



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

强关联材料的第一性原理计算

作者姓名: 徐远骥

指导教师: 杨义峰 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 理论物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2019 年 12 月

The first principles calculations of strongly correlated materials

A dissertation submitted to the
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Natural Science
in Theoretical Physics
By
Xu Yuanji

Supervisor: Professor Yang Yifeng

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

December, 2019

中国科学院大学 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日期：

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院大学有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院大学有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延期后适用本声明。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

摘要

强关联电子体系往往是包含有局域轨道的 d 电子以及 f 电子的单质或者化合物。在这样的体系中，由于多个自由度的耦合，比如多轨道自由度、相对论效应导致的自旋-轨道耦合、晶体场效应等等，往往会使该体系表现出复杂多样的奇异性。最常见的有庞磁阻效应、重费米子现象以及非常规超导电性等等。这些新奇量子态中的诸多性质如重费米子材料中的局域巡游二重性、非常规超导体的电子配对机理等都没有研究的很清楚。一方面，由于该体系中的电子与电子之间库仑相互作用很大，往往可以和电子的动能相比拟，因此理论上传统的微扰论遇到了很大的挑战。另一方面，在数值计算上要考虑多轨道、库仑相互作用与温度效应。不仅传统的能带论面临严峻的问题，而且一些强关联数值计算方法本身由于计算量的原因也存在诸多限制。

在 20 世纪末，动力学平均场方法发展起来了。相比传统能带论中的单电子近似，动力学平均场考虑进了轨道自由度并可以处理多体态。因而，它在 Mott 金属-绝缘转变问题中首先取得了成功。但是早期的动力学平均场方法基本都仅局限在理论模型的研究中。如果要将该方法应用于丰富的具体材料中，最直接的想法就是将第一性原理计算的密度泛函理论与动力学平均场理论相结合。本论文就是介绍密度泛函理论与动力学平均场方法结合的相关理论，以及将该方法应用到实际的强关联电子材料计算中去，从而探索其物理性质。

在本论文中，我们研究了几个典型的强关联材料。第一个是 Mn 基非常规超导体 MnP。由于该体系存在非共线磁有序，且超导出现在高压非共线磁性序的边缘。因此，非共线磁涨落可能与超导配对对称性有关。我们研究了该体系的磁性基态以及压力下的磁转变，发现了与实验一致的磁转变区间，并用磁相互作用随结构的变化统一解释了磁相变的机理。我们同时研究了该材料的电子结构与输运性质，发现了准一维与准三维的两种类型费米面，并将其与光电导测量的不同寿命的载流子对应。长寿命的载流子与准三维的费米面对应，贡献体系的输运性质。短寿命的载流子与准一维的费米面对应，贡献体系的磁性质。这种类似两流体的行为就为超导的电子配对提供了理论基础。第二我们研究了重费米子自旋三重态配对超导材料 UTe₂。我们通过磁性计算发现该体系是一个由磁相互作

用耦合出来的两腿的梯子形体系。并从电子结构的计算中发现了该体系中存在准二维的费米面。准二维的费米面形成可能与梯子形的结构有关。最后，我们从该材料的对称性分析了超导能隙结构为点节点而且认为该体系是一个拓扑平庸的超导体。

关键词：强关联电子体系，重费米子，非常规超导体，密度泛函理论，动力学平均场

Abstract

Strongly correlated electronic systems are often element or compounds consisting of d or f-local orbital electrons. In such a system, due to the coupling of multiple degrees of freedom, such as degrees of multi-orbitals, spin-orbit coupling caused by relativistic effects, crystal field effects, etc., the system often exhibit many complex and novel properties. The most common examples are the colossal magnetoresistance effect, the heavy fermion phenomenon and unconventional superconductivity. Many of these novel quantum states, such as the local-itinerant duality in heavy fermion materials and the pairing mechanism of electrons in unconventional superconductors, have not been well studied. On the one hand, due to the large Coulomb interaction between electrons, often compared with the kinetic energy, the traditional perturbation theory in theoretical approach has encountered great challenges. On the other hand, we should consider the multi-orbitals, Coulomb interaction and temperature effects in numerical calculations. Not only the conventional energy band theory facing severe problems, but also most of strongly correlated numerical calculation methods themselves have many limitations due to the large amount of calculation.

At the end of the 20th century, the dynamical mean field theory began to develop. Compared with the single electron approximation in the traditional energy band theory, the dynamical mean field theory takes into account the orbital degree of freedom and can handle many body states. Thus, it was the first to succeeded in Mott metal-insulation transition. However, the early study of dynamical mean field theory was limited to few theoretical models. If the method is to be applied to a rich set of specific materials, the most straightforward idea is to combine the density functional theory of first-principles calculations with the dynamical mean field theory. This thesis introduces the related theory of density functional theory and dynamical mean field method, and applies it to the actual material calculations of strongly correlated electronic systems to explore its physical properties.

In this thesis, we have studied several typical strongly correlated materials. The

first one is the Mn-based unconventional superconductor MnP, because of the non-collinear magnetic order of this system and the superconductivity emerging at the edge of non-collinear magnetic order at high pressure. Therefore, the non-collinear magnetic fluctuation may relate to the superconducting pairing symmetry. We studied the magnetic ground state of the system and the magnetic transition under pressure. We found the magnetic transition consistent with the experiment and explained the mechanism of magnetic phase transition by magnetic interaction with the change of crystal structure. We also studied the electronic structure and transport properties of this material and found two types of Fermi surfaces with quasi-one and quasi-three dimensionality, corresponding to carriers with very different lifetime measured by optical conductivity, respectively. The long lifetime carriers correspond to the quasi-three dimensional Fermi surface, contributing to the transport properties and the short lifetime carriers correspond to the quasi-one dimensional Fermi surface, contributing to the magnetic properties. The two-fluid like behavior provides a theoretical basis for the superconducting pairing. Secondly, we studied the heavy fermion spin triplet superconducting material UTe₂. Through magnetic calculation, we found that the system is a two-leg ladder system coupled by magnetic interaction. From the calculation from electronic structure, it is found that there are two quasi-two dimensional Fermi surfaces in the system. The formation of quasi-two dimensional Fermi surfaces may be related to the structure of ladder type. Finally, we analyze the superconducting energy gap nodal structure as point nodes from the symmetry of the material and it is a topologically trivial superconductor.

Keywords: Strongly correlated system, Heavy fermion electron, Unconventional superconductor, Density functional theory, Dynamical mean field theory

目 录

第1章 引言	1
1.1 强关联电子体系	1
1.1.1 强关联电子体系概述	1
1.1.2 研究模型	2
1.2 非常规超导体	5
1.2.1 强关联效应与超导	5
1.2.2 超导、磁性与电子结构	7
1.3 重费米子物理	8
1.3.1 重费米子物理基本概念	8
1.3.2 重费米子两流体理论	12
1.3.3 重费米子超导与磁性	14
1.4 论文结构	15
第2章 强关联电子体系数值计算方法	17
2.1 密度泛函理论介绍	17
2.1.1 密度泛函理论	17
2.1.2 密度泛函理论扩展	23
2.2 动力学平均场	24
2.2.1 强关联数值计算方法发展简介	25
2.2.2 动力学平均场中的格林函数	27
2.2.3 晶格模型与杂质模型的对应	30
2.2.4 量子杂质求解器	33
2.3 密度泛函理论结合动力学平均场方法	39
2.3.1 WANNIER 函数接口	39
2.3.2 eDMFT 泛函理论	41
2.4 本章小结	45
第3章 非常规超导体 MnP 研究	47
3.1 研究背景	47
3.1.1 磁性探索	47
3.1.2 超导电性的发现	48
3.1.3 高压磁性的争议	49
3.2 非共线磁性	52

3.2.1 理论模型	53
3.2.2 计算方法	54
3.3 MnP 相关计算结果	54
3.3.1 MnP 磁性计算结果	55
3.3.2 MnP 电子结构计算	58
3.3.3 结合 MnP 光电导测量分析	61
3.4 本章小结	63
第 4 章 重费米子材料 UTe₂ 超导电性研究	65
4.1 研究背景	65
4.1.1 早期研究	65
4.1.2 超导电性的发现	67
4.2 计算结果	70
4.2.1 磁性计算	71
4.2.2 电子结构计算	73
4.2.3 费米面的结构与超导对称性分析	75
4.3 本章小结	77
第 5 章 总结与展望	79
5.1 总结	79
5.2 展望	80
参考文献	81
个人简历	91
发表文章目录	93
致谢	95

图形列表

1.1 Mott 绝缘体形成示意图。半满时当同一个格点上占据两个电子时，由于电子间库仑相互作用，将会产生很高的能量阻止电子的跃迁，从而形成 Mott 绝缘体。	2
1.2 Hubbard 模型介绍。当两个电子占据同一个格点时，会产生库仑排斥 U 。电子的跃迁幅度由 t 给出。	4
1.3 各类超导体的发现与临界温度随年份的变化。铜基与铁基超导的转变温度已经高于麦克米兰极限。	6
1.4 (a) 铁基超导体 LiFeAs 的费米面。(b) BaFe_2As_2 的费米面。费米面的拓扑形状决定了费米面间存在很强的嵌套结构。	7
1.5 (a) 电阻极小示意图。(b) 在近藤温度之上的局域磁矩与巡游电子海。(c) 在近藤温度之下形成近藤屏蔽。	9
1.6 局域磁矩与导电电子之间的 RKKY 相互作用。它是一种由巡游电子传递局域磁矩之间的间接相互作用。	10
1.7 局域电子平带与导带电子巡游能带的杂化示意图。杂化后形成的重准粒子能带将打开杂化能隙。	11
1.8 两流体模型示意图。红色的局域磁矩形在低温时形成自旋液体，而局域磁矩与导带电子杂化之后将形成重电子近藤液体。	12
1.9 两流体理论下的 T-P 相图。当 $f_0 < 1$ 时，杂化不完全，体系形成磁性区。当 $f_0 = 1$ 时，只在零温时杂化是完全的，对应量子临界区。当 $f_0 > 1$ 时，有限温也存在杂化完全的区域，形成费米液体。	13
1.10 几种重费米子超导相图。(a) CeIn_3 与 CeRhIn_5 超导相图，超导出现在反铁磁序边缘。(b) CeCu_2Si_2 压力下的两个超导相。(c) 铁磁重费米子超导体 UGe_2 的超导相图，超导相与铁磁序共存。	14
2.1 单电子近似示意图。(a) 将一个多电子相互作用体系看成是用电荷密度表征的电子在势场中的运动。(b) 电子的波函数是写成单电子波函数的乘积。	19
2.2 局域密度近似示意图。采用均匀电子气形式，每个位点的交换关联能仅仅与该位点的密度有关。	20
2.3 LAPW 基底选取，在原子核附近的波函数采用类原子轨道展开，在远离原子核的间隙区采用平面波。	21
2.4 DFT 算法的一般自治流程。红色字体表示 WIEN2k 程序对应的部分。	22
2.5 LDA+U 方法与 LDA 及 DMFT 对比。LDA+U 强制性的将局域电子能带平移，费米面附近相比于 DFT+DMFT 得不到近藤的物理。	24

