjugated Conducting Polymers* ( Berlin : Springer-Verlag )
- [ 3 ] Ishiguro T and Yamaji K 1990 *Organic Superconductors* ( Berlin : Springer-Verlag )
- [ 4 ] Gammel J T , Saxena A , Batistic I and Bishop A R 1992 *Phys. Rev. B* **45** 6408
- [ 5 ] Nagaosa N and Takimoto J 1986 *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 2735  
Nagaosa N 1986 *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 2754
- [ 6 ] Torrance J B *et al* 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 253
- [ 7 ] Mitani T *et al* 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 842  
Tokura Y *et al* 1982 *Sol. State Comm.* **43** 757
- [ 8 ] Takaoka K *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **35** 427  
Tokura Y *et al* 1988 *Phys. Rev.* **38** 2215
- [ 9 ] LeCointe M *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 3374
- [ 10 ] Egami T , Ishihara S and Tachiki M 1993 *Science* **261** 1307
- [ 11 ] Ishihara S , Egami T and Tachiki M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 8944
- [ 12 ] Resta R and Sorella S 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4738
- [ 13 ] Neumann T *et al* 1992 *Phys. Rev. B* **46** 10623
- [ 14 ] Cohen R E and Krakauer H 1990 *Phys. Rev. B* **42** 6416
- [ 15 ] Hudson L T 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1174
- [ 16 ] Delfino G and Mussardo G 1998 *Nucl. Phys. B* **516** 675
- [ 17 ] Fabrizio M , Gogolin A O and Nersesyan A A 2000 *Nucl. Phys. B* **580** 647
- [ 18 ] Fabrizio M , Gogolin A O and Nersesyan A A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 2014
- [ 19 ] Brune P , Japaridze G I , Kampf A P and Sekania M *cond-mat/0106007*
- [ 20 ] Lieb E H and Wu F Y 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 1445
- [ 21 ] Shankar R 1990 *Int. J. Mod. Phys. B* **1** 2371
- [ 22 ] Xu B W and Zhang Y M 1992 *J. Phys. A : Math Gen.* **25** L1039
- [ 23 ] Lou J , Qin S J , Xiang T , Tian G S and Su Z 2003 *Phys. Rev. B* **68** 045110

# The phase diagram of Hubbard model with alternating chemical potentials<sup>\*</sup>

Xu Jing<sup>1 2 3)</sup> Wang Zhi-Guo<sup>2)</sup> Chen Yu-Guang<sup>2)</sup> Shi Yun-Long<sup>1)</sup> Chen Hong<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>*Department of Physics, Yanbei Normal College, Datong 037000, China)*

<sup>2)</sup>*Department of Physics, Tongji University, Shanghai 200092, China)*

<sup>3)</sup>*Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)*

(Received 2 March 2004; revised manuscript received 29 April 2004)

## Abstract

We have investigated the ground-state phase diagram of the one-dimensional Hubbard model with alternating chemical potentials at half-filling by bosonization technique and the Gaussian wave functional method. We calculate variations of the charge density wave (CDW) and the spin density wave (SDW) gaps, as well as their classical trajectory  $\phi_{c,s}$  with increasing on-site Coulomb repulsion potential. For the fixed potential, it is found that the transition from the band insulator (BI) to the spontaneously dimerized insulator (SDI) is of the Ising type, at which charge gap vanishes, while the transition from SDI to the Mott insulator (MI) is of the KT type.

**Keywords:** Hubbard model, charge density wave (CDW), spin density wave (SDW), phase diagram

**PACC:** 7110F, 7127

<sup>\*</sup> Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90103022, 10674065) and the Natural Science Foundation for Young Scientists of Shanxi Province, China (Grant No. 20021006).