2.6 $d \rightarrow \infty$ 时的自能示意图。可以看出它们在高维空间只有纯的局域相互作用。	27
2.7 戴森方程表示全格林函数、自能与无相互作用格林函数之间的关系。	30
2.8 动力学平均场中晶格模型与杂质模型的对应示意图。晶格模型被映射成单点杂质问题。杂质点上的电子通过 Wiess 场可以形成空态、单占态与双占态。	31
2.9 动力学平均场自治流程图。	32
2.10 (a) 单带安德森模型杂化展开段表示示意图。(b) 删除、插入段的示意图。(c) 其他抽样方式, 如移动段、加入 anti-segment。	36
2.11 NCA 与 OCA 的图表示。	38
2.12 (a) Bloch 函数到 Wannier 函数的变换。(b) Si 与 GaAs 的最局域化 Wannier 函数。	40
2.13 eDMFT 的投影与嵌入示意图。将全格林函数投影到局域轨道空间之后, 才能进行杂质求解器的计算。在处理晶格问题时, 又将局域自能嵌入到布洛赫空间。	43
2.14 eDMFT 程序计算自治流程图。红色线的部分表示 DMFT 的自治 loop, 而绿色线的部分表示 DFT 的自治 loop。一个大的 DFT+DMFT 的自治 loop 可以由若干个 DFT 和 DMFT 的 loop 组合而成。	44
3.1 MnP 在外场下的磁相图。在常压无外场时, 随着温度的降低, 体系经历顺磁-铁磁转变以及铁磁-螺旋磁序的转变。	48
3.2 MnP 的自旋排布在铁磁相与螺旋下 ($a>b>c$)。在螺旋序中, 自旋传播矢量沿着 a 方向传播, 自旋在 bc 平面内转动。	49
3.3 (a) MnP 在常压下的态密度, 费米面附近主要为 Mn 的 d 轨道权重。(b) Mn 的近邻相互作用值, 体系同时存在铁磁与反铁磁型的相互作用。	50
3.4 MnP 的 T-P 相图。在 7 GPa 附近出现了超导相, 高压下是一个类反铁磁相, 具体的磁性序还不确定。	51
3.5 (a) MnP 压力下晶格参数的变化 ($a>b>c$)。(b) 中子实验中的不同压力下的螺旋序。	52
3.6 (a) 几种主要磁相互作用的定义。(b) 磁性与磁相互作用相图。体系中磁基态与体系三个磁相互作用的相对大小有关。	53
3.7 (a) 磁相互作用 J 的示意图。(b) 理论计算中的 $R-R'$ 相图。(c) 计算结果在 $R-R'$ 相图上的展示。随着压力增大, 计算得到螺旋序到铁磁再到螺旋序的相变。	55
3.8 (a)-(e) 在不同压力下, 不同方向螺旋序能量与铁磁能量之差随 q 的变化。(f) 计算得到的基态 q 随压力的变化。	57
3.9 (a)-(b) 常压下铁磁与 Spi-c 的能带。(c)-(d) 6 PGa 高压下铁磁与 Spi-b 的能带。	59

3.10 (a)-(b) 常压下不同自旋的铁磁费米面。(c) 常压下 Spi-c 的费米面。 (d)-(e) 6 GPa 下不同自旋的铁磁费米面。(f) 6 GPa 下 Spi-b 的费米面。	60
3.11 (a) 从晶格结构上看 MnP 常压下的链状结构。(b) MnP 能带的轨道 特征。	61
4.1 UTe ₂ 的样品与晶体结构。UTe ₂ 是一个正交结构, 且 a<b<c。	66
4.2 (a) UTe ₂ 磁化率的温度依赖。(b) 磁化率倒数随温度变化关系。	67
4.3 (a) UTe ₂ 的超导相图。(b) 电阻随温度的变化。(c) 上临界场随温度变 化。(d) 在超导相下的 NMR 实验。	68
4.4 UTe ₂ 在低温下的电子热导, 可以看到低温下载流子浓度趋于零。 ...	69
4.5 磁场诱导的 UTe ₂ 超导以及极化态相图。	70
4.6 (a) UTe ₂ 的晶格结构示意图。展示了由面共享的 Te 棱柱构成两腿结 构的 U 梯子结构。(b) 四种选择的磁构型用于磁相互作用 J _i 的计算。 (c) 计算得到 U 的磁矩和不同磁构型的相对能量随库仑相互作用的变 化。(d) 计算得到的 J _i 随库仑相互作用的变化。	71
4.7 (a)-(b) DFT+SOC 的能带和态密度图。(c)-(d) 考虑了相互作用 DFT+SOC+U 的能带与态密度图 (U=7 eV)。	73
4.8 (a) DFT+DMFT 在高温 200 K 与低温 10 K 时的态密度。(b) 随温度演 化的费米能级处态密度峰高、零频自能虚部以及它的温度导数。(c)-(d) 分别为高温 200 K 与低温 10 K 的谱函数。	75
4.9 (a) 计算得到的准二维型的柱状费米面。(b) 费米面的量子振荡计算。 (c) 费米面的 RPA 磁化率计算的实部贡献。(d) 强 SOC 下配对态下的 点节点性质示意图。	76

表格列表

3.1 磁相互作用随压力变化表。	56
4.1 UTe ₂ 有效磁矩与 Weiss 温度实验测量。	66
4.2 D_{2h} 群奇宇称的所有的不可约表示。	77

符号列表

字符

Symbol	Description	Unit
k	thermal conductivity	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
γ	specific heat coefficient	$\text{J} / (\text{mol} \cdot \text{K}^2)$
I_{ij}	identity tensor	1
\hbar	Plank constant	$\text{J} \cdot \text{s}$

算子

Symbol	Description
Δ	difference
∇	gradient operator

缩写

SOC	Spin Orbit Coupling
CFE	Crystal Field Effect
CMR	Colossal Magnetoresistive
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
ARPES	Angle Resolved Photoemission Spectrum
STM	Scanning Tunneling Microscope
μ SR	Muon Spin Relaxation
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
DMFT	Dynamical Mean Field Theory
QMC	Quantum Monte Carlo
DMRG	Density Matrix Renormalization Group
PAM	Periodic Anderson Model

DFT	Density Functional Theory
LDA	Local Density Approximation
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
ED	Exact Diagonalization
NRG	Numerical Renormalization Group
IPT	Iterative Perturbation Theory
NCA	Non-Corssing Approximation
OCA	One-Corssing Approximation
DM	Dzyaloshinsky-Moriya
BKV	Belitz-Kirkpatrick-Vojta
dHvA	de Haas-van Alphen

第1章 引言

在本章中，我们先简要介绍强关联电子体系中的一些基本概念与模型。由于关联效应的影响，体系将会出现非常多的奇异量子现象。这里将着重介绍了强关联电子体系中的非常规超导现象与重费米子物理。非常规超导由于配对机制的复杂多样，目前还没有很好的研究清楚。同时重费米子体系中的近藤物理、磁性相互作用、局域与巡游电子间相互作用和非常规超导等问题涵盖了强关联电子体系的大多热门与基础问题，因此一直都是大家研究的对象。最后我们将给出本论文的结构与安排。

1.1 强关联电子体系

1.1.1 强关联电子体系概述

强关联电子体系指的就是存在很强电子关联的体系。这样的体系往往都具有非常局域的电子轨道。强关联元素在周期表中处在过渡族金属以及镧系或者锕系元素当中。所以强关联电子体系往往是包含 d 电子以及 f 电子镧系或者锕系元素的单质或者其化合物。在这样的体系中，存在多种多样复杂的自由度以及它们之间的相互耦合。首先就是轨道自由度，一般来说，d 电子和 f 电子的轨道自由度可以达到 10 和 14。其次是自旋轨道耦合效应。特别是镧系和锕系的电子往往由于相对论效应存在很大的自旋轨道耦合，电子的轨道在自旋轨道耦合 (SOC) 下将发生劈裂^[1,2]。另外，在实际材料中，由于晶体的对称性限制，轨道将在晶体场效应 (CFE) 下发生进一步的劈裂，这就又引入一个晶体场的自由度^[3]。最为重要的是在强关联电子体系中，电子的动能与势能之间的竞争也是一个不可或缺方面。这在 Mott 金属-绝缘体转变中表现的尤为重要。在早期，根据传统的能带理论，当电子为半填充的状态下，费米能级穿过能带，体系应该是无能隙的金属行为。但是在很多过渡族化合物中，“半填充”能带的电子体系表现出了绝缘体的行为。这在当时是一件让人非常疑惑的问题。后来通过对模型的研究发现，如图1.1所示，当库仑相互作用大到一定的程度时，同一个轨道上，根据洪特规则，上下自旋间的库仑排斥作用将使原来的能级发生劈裂，形成两个子带。而之前认为半填充的电子恰好落在能量较低的下一个子带上且恰好填满。而上下子

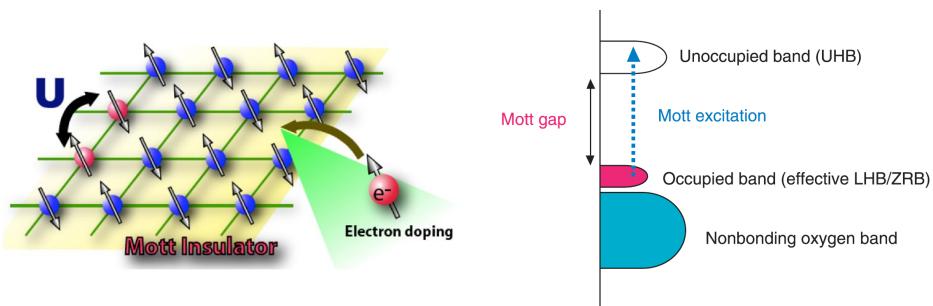


图 1.1 Mott 绝缘体形成示意图^[5]。半满时当同一个格点上占据两个电子时，由于电子间库仑相互作用，将会产生很高的能量阻止电子的跃迁，从而形成 Mott 绝缘体。

Figure 1.1 Schematic diagram of Mott insulator formation^[5]. At half-filling, we can get Mott insulator due to big Coulomb interaction between electrons to prevent the electrons moving between the sites when there are two electrons at the same site.

带间的能隙基本上就是库仑相互作用 U 的量级，这样就形成了 Mott 绝缘体^[4,5]。Mott 的观点非常重要，比如在超导的研究中，由于很多超导的母体是 Mott 绝缘体，因此很多人在解释超导现象上往往直接和 Mott 联系起来。

正是由于这种多自由度的耦合，强关联电子体系中的这些诸多因素将会导致体系的物理性质发生巨大的变化，表现出复杂多样的奇异物理现象。庞磁阻效应 (CMR)^[6–8]、重费米子现象^[9]、强关联材料中的拓扑性质^[10–18]、关联体系的超晶格生长^[19–22]、非常规超导电性^[23] 都是非常重要的领域。

1.1.2 研究模型

对强关联电子体系的研究，如果直接去求解成千上万个耦合电子的原初哈密顿量是不可能做到的。除了第一性原理计算方法之外，我们往往还需要一些能反映物理本质的简洁哈密顿量。一方面它形式上足够简单直观，便于处理；另一方面，它又抓住了问题的物理本质，可以反应出体系中最基本几种相互作用的耦合和竞争。在强关联领域就存在一些形式直观却又能反应出物理的一些哈密顿量，下面我们将简要介绍几个我们工作中常用的模型哈密顿量。

- Single Impurity Anderson Model

单杂质安德森模型描述的是将单个磁性离子放在一个导带衬底上的模型，最早在稀磁合金中有重要的应用。当时人们发现，将稀疏的具有磁性的离子放在一个无磁性的导带衬底上时，有些体系的局域磁性依然保留，但是还有一些体系的局域磁性消失了。单杂质安德森模型就可以很好的描述这样的过程，它的哈密顿

量将写成如下的形式：

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{ij\sigma} (V_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger d_\sigma + V_i^* d_\sigma^\dagger c_{i\sigma}) + \epsilon_d \sum_\sigma d_\sigma^\dagger d_\sigma + U n_\uparrow^d n_\downarrow^d, \quad (1.1)$$

第一项为导带电子的动能项，只是有关局域电子的算符缺少格点指标的依赖，仅为单个杂质。因此第二、三项依然是导带电子与杂质电子的杂化项，第四项为杂质的在位能量，最有一项为杂质格点上电子的库仑排斥。单杂质安德森最早被用在量子点领域，但是后来做为动力学平均场(DMFT)映射的一部分就变得更加重要。

- Hubbard Model

Hubbard 模型是强关联物理里面使用最早且形式最为简洁的晶格模型之一。在磁性、铜氧化物超导等方面都有着大量的应用。但是对于这样一个模型，直到现在并不是里面包含的所有重要物理都很清楚。下面我们将简要介绍 Hubbard 模型。

我们将电子的动能和势能写在二次量子化的形式下，引入算符：

$$c_{j\sigma}^\dagger = \int d^3x \psi_\sigma^\dagger(x) \phi(x - R_j), \quad (1.2)$$

这样多电子体系的哈密顿量就可以写成下面的形式：

$$H = \sum_{i,j} \langle i | H_0 | j \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{lmnp} \langle lm | V | pn \rangle c_{l\sigma}^\dagger c_{m\sigma'}^\dagger c_{n\sigma'} c_{p\sigma}. \quad (1.3)$$

其中 H_0 是原哈密顿量的动能部分， V 是原哈密顿量的势能部分。一般而言，如图1.2所示，局域电子的轨道都比较局域，波函数的展宽是比较小的，也就是说波函数随空间的衰减非常的快。这样的话，我们很多时候只要考虑到最近邻的情况就足够了，在这样的情况下，上式中的第一项矩阵元就可以简化成：

$$\langle i | H_0 | j \rangle = -t, \quad (1.4)$$

其中 i, j 为最近邻。对于第二项两粒子相互作用项而言，同样由于局域轨道的局域性，我们可以认为，只有当 $l = m = p = n$ 时，相互作用项才有较大的作用，这样相互作用的系数矩阵：

$$\langle lm | V | PN \rangle = \int d^3x d^3x' \phi_l^*(x) \phi_p(x) \phi_m^*(x') \phi_n(x') V(x - x'), \quad (1.5)$$

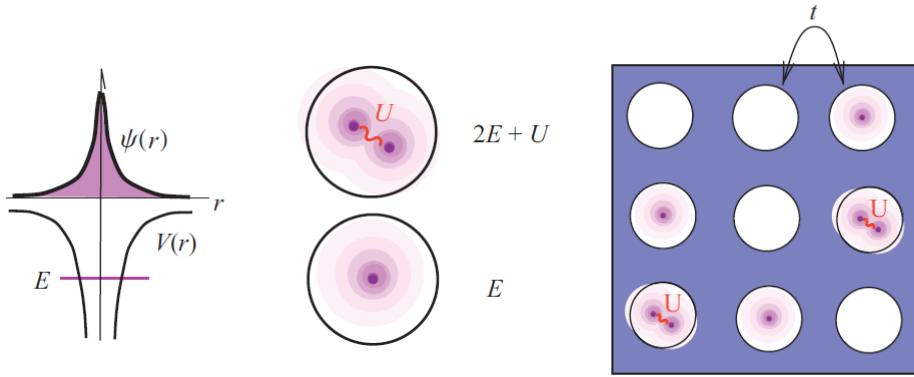


图 1.2 Hubbard 模型介绍。当两个电子占据同一个格点时，会产生库仑排斥 U 。电子的跃迁幅度由 t 给出^[24]。

Figure 1.2 The illustrating of Hubbard model. When two electrons at the same site, this gives to a Coulomb interaction U . The amplitude of electronic hopping is t ^[24].

就可以简写成：

$$\langle lm | V | PN \rangle = U, \quad (1.6)$$

最后，我们将得到 Hubbard 模型哈密顿量：

$$H = -t \sum_{i,j,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1.7)$$

通过傅里叶变换 $c_{j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$ ，我们将 Hubbard 模型哈密顿量写在更常见的动量空间：

$$H = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (1.8)$$

从物理上看，第一项代表电子的动能项，表示电子在晶格上跃迁的强度。第二项为相互库仑势项，代表同一个轨道上不同自旋电子之间存在的库仑排斥。

- Periodic Anderson Model(PAM)

Hubbard 模型并没有区分体系中不同类型的电子。但是实际的体系中，有时候是可以明显的将哈密顿量分成两个大类的电子。一种是局域的电子，往往是 d 电子或者是 f 电子。另一类就是巡游性较好的导带电子，如 s 电子或者是 p 电子。而且在晶体中晶格具有周期性，在这样的情况下，周期性安德森模型也是一种广泛使用的模型，周期性安德森模型的研究比 Hubbard 模型要更为困难。周期性安德森模型可以写成如下的形式：

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \epsilon_d \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^d + U \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + \sum_{ij\sigma} (V_{ij} c_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + V_{ij}^* d_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}). \quad (1.9)$$

从哈密顿量中可以看出，体系中存在两种类型的电子，分别为巡游性的 c 电子，通常也叫做导带电子。另一类电子在此哈密顿量中为 d 算符表示，为局域电子。第一项为电子的动能项，第二项为局域电子的在位能量项，第三项为相同格点占据电子间存在的库仑排斥项，最后两项为局域电子与导带之间的杂化项。由于它包含了局域电子与导带电子相互作用的图像，周期性安德森模型主要用在重费米子领域的研究中。

最后我们指出，虽然三个哈密顿量最开始分别用在了不同的物理体系，但是自动力学平均场理论发展开始，在将晶格问题映射为量子杂质模型之后，单杂质安德森模型就成为了求解量子杂质模型的哈密顿量。这样在动力学平均场中，单杂质模型的哈密顿量与晶格模型的哈密顿量之间就存在密切的联系。如何找到二者的对应，就是动力学平均场的核心内容之一。

1.2 非常规超导体

1.2.1 强关联效应与超导

19世纪末，随着昂尼斯将氦气液化，在4.2 K之下发现了汞的零电阻现象，这就为超导的研究打开了新篇章。后来BCS理论出现，认为超导是在电声子耦合下产生出的一种等效的电子间吸引势，形成超导库珀对^[26]。形成库珀对后，配对的电子就可以在导体中无阻力的运用。与超导零电阻现象同时产生的还有迈斯纳效应。即进入超导态后，表现出完全的抗磁性。在这种传统的BCS理论框架下，将会给出BCS超导转变温度 T_C 的上限为40 K，称为麦克米兰极限。从超导的发展图1.3可以看出，在超导电性被发现之后，一直过了很久的探索新材料都没有突破麦克米兰极限。直到后来1986年左右，Ba掺杂的 La_2CuO_4 标榜的铜基超导出现时，才掀起了又一波研究高温超导的热潮。因为在铜基超导中，超导转变温度可高达100 K以上，远远的突破了麦克米兰极限。关于Cu基超导的配对机制也一直被研究，其中里面还是有些问题没有弄清楚^[27]。但是可以确定的是Cu基超导由于不能用传统的BCS理论描述，因此把它称为非常规超导。我们注意到铜基超导的母体是一个Mott绝缘体。因此它是一个强关联电子体系，且可以很好的用Hubbard模型或t-J模型描述。在掺杂下发生超导转变，同时母体的反铁磁性序逐渐消失。一般传统的观点认为库仑排斥是会抑制超导转变温度的，但是在Cu基超导体中却恰恰相反。由于强关联效应的复杂性，一部分理

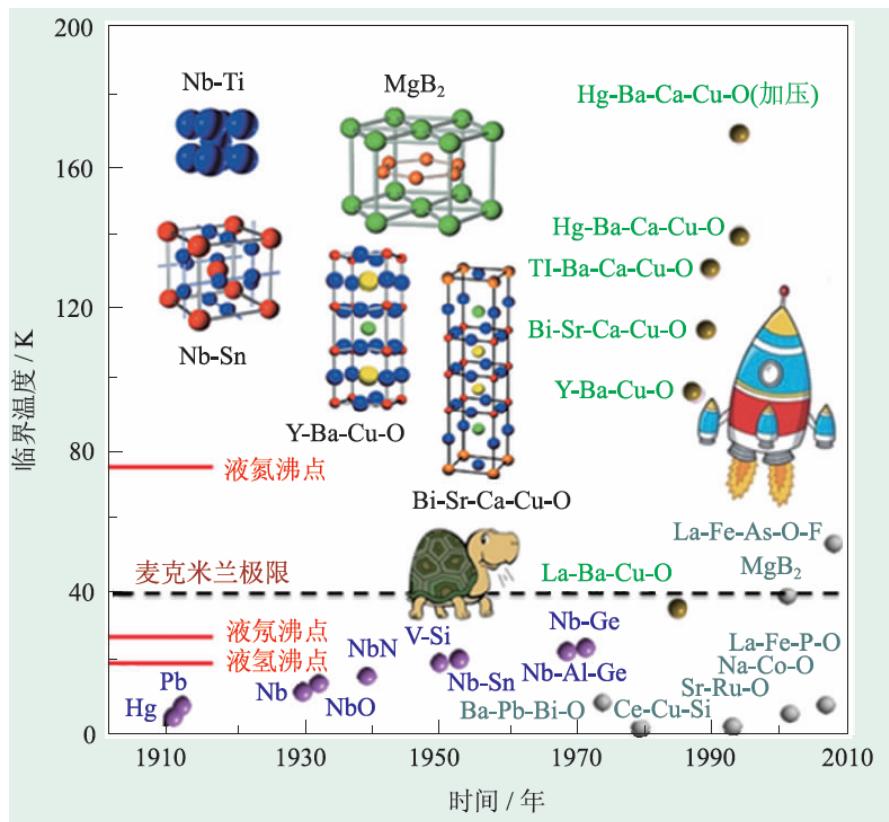


图 1.3 各类超导体的发现与临界温度随年份的变化。铜基与铁基超导的转变温度已经高于麦克米兰极限^[25]。

Figure 1.3 The different superconductor and its critical temperature with years. The critical temperature of Cu- and Fe-based superconductor has broken through the MacMillan limit^[25].

论认为它的超导在掺杂的 Mott 绝缘-金属转变附近，超导机理由 Mott 的物理控制。之后在此基础上又进行了很多超导的理论研究计算。

由于强关联电子体系所具有的的共性，因此超导应该也会在其他类似的过渡族金属中找到。确实后来在 2006 年左右，以 Fe 为代表的 Fe 基超导家族被发现，典型的有 LaFeAsO 、 BaFe_2As_2 以及 FeSe 等等。铁基中也有与传统观点非常不同的地方。一般认为磁性会破坏超导配对对称性。但是在铁基材料中，磁性可以和超导相共存。铁基超导的配对机制到现在也是热门的研究问题。其中有很大一部分解释还是基于自旋密度波 (SDW)。因为在铁基中的费米能附近往往存在多个轨道。轨道间的散射会导致体系出现某些不稳定性，这些不稳定性有可能是超导配对的原因。所以总的来看，非常规超导必定是和关联效应密切关联。要探索更高转变温度的超导体以及弄清楚超导的机理，我们首先需要做的就是研究

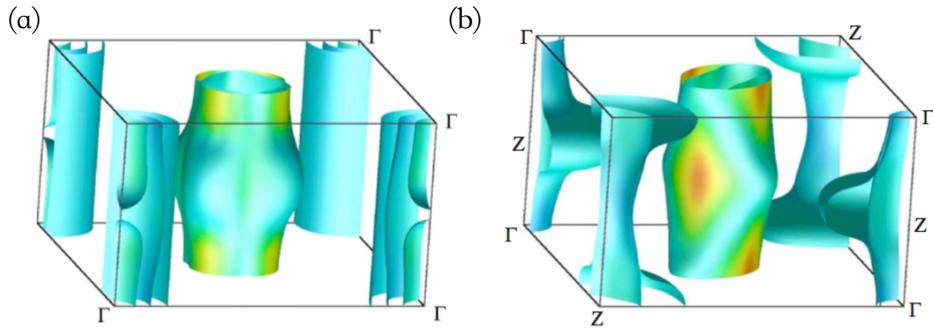


图 1.4 (a) 铁基超导体 LiFeAs 的费米面。 (b) BaFe₂As₂ 的费米面。费米面的拓扑形状决定了费米面间存在很强的嵌套结构^[28]。

Figure 1.4 (a) The fermi surface of LiFeAs. (b) The fermi surface of BaFe₂As₂. The topology of the Fermi surfaces determine the strong nesting in these systems^[28].

清楚更多的强关联问题。特别是找到一些新的材料与第一性原理的材料计算分析结合，来探讨具体的材料性质。

1.2.2 超导、磁性与电子结构

在铜基超导和铁基超导化合物中，它们的结构基本上都是二维的层状结构。所以它们的费米面往往显示准二维的性质，如图1.4所示。不论是 LiFeAs 还是 BaFe₂As₂ 它们的费米面都表现出柱状的结构。特别是在铁基超导中，费米面的结构与理解超导的配对对称性之间有着重要的关系。在铁基超导中，往往有多个费米面，存在电子型的费米面与空穴型的费米面。它们的准二维的费米面导致由某些 \mathbf{Q} 连接的区域出现很强的 nesting。这样两费米面间就会存在很强的磁关联涨落。由于它们是一个强关联体系，在此基础上，关联效应会进一步扩大磁涨落的影响，形成非常明显的 nesting \mathbf{Q} 矢量。因此在铁基超导中，SDW 被认为是超导配对的原因。在理论上，第一性原理材料计算就为研究不同类型的超导提供了很大的便利。这样就不仅仅是从纯的理论模型角度研究出发，还可以通过第一性的计算结果，把重点放在费米面附近的局域轨道成分能带。在此基础上，对于简单的体系可以构建低能有效模型，通过与材料有关的低能有效模型去进一步研究体系的磁化率以及超导配对对称性等等。这样通过第一性原理材料计算，就可以得到具体的费米面形式与轨道特征，为后续的工作提供了基础。

有趣的是在这些强关联非常规超导体中，不论是哪类超导体系，超导往往出现在磁性序消失的边缘。因此从材料的磁性与电子结构的研究对超导配对对称

性的理解也有着很大的意义。无论是铁磁的母体、反铁磁的母体以及非共线磁基态，我们都可以在低温下磁性序的边缘观测到超导相。这就说明它们磁性与超导必然存在某些联系，并且由于磁性的不同导致超导配对的机制也会不同。如何研究材料的基态磁性，第一性原理计算同样是一种强有力的研究手段。

最后我们指出，尽管非常规超导已经发现了很多不同的体系，从铜基到铁基。但是人们一直没有放弃更多超导体的寻找以及超导物理的研究。因此，后来人们相继在 Cr 基^[29]、Mn 基材料中也发现了非常规超导电性^[30]。

1.3 重费米子物理

1.3.1 重费米子物理基本概念

在本节最后，我们将简要介绍一下重费米子体系。重电子体系是强关联体系中的一个最为典型的体系，一般是包含 f 电子的镧系或者锕系元素的单质或者是化合物。在最近的几年中，人们也陆续发现了一些包含 d 电子的重费米子体系的化合物，如 LiV_2O_3 ^[31-35] 以及 $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ ^[36,37]。最早发现的重电子金属化合物为 CeAl_3 ^[38]，它的低温电阻表现为电阻平方的费米液体行为。比热 $\frac{C}{T}$ 与 T^2 的关系，表现为线性的行为。且在低温时，比热系数可以达到 1 J/mol K^2 ，为 Cu 电子比热 1 mJ/mol K^2 的上千倍。在朗道费米液体的框架下，如果我们继续用准粒子的概念，这样由于重费米子中某些集体量子效应，演生出的准粒子的有效质量 m^* 就正比于比热系数，因此也比自由电子质量大几个量级，这就是重电子名字的由来。

重电子之所以特殊是因为它们的特征能量尺度都很低，因此在实验上可以用很多手段去调控。特别是极端条件物理的很多实验方法发展出来之后，低温、高压、磁性、掺杂都可以容易的调控重费米子体系的基态，因此重费米子成了研究量子相变、磁性与超导的关系、电子局域巡游转变等量子调控与竞争序问题的直接平台。重费米子的产生的机理一直都是研究的问题，直到现在它的微观机制的具体形式还是不清楚。但是可以确定的是在重费米子体系中，如 CeCoIn_5 ，将稀土元素 Ce 替换成没有 f 电子的 La 元素之后，重费米子现象消失。说明重费米子现象是由局域磁矩与导带电子的相互作用导致。一般人们认为，重费米子是近藤效应在晶格体系中的相干耦合产生，而磁性序则与巡游电子传导局域磁矩间的 RKKY 相互作用有关。因此，我们下面就简要介绍下近藤效应与 RKKY 相互

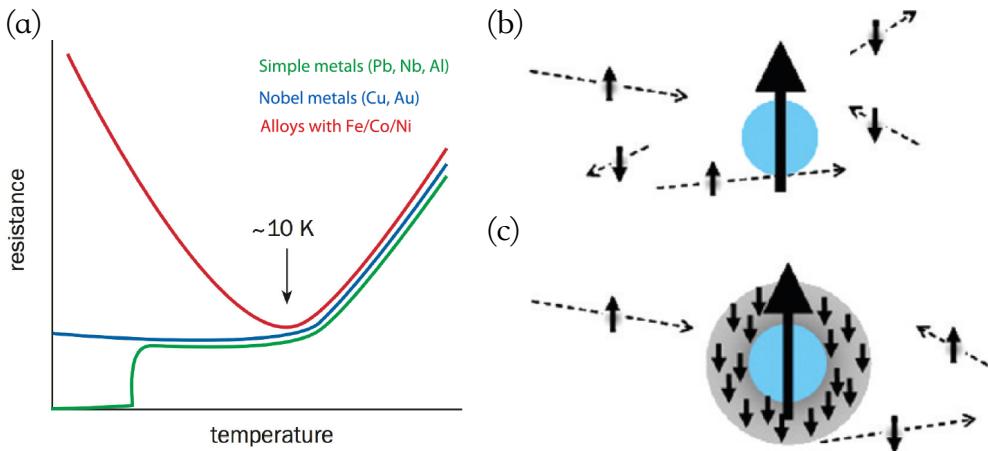


图 1.5 (a) 电阻极小示意图^[39]。(b) 在近藤温度之上的局域磁矩与巡游电子海。(c) 在近藤温度之下形成近藤屏蔽^[40]。

Figure 1.5 (a) Diagram of resistance minimal^[39]。(b) The local magnetic and the sea of conduction above Kondo temperature. (c) Formation of Kondo screening below Kondo temperature^[40].

作用。

- 近藤效应

说起近藤效应，首先就得谈起电阻极小值问题^[39]。在稀磁合金系统的研究中发现，一旦稀磁合金的体系中存在局域磁矩，电阻随温度的极小值现象就会伴随出现，如图1.5(a)所示。所以人们认为局域磁矩的产生和电阻极小现象是联系在一起的。电阻极小一方面是在温度效应中，有声子对电子的散射作用。当温度下降时，晶格振动会逐渐减弱，对电子的散射减小，电阻随温度的下降逐渐降低。另一方面，由于磁性杂质的原因，从某种可能性上导致电阻在更低的温度下发生了上升。且实验上给出了电阻扣除声子贡献的部分后，低温电阻上升为对数的行为。这个问题最早由日本物理学家 Kondo 解决^[41]。他采用 s-d 交换模型，对散射项做微扰展开。其中 s-d 交换模型可写成：

$$H = \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \left(\frac{J}{N} \right) \sum_{kk'} \sum_{\sigma\sigma'} S \cdot \sigma_{\sigma\sigma'} c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma'}. \quad (1.10)$$

其中后一项即为 s-d 交换项。对于一阶散射跃迁，我们可以得到：

$$T_{\sigma'\alpha',\sigma\alpha}^{(1)} = - \left(\frac{J}{N} \right) \sigma_{\sigma'\sigma} \cdot S_{\alpha'\alpha}, \quad (1.11)$$

可见这一项与温度无关，只是贡献一个常数项， $R_0 = AJ^2S(S+1)$ 。对于二阶散射振幅，如果我们还考虑自旋倒逆过程，即杂质自旋与导带电子自旋在散射时各

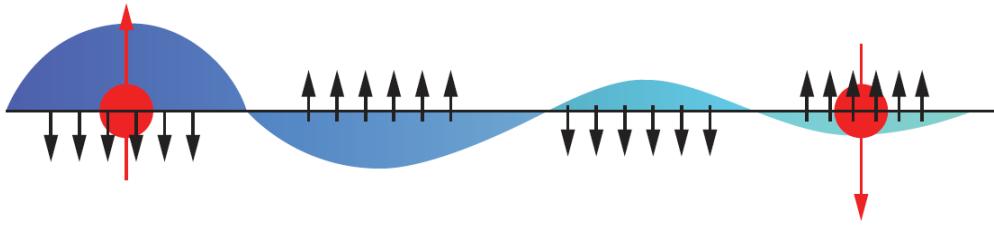


图 1.6 局域磁矩与导电电子之间的 RKKY 相互作用^[24]。它是一种由巡游电子传递局域磁矩之间的间接相互作用。

Figure 1.6 The RKKY interaction between local magnetic and conductive electron^[24]. It is a indirect interaction between local moment modulate by the the conduction band.

自反转了符号，这样我们可以求得散射振幅为：

$$T_{\sigma' \alpha', \sigma \alpha}^{(2)} = \left(\frac{J}{N}\right)^2 \sum_{k'} \left\{ \frac{(S^z)^2 + S^+ S^-}{\epsilon - \epsilon_{k''}} - [S^+, S^-] \frac{f_{k''}}{\epsilon - \epsilon_{k''}} \right\}. \quad (1.12)$$

从二阶微扰项可以看出，对于包含倒逆过程的项，是一个与温度有关的项。且只有在磁性耦合为反铁磁型时，即 $J < 0$ ，可以得到杂质的电阻为：

$$R_{impurity} = R_0 \left[1 + 4J\rho_F \ln \left(\frac{k_B T}{D} \right) \right], \quad (1.13)$$

是一个随温度降低的对数发散项。

但是近藤做的毕竟是一个微扰论的结果，实际上电阻随温度的下降也不是一直上升的。到某一个温度之下，从实验上看局域磁矩倾向于饱和的趋势。从理论上看，由于局域磁矩与传导电子之间存在的是反铁磁相互作用，在温度很低的时候，传导电子的自旋会屏蔽局域电子的自旋，形成所谓的近藤单态，如图1.5(c) 所示。被屏蔽的局域磁矩与周围的传导电子形成表现出不显磁矩的近藤云，这就叫做近藤效应。开始发生近藤屏蔽的能标和温度我们一般就叫做近藤温度 T_K 。这也是近藤求解二阶微扰论失效的温度。其实可以发现在低温时，传导电子与局域磁矩相互作用其实是一个多体问题，这个问题的解决要到 Wilson 用重整化群的方法才得到更加清楚的说明。这里就不将具体介绍，但是可以肯定的是，近藤机制是强关联体系中的一个重要机制，对理解强关联体系的磁性与杂化有着重要的作用。

• RKKY 相互作用

RKKY 相互作用，一般和体系磁性的形成联系在一起^[42-44]。它的物理图像 是当周期性的晶格上存在局域磁矩时，传导电子的运动会传递局域磁矩之间的

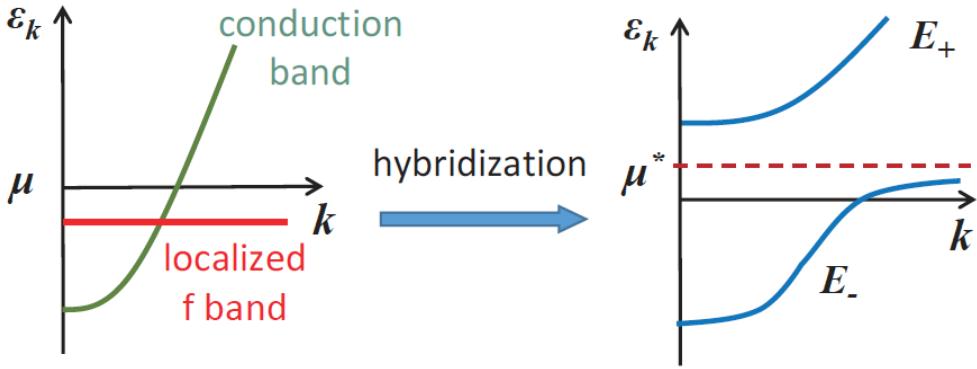


图 1.7 局域电子平带与导带电子巡游能带的杂化示意图。杂化后形成的重准粒子能带将打开杂化能隙。

Figure 1.7 The schematic diagram of the hybridizaiton between the flat band and conduction band. The heavy quasi-particle energy band will open a gap after hybridization.

相互作用，这样就等效的将所有的局域磁矩联系起来，如图1.6所示。RKKY 相互作用可以简化的写成如下的形式：

$$H_{RKKY} = \sum_{n,m'} S_n \cdot S_m J(|R_n - R_m|), \quad (1.14)$$

其中

$$J(R) = \frac{9\pi}{2} \left(\frac{J^2}{E_F} \right) \left\{ \frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3} - \frac{\sin 2k_F R}{(2k_F R)^4} \right\}. \quad (1.15)$$

可以看出，RKKY 相互作用是一个衰减且振荡会变号的相互作用。在晶格体系中 RKKY 会形成一个能标 T_{RKKY} ，它的大小一般为：

$$T_{RKKY} \sim J^2 \rho, \quad (1.16)$$

RKKY 能标 T_{RKKY} 是标度磁性的，而近藤温标 T_K 是屏蔽磁性的，一般认为两者之间相互竞争，导致重费米子 Doniach 相图^[45,46]。当 T_K 小于 T_{RKKY} 时，体系表现出反铁磁基态；当 T_K 大于 T_{RKKY} 时，体系表现出顺磁基态。

最后我们指出，RKKY 能标在重费米子体系中非常重要。在重费米子材料中，很多体系都是由局域磁矩和导带原子组成的层状结构。一层磁性原子和几层导带原子构成结构单元。这样就天然的为 RKKY 相互作用提供了通道。因此在常压下，很多重费米子材料都表现出磁性，如常见的有反铁磁磁性基态。在压力下，反铁磁基态的磁性边缘往往存在很强的自旋涨落，这种涨落就会导致重电子中出现超导行为。区别于传统的电声子耦合配对方式，我们称它为非常规超

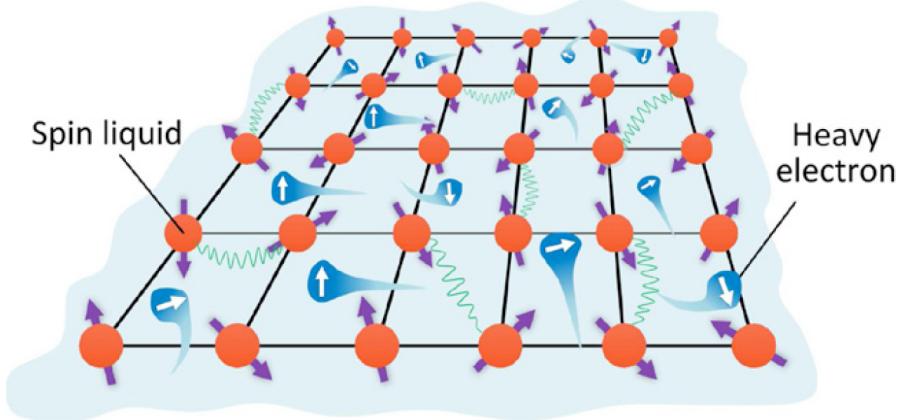


图 1.8 两流体模型示意图^[47]。红色的局域磁矩在低温时形成自旋液体，而局域磁矩与导带电子杂化之后将形成重电子近藤液体。

Figure 1.8 Illustration of the two-fluid model^[47]. The local moment represented by red color will form spin liquid at low temperature and the local moment hybridize with conduction electrons will form heavy electron Kondo liquid.

导^[23]。从另一个角度来考虑，在低温时局域自旋与导电电子的杂化会形成整个晶格的集体杂化，形成重电子准粒子。如图1.7所示，重费米子中局域电子的较平的能带与导带电子杂化之后，将打开杂化能隙。能带的杂化往往伴随着费米面的变化，且当费米能级落在杂化能隙当中时，体系表现出绝缘性，如 SmB₆。当费米面穿过杂化能带时，体系表现为金属行为。

1.3.2 重费米子两流体理论

重费米子的微观模型目前还在探索之中，但是重费米的唯象两流体理论已经取得了较大的突破并开始得到较为广泛的应用^[47–50]。早在 2002 年时，Nakatsu-ji 等人就通过 Ce_{1-x}La_xCoIn₅ 的掺杂，发现从单杂质近藤模型到晶格近藤过渡，体系会连续的从单杂质的能标 T_K 过渡到一种新的能标 T^* ^[51]。但是 T^* 是什么，那时候还不清楚。后来在 2004 年，Nakatsuji, Pines 和 Fisk 第一次提出重费米子材料中的两流体理论^[52]。明确的将体系随温度的变化分成了通过导带互相关联的局域磁矩构成的自旋液体和局域自旋与导带杂化形成重的准粒子近藤液体，如图1.8所示，可以将两种组分写成如下的形式：

$$\chi = f(T)\chi_{KL} + [1 - f(T)]\chi_{SL}. \quad (1.17)$$

后来 Pines 等人又进一步分析 T^* 的物理起源的问题。在 2008 年，Yang 等人提

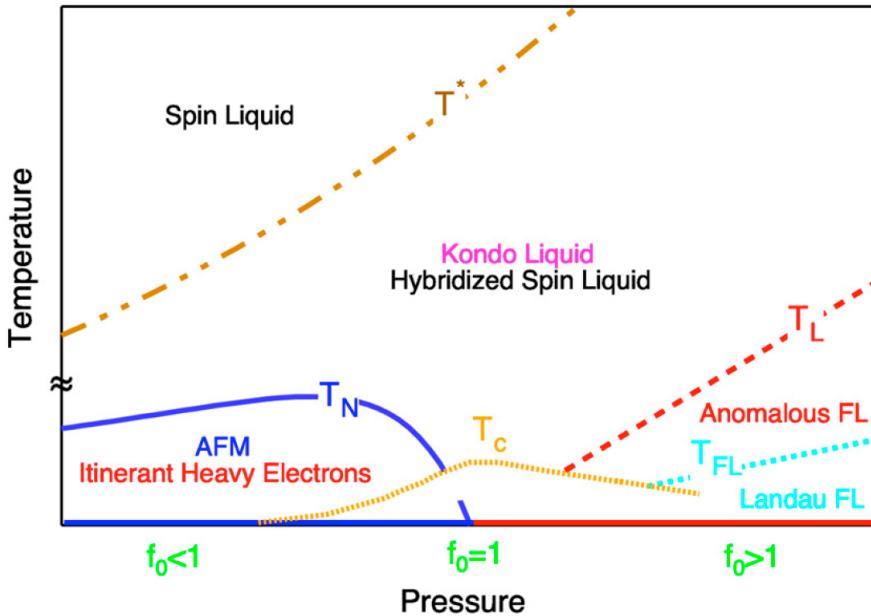


图 1.9 两流体理论下的 T-P 相图^[54]。当 $f_0 < 1$ 时，杂化不完全，体系形成磁性区。当 $f_0 = 1$ 时，只在零温时杂化是完全的，对应量子临界区。当 $f_0 > 1$ 时，有限温也存在杂化完全的区域，形成费米液体。

Figure 1.9 The proposed T-P phase diagram using two-fluid model^[54]. When $f_0 < 1$, due to the complete hybridization, the system form magnetic region. When $f_0 = 1$, the complete hybridization only occur at zero temperature, the system correspond to quantum critical region. When $f_0 > 1$, the complete hybridization occur at finite temperature, the system correspond to Fermi liquid region.

出 T^* 是与 RKKY 相联系的^[53]。之前我们已经给出 RKKY 的能标 $T_{RKKY} \sim J^2 \rho$ ，所以若 T^* 与 RKKY 有关，我们假设它们之间差一个系数： $T^* = c J^2 \rho$ ，且近藤温标也存在关系 $T_K = \rho^{-1} e^{\frac{-1}{J\rho}}$ ，这样就得到：

$$J\rho = -1/\ln(T_K \rho) = \sqrt{c^{-1} T^* \rho}. \quad (1.18)$$

确实，通过大量材料的归类，Yang 等人发现上面的关系成立。这样就从物理上给出了一种可能的解释，即认为 T^* 的起源可能来自 RKKY 相互作用。之后 Yang 等人又继续在此基础上进一步发展，引入杂化效率 f_0 的概念^[54]。如图 1.9 所示，当 $f_0 < 1$ 时，杂化是不完全的，这样体系中局域磁矩就可能表现出磁性，因此会形成一个磁性区。当 $f_0 = 1$ 时，只有在零温的时候，杂化才是完全的，对应量子临界区。当 $f_0 > 1$ 时，在有限温也存在杂化完全的区域，可以形成费米液体。这样可以得到非常丰富的重费米子相图，这里就不再详细叙述了。从相图中

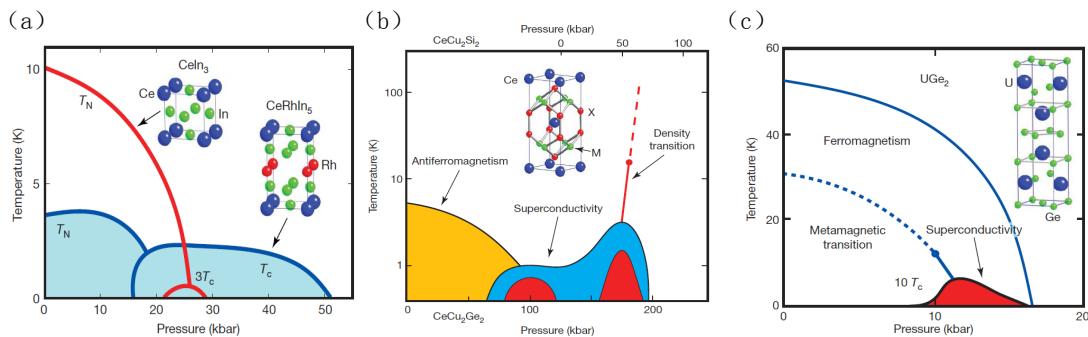


图 1.10 几种重费米子超导相图^[55]。(a) CeIn₃ 与 CeRhIn₅ 超导相图, 超导出现在反铁磁序边缘。(b) CeCu₂Si₂ 压力下的两个超导相。(c) 铁磁重费米子超导体 UGe₂ 的超导相图, 超导相与铁磁序共存。

Figure 1.10 The superconductivity phase diagram of some heavy fermion systems^[55]. (a) The phase diagram of CeIn₃ 与 CeRhIn₅. The superconductivity emerge at the border of anti-ferromagnetic order. (b) The two different superconductivity phase of CeCu₂Si₂ at different pressure. (c) The ferromagnetic heavy fermion superconductor UGe₂. There exist ferromagnetic and superconductivity at the same time.

我们可以看到, 重费米子体系中存在各种各样的能标。这完全来源于电子的强关联效应。而且重费米子流体理论也给出了超导相图, 同样超导与磁性之间也存在着竞争。

1.3.3 重费米子超导与磁性

重费米子材料中的 CeCu₂Si₂ 是第一个发现的重费米子超导体^[56]。不同于传统的 BCS 电声子耦合形成库珀对^[26], 重费米子超导的机理一直不是很清楚。类似 Cu 基和铁基中的磁涨落诱导的超导配对机制。在重电子中现在也有很多人沿用并解释了很多实验现象^[55]。但这依然不能解释所有的非常规超导现象。因为把它作为非常规超导的统一范式也是存在问题的。重费米子化合物的超导转变温度往往不是很高, 大到 20 K 小到 2 mK, 这也为实验带来了难度。有趣的是, 在重费米子超导中存在各式各样的超导能隙结构与配对对称性。p 波、d 以及 s 波等等都可以出现。

重费米子超导的种类非常多, 有 Ce 的反铁磁基态材料 CeM₂X₂ 体系, U 基的反铁磁材料 UX₂Al₃ 以及可能存在拓扑激发的自旋三重态铁磁基态超导配对, 如 UGe₂。如图1.10所示, CeIn₃ 与 CeCu₂Si₂ 超导与反铁磁性相联系, 而 UGe₂ 的

超导则能与铁磁性共存。这种丰富的磁性与超导的关系为探索超导增添了新的内容。这样重电子体系就为我们提供了大量材料的实验平台。

1.4 论文结构

本论文引言主要介绍强关联的基本概念。重点介绍了强关联电子体系中的关联效应、非常规超导现象以及重费米子物理。

第二章本论文将给出强关联电子体系的数值计算方法。分别介绍了与实际材料计算有关的密度泛函理论以及推广以及能处理近藤问题的动力学平均场一些推导与理论流程，并介绍两种经常使用的杂质求解器。最后给出了动力学平均场方法与密度泛函理论结合的技术。

第三章本论文对强关联 MnP 非常规超导材料进行研究，揭示了它的磁性与压力下的电子结构，解决了实验上有争议的有关压力下磁性的讨论，并为超导的研究提供相关线索。

第四章本论文将介绍重费米子自旋三重态配对的非常规超导体 UTe₂。研究了它的能带结构与费米面特征，通过对称性分析研究了能隙结构与拓扑的有关特征。

第五章本论文将总结展望作者博士期间的工作，为后续的工作提供进一步的想法。

第2章 强关联电子体系数值计算方法

本章将首先介绍与实际材料计算有关的密度泛函理论 (DFT) 以及它的相关扩展方法 DFT+U。但是不论 DFT 还是 DFT+U 都不能处理近藤问题，因此该方法在处理强关联问题时，很多时候都得不到正确的物理。在此前提下，本章将继续介绍可以处理近藤物理的动力学平均场 (DMFT) 有关知识，并介绍动力学平均场中的核心量子杂质求解器。本章将简单介绍两类量子杂质求解器，一类是现在通用的连续时间量子蒙特卡罗 (CTQMC)，另一类则是工作在实频域的单交叉近似 (OCA)。最后，本章将给出结合密度泛函理论和动力学平均场 (DFT+DMFT) 处理强关联问题的一般步骤。

2.1 密度泛函理论介绍

自然界中具体的材料有很多，如何针对具体的材料做一些实际计算也是一个重大的突破口。第一性原理计算是现在凝聚态领域实际材料研究的重要手段^[57]。它是一种从头计算的方法，只要给出晶格结构的有关参数，它就可以得到体系的能带结构与电子性质。虽然在处理强关联问题时它并没有那么准确，但是作为一种计算手段它往往也能够给出一些关键的物理线索。通过该方法的一些改进与扩展，如 DFT+U 在处理强关联问题上有时也能得到与实验吻合的电子结构^[1,58]。因此经常用它作为材料探索的前期手段。在本节中，就将介绍密度泛函理论的相关知识以及它在强关联领域的扩展。

2.1.1 密度泛函理论

密度泛函理论是在材料计算中最广泛使用的方法。一个电子体系的原初哈密顿量可以写成如下的形式：

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}. \quad (2.1)$$

对于直接求解这样一个哈密顿量是不可能的。下面将从绝热近似、密度泛函的引入和单电子近似依次对该哈密顿量进行处理。

- 绝热近似

第一个引入的近似就是绝热近似，也称为波恩-奥本海默近似。由于原子核相对于电子要重很多，因此可以认为电子在原子核运动的每个瞬间都足够快的运动到了新的平衡态。也就是说原子核运动的很慢，电子运动的足够快。因此就将电子和原子核解耦合。这样体系的复杂度至少减少了一半。在此近似下，我们只考虑电子的部分，而将原子核的作用当做一个外场，上式中的第一项消失了，最后一项也是一个常数。因此体系的哈密顿量可以简写为：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.2)$$

其中第一项为电子的动能项，第二项为电子的势能项，第三项为电子在原子核外场中的作用势。这样我们只要研究电子的运动就可以了。

- 密度泛函理论

将密度泛函引入第一性计算最早是 1927 年的 Thomas-Fermi 近似。他们认为体系的性质与标量电荷密度唯一对应。后来这一想法才具体的推广和应用，精炼出就是 Hohenberg-Kohn 两个定理^[59]。

HK 第一定理：体系的基态性质与体系的密度函数唯一对应。也就是体系的外势场 V_{ext} 与电荷密度 $\rho(r)$ 一一对应。也就是任意一个可观测量的平均值由体系的密度决定：

$$\langle \psi | O | \psi \rangle = O[\rho]. \quad (2.3)$$

HK 第二定理：体系的能量对电荷密度的变分极小即为体系的基态能量。

我们将体系的能量随密度的泛函写成如下形式：

$$\begin{aligned} E[\rho] &= E_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \\ &= T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr. \end{aligned} \quad (2.4)$$

这样电子的动能依旧是多个电子动能之和，电子的相互作用势依然是很多耦合的多电子相互作用。

- 单电子近似

单电子近似其实也只是一种假设，并且大家认为这种假设是合理的，并没有严格的理论证明。在密度泛函理论中，单电子近似的理想主要基于以下两点：一是决定多电子体系的基态电荷密度 $\rho(r)$ 与一组无相互作用体系的 $\rho_0(r)$ 相对应，一般我们把这称为“non-interaction-V-representability”^[61]；第二个出发点是明确

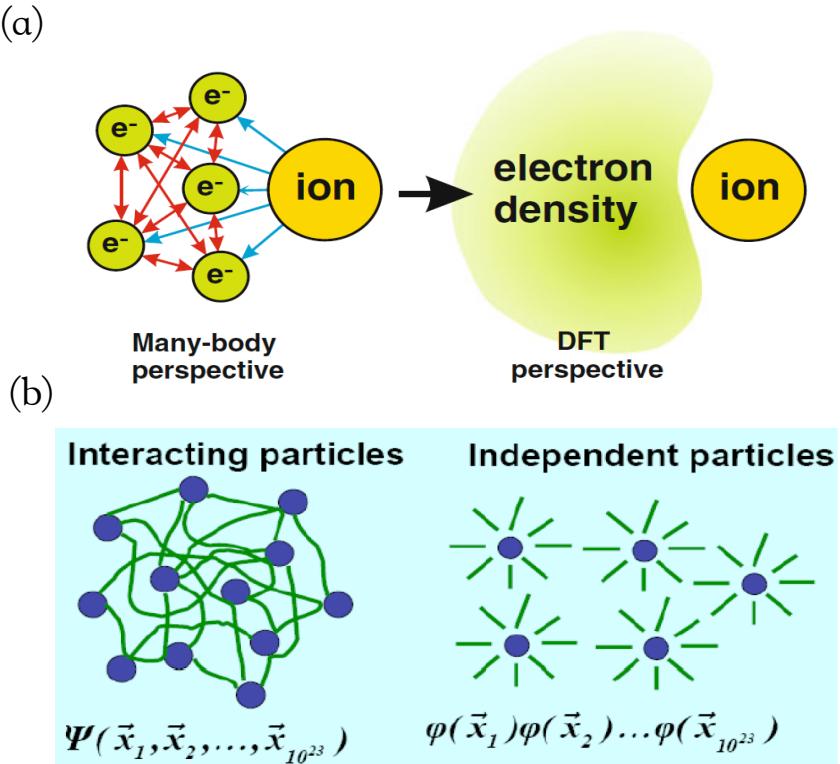


图 2.1 单电子近似示意图。(a) 将一个多电子相互作用体系看成是用电荷密度表征的电子在势场中的运动。(b) 电子的波函数是写成单电子波函数的乘积^[60]。

Figure 2.1 Illustration of one electron approximation. (a) Describe a many body system to a individual electrons moving in a effect field, only related to the charge density. (b) The total electron wave function can be as the product of many one-electron wave functions^[60].

这样额外的体系中，体系能量由单电子动能与等效势场 $V_{eff}(r)$ 构成。这样体系的电荷密度就可以写成一堆无相互作用波函数密度的和，正如图2.1所示。唯一要保证的就是体系对应的粒子数需要相等。具体可以写成这样的形式：

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2. \quad (2.5)$$

在这样的思想下，将电子的动能用单电子近似的动能代替，这样没有考虑电子体系波函数由于泡利不相容原理导致的反对称性，少了一个交换项能量。同样的对相互作用部分可以采用哈特里平均场近似，这样相互作用势就少了一个关联项。最后把近似的两项在新添的一项中进行补充，这样的变化在形式上就是严格的，体系的能量具体写成如下的形式：

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho]. \quad (2.6)$$

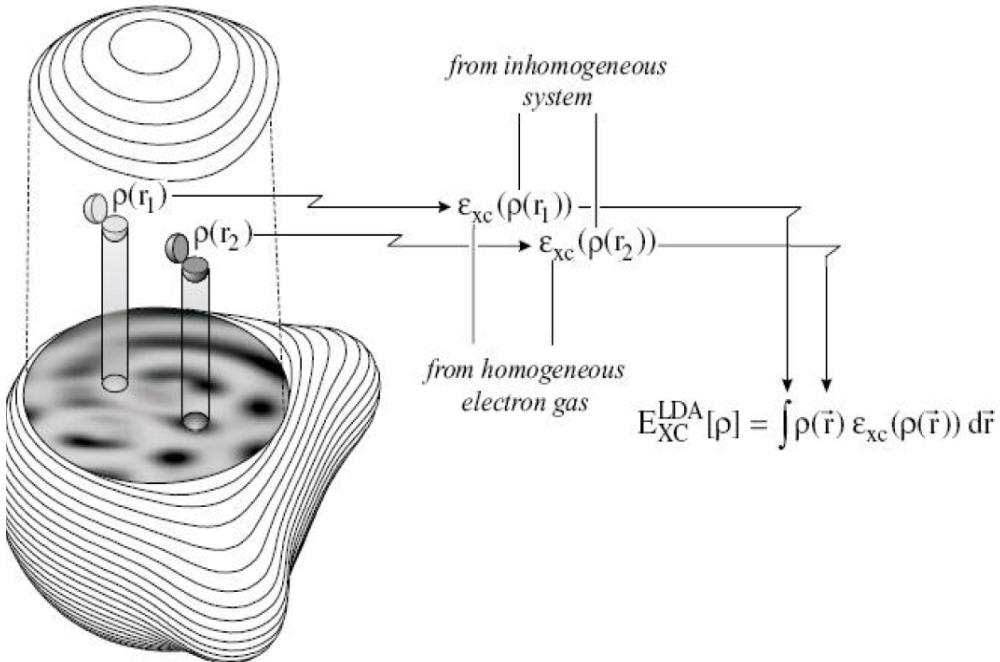


图 2.2 局域密度近似示意图。采用均匀电子气形式，每个位点的交换关联能仅仅与该位点的密度有关。图片来源于网络。

Figure 2.2 Illustration of local density approximation. Using the homogenous electron gas model, we let the exchange-correlation energy only related to the charge density of this point. The picture comes from the internet.

对应的 Kohn-Sham 方程的哈密顿量可以写成：

$$H_{KS} = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{ext} + V_{xc}. \quad (2.7)$$

- 局域密度近似 (LDA)

虽然密度泛函理论把所有不确定的项都扔进了 V_{xc} 中，但这一项并不严格可解。往往借助一些简单的模型给出一些常用的形式。密度泛函理论的一个重要核心就是不断发展交换关联项的形式，使得在计算中，计算结果更为可靠。局域密度近似还是基于均匀电子气而言，即交换关联的能量每一点仅仅与此位置的电荷密度有关，如图2.2所示。具体表达式如下：

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr. \quad (2.8)$$

这就是局域密度近似。因为局域密度近似还是基于均匀电子气模型，因为对于电子势在空间变化很剧烈的情况，该方法给出的结果就不准备。后来又陆续发展了广义梯度近似 (GGA)^[62]、mbj 势^[63–65] 等等。

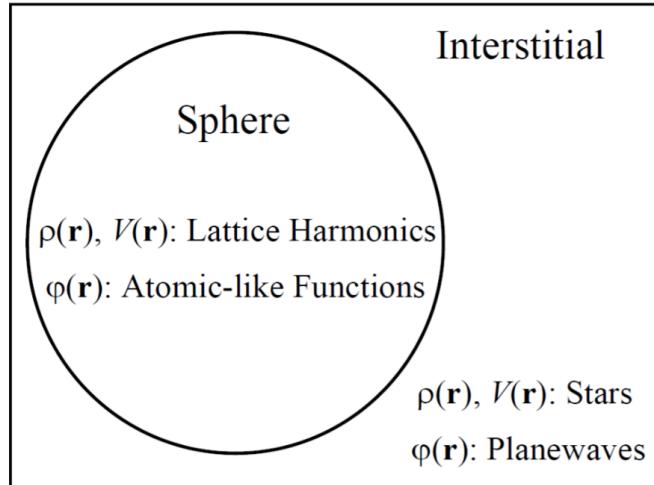


图 2.3 LAPW 基底选取，在原子核附近的波函数采用类原子轨道展开，在远离原子核的间隙区采用平面波^[66]。

Figure 2.3 The basis in LAPW. We use atomic-like functions near the center of atoms and use plane waves in the interstitial^[66].

最后给出求解此 Kohn-Sham 方程的一般步骤，如果将波函数在一组基底下展开，就可以得到：

$$|\phi_i\rangle = \sum_n a_n^i |\varphi_n\rangle. \quad (2.9)$$

对于哈密顿量本征值方程，有：

$$H|\phi_i\rangle = \epsilon_i|\phi_i\rangle, \quad (2.10)$$

将上式代入，将得到：

$$\sum_n H_{n'n} a'_n = \epsilon_i \sum_n O_{n'n} a'_n. \quad (2.11)$$

其中 $H_{n'n}$ 为哈密顿量在这组基下的矩阵元， $O_{n'n} = \langle \varphi_{n'} | \varphi_n \rangle$ 为交叠矩阵。

对于上述基底的选取原则上说只要满足完备性即可。但是实际上由于计算条件的限制，对基底的选取往往存在一个截断。因此采取符合体系性质的基就可以大大的缩小基底的阶数，从而大大缩小了计算量。目前在第一性原理计算中存在各式各样的展开基，它们各有利弊。这里将只简要介绍 WIEN2k 程序中常用的基，即线性缀加平面波 (LAPW)^[66,67]。如图2.3所示，LAPW 的策略是在远离原子核位置的地方，认为波函数是较为平缓的，因此用平面波展开就足够了。但是在接近原子核位置的地方，其实势场的变化是非常剧烈的，如果还采用平面波展开，展开阶数将会变得非常大。因此，在原子核附近区域划定了一个范围，一

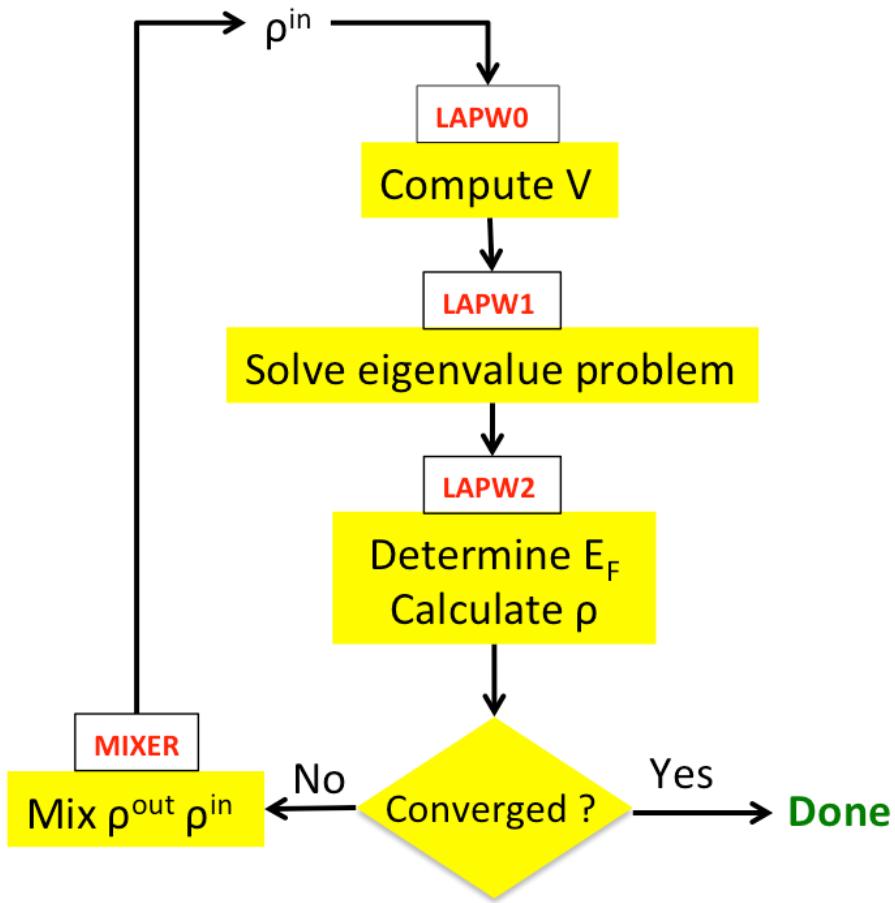


图 2.4 DFT 算法的一般自治流程。红色字体表示 WIEN2k 程序对应的部分。

Figure 2.4 The general self-consistent of DFT program. The red color test means the corresponding part in WIEN2k.

般为一个球，称为 Muffin-tin 球。在 Muffin-tin 球内直接采用球谐函数展开。线性缀加平面波的具体形式如下：

$$\phi_K^k = \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha,k+K} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,k+K} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)) Y_{lm}(r'). \quad (2.12)$$

相比于缀加平面波，可以不用自治的去求径向波函数对应的能量 E，只是任意给一个初始的 E_0 ，偏离 E 的效应通过一阶项补充回来，大大的减小了计算量。

DFT 的一般计算自治流程简易的表示为图2.4所示。首先我们根据初始晶格和自定义参数计算出初始的电荷密度。通过此电荷密度计算出 DFT 的等效外势场 (WIEN2k 程序中对应 lapw0, 下同); 通过定义之后的势求解单电子近似的薛定谔方程 (lapw1)，得到本征值与本征矢；之后我们用本征值和本征矢计算体系的费米能和新的电荷密度 (lapw2); 判断新旧电荷密度是否收敛。若不收敛，混

合新旧电荷密度 (mixer)，得到新的电荷密度重复循环。若收敛，则退出循环。

2.1.2 密度泛函理论扩展

虽然密度泛函理论在材料计算中取得了很大的进步，但是在强关联电子系统中，由于库仑相互作用在交换关联能中低估的原因，计算的结果很多时候都会出错。为了将此方法拓展到强关联电子体系中，在它的基础上出现了一些简单的改进，使它可以更好地处理关联效应。但是这种简单改进缺陷也是十分突出的。这里本小节仅仅简要介绍用的比较广泛的 LDA+U 方法^[68,69]。无论直接对哈密顿量的相互作用项做平均场近似或者还是从泛函的那套出发，均可以得到 LDA+U 的相互作用形式。首先相互作用项的定义如下所示：

$$H_U = \sum_{mm''m'm'''} U_{mm''m'm'''} a_{m\sigma}^\dagger a_{m''\sigma'}^\dagger a_{m'''\sigma'} a_{m'\sigma}. \quad (2.13)$$

其中 U 的定义为：

$$\begin{aligned} U_{mm''m'm'''} &= \frac{1}{2} \int dr^3 dr'^3 \psi_m(r)^* \psi_{m'}(r) V(r - r') \psi_{m''}^*(r') \psi_{m'''}(r') \\ &= \frac{1}{2} \langle m, m'' | V_{ee} | m' m''' \rangle. \end{aligned} \quad (2.14)$$

将体系分成一般弱关联部分用 ρ 表示其性质，而强关联部分则用粒子数密度 n 表示其性质，将泛函写成如下的形式：

$$E^{LDA+U}[\rho, n] = E^{LDA}[\rho] + E^U[n] - E_{dc}[n]. \quad (2.15)$$

其中 E_{dc} 为双计数项，表示新添的相互作用项与之前 LDA 部分已经包含的关联能部分的重叠部分。其实双计数项一直是大家研究的对象，目前并没有严格的形式，一般简单的取成：

$$E_{dc}[n] = \frac{1}{2} U n_d (n_d - 1). \quad (2.16)$$

最后，库仑相互作用项写成：

$$\begin{aligned} E^U[n] &= \frac{1}{2} \sum_{\{m\}\sigma} \{ \langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^{-\sigma} \\ &\quad + (\langle m, m'' | V_{ee} | m', m''' \rangle - \langle m, m'' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm'}^\sigma n_{m''m'''}^\sigma \}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

其中 $n_{mm'}^\sigma$ 为粒子数，定义为 $n_{mm'}^\sigma = \langle c_{ilm\sigma}^\dagger c_{ilm'\sigma} \rangle$ ，粒子数直接通过格林函数就可计算得到，因为格林函数的虚部与态密度有关，对虚部进行积分后就直接得到

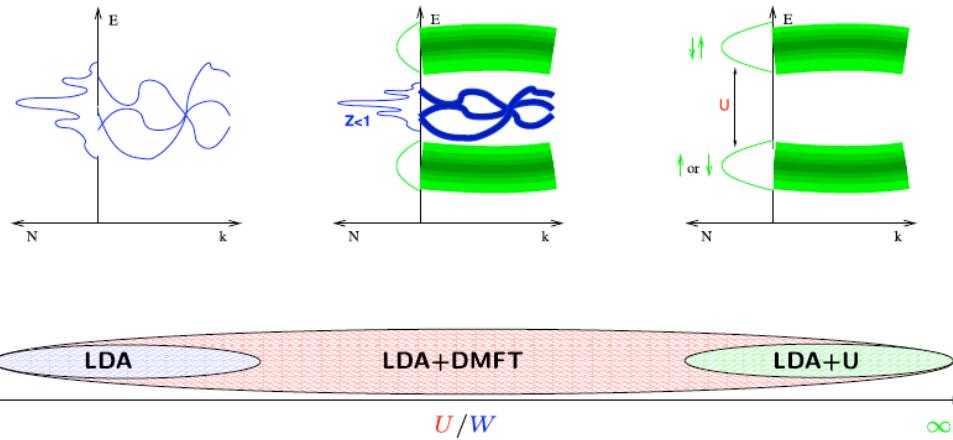


图 2.5 LDA+U 方法与 LDA 及 DMFT 对比^[70]。LDA+U 强制性的将局域电子能带平移，费米面附近相比于 DFT+DMFT 得不到近藤的物理。

Figure 2.5 The comparison of LDA+U with LDA and DMFT methods^[70]. Due to LDA+U method force to shift the local orbitals, we can't get the Kondo physic near the Fermi level compared to DFT+DMFT.

粒子数且粒子数在 LDA+U 自洽过程中会一直更新。

$$n_{mm'}^{\sigma} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \Im G_{ilm,ilm'}^{\sigma}(E) dE. \quad (2.18)$$

虽然 LDA+U 对 LDA 进行了发展，但是如图2.5所示，这样加入的相互作用实际为静态的相互作用，往往会过高估计相互作用的效应，且没有考虑材料中电子之间存在的屏蔽效应，因此也具有较大的局限性。更为重要的是，在传统平均场的意义下，强关联电子体系中的近藤物理并不能通过 LDA+U 的手段得到。因此，为了得到真正意义上的强关联数值结果，处理多体量子问题的数值计算方法就变得尤为重要。

2.2 动力学平均场

正是由于传统密度泛函理论的诸多限制，多体量子的强关联算法逐渐发展起来。现在处理强关联的算法非常之多并且在不断的发展当中，动力学平均场就是其中之一。在这一节中，将简要介绍一些真正意义上的强关联数值计算结果。之后将重点放在近几十年来发展出的动力学平均场上以及介绍动力学平均场是如何进行晶格与杂质的映射并做相应的计算。

2.2.1 强关联数值计算方法发展简介

- 常见数值计算方法

精确对角化是强关联计算中比较直接的方法之一^[71]。它的求解最终都是落在了常规的矩阵本征值求解问题。它的自然基底为每个格点上电子占据态的直积。精确对角化本身可以把问题求解的很精确，唯一的问题在于对矩阵对角化的操作时矩阵的大小就限制了要计算体系的大小。特别是在多体问题中，计算复杂度随着格点的增大呈现指数的上升。因此一般情况下，精确对角化计算的格点数也就 10 的量级。开销大，计算体系小就成了限制精确对角化应用的一个重要因素。

Wilson 的数值重整化群方法，背后的物理思想其实就是重整化群^[72]。在实际的计算当中，它把单杂质安德森模型逐渐映射到一个半无限长的链。在逐渐加链长的过程中，将高能部分的效应积分掉，重整化到能量更低的部分。这样就通过截断维持体系的空间大小，迭代进行求解。最终就可以得到低能的重要部分的物理。重整化群因为解决了单格点的近藤问题而著名。但是 NRG 本身也存在缺陷。随着多杂质多轨道的引入，计算的复杂度也是快速的上升。因此在处理多轨道的体系时，也面临着严峻的挑战。

现在用重整化思想作为数值指导思想的强关联数值方法越来越多。密度矩阵重整化群就是其中最为知名的方法之一^[73]。它首先将体系分为系统和环境两个部分。同样的也是在体系中增加格点。每次增加格点后，计算体系的基态并积掉环境的部分，对得到系统的密度矩阵对角化，之后仅保留下具有最大本征值的状态作为系统的基底。这种做法在每一步相当于保留了体系中权重最大的 M 个态作为新的态空间，把系统中最重要的物理提取出来。但是密度矩阵重整化群也存在自己的问题，它处理的体系目前是一维的体系，因此在处理激发态和高维的体系存在很大的困难。在很多情况下，该方法都是作为模型计算来探究低维体系的物理问题。

量子蒙卡的方法有很多种，常见的可分为离散时间量子蒙特卡罗和连续时间量子蒙特卡罗。离散时间量子蒙特卡罗有 Hirsch-Fye 方法^[74] 和行列式蒙特卡罗方法^[75]。它们中的一个重要思想是将虚时间分片，通过 Hubbard-Stratonovich 变换，将一个多电子的格点问题转换为一个经典的 Ising 场。之后的抽样仅仅在这个经典的辅助场下抽样即可。这样的方法的计算复杂度与分离的时间片密度

有关。所以在温度很低的时候，需要分离的时间片越多，给该方法带来了困难。连续时间量子蒙特卡罗直接是在量子的体系中做的，一般来说可以对相互作用项或者是杂化项进行微扰展开^[76]。将一个量子力学的抽样问题与一些图形对应，计算起来也是十分的简便。但是蒙特卡罗都面临随温度降低抽样概率下降，由于费米子的反对易关系，会出现负几率问题，因此也存在很多的限制。

最后简要提一下其他的技术。最为常见的还是基于微扰论的费曼图展开技术。我们去算体系的格林函数就直接计算一些低阶的费曼图。一般来说低阶的费曼图形式还不算很复杂，因此可以直接的数值求解。与此技术对应的有迭代微扰法 (IPT)，无相交近似法 (NCA) 以及在此基础上的单相交近似 (OCA)。NCA 计算了低阶的无交叉图，但是计算的结果表明得到的近藤温度往往比正常值低几个量级，因此严重错估了近藤物理^[77]。OCA 比 NCA 要更精确一些，可以得到较为准确的自能和近藤温度。而原则上，QMC 算法并没有对计算的自能有阶数的限制，我们认为可以得到更加正确的物理。

- 动力学平均场出现

因此从上面的介绍中我们可以看出，每个方法都有较大的局限性。更为重要的是每个方法所能处理的问题更多的在理论模型层面。动力学平均场的出现就开始改变了这样的局面。传统的平均场理论是大家熟知的，在那样的单电子近似下，往往把单个电子等效在一个有效的势场中运动。上一节所说的 DFT 其实就是这样的思想。动力学平均场相比于平均场要更为深刻，不仅仅是简单的一个电子在势场中的概念，而是引入了杂质与轨道的概念，将一个晶格模型映射为一个杂质模型。所以量子杂质问题的具体求解本质上来说并不会因为你的实际晶格不同而发现形式上巨大的变化。这样的好处就是在动力学平均场的框架下广泛处理不用的晶格问题并有可能与实际材料相结合。使得人们可研究的内容大大增强。

最早在 1989 年，人们在研究单带 Hubbard 模型的时候，类似于传统的思想，也希望看看在空间维度趋于无穷时，体系会有什么特殊的性质。因为在空间维度很高的时候，对于晶格体系而言，空间涨落往往会变得很小。最早 Metzner 等人发现，在空间维度趋于无穷的时候，若要保持态密度不发散，Hubbard 模型动能项的跃迁系数 t 就需要做相应的标度变换^[78]，变换关系为：

$$t_{ij} = \frac{t}{\sqrt{2d}}. \quad (2.19)$$

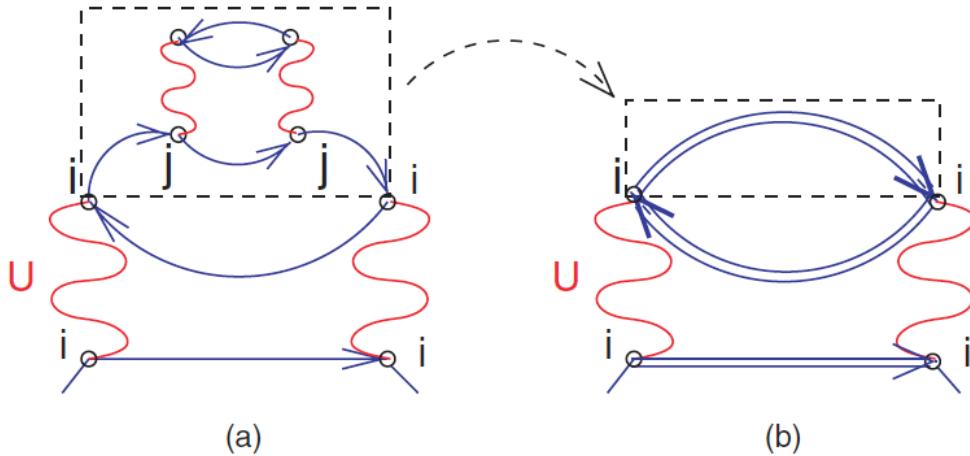


图 2.6 $d \rightarrow \infty$ 时的自能示意图。可以看出它们在高维空间只有纯的局域相互作用^[81]。

Figure 2.6 The schematic of self-energy in $d \rightarrow \infty$. We can see they only have purely local interaction in high dimensional^[81].

在此之后，Metzner 发现 Hubbard 模型在无穷维的时候^[79]，自能在格点空间中是对角的，如图2.6所示。也就是说自能的空间的依赖已经完全消失，即没有 \mathbf{k} 的依赖性，这样就大大简化了晶格问题。动力学平均场在这样的近似下就发展出来了^[80]。

2.2.2 动力学平均场中的格林函数

现在先不讨论如何从晶格模型映射成量子杂质模型，而是分别从晶格模型和量子杂质模型两个角度，分别去求解体系的格林函数与对应的物理关系。之后将在此基础上分析两者的对应。

- 晶格模型 (Lattice Model)

首先要去求解的是晶格模型，因为实际材料对应的理论模型往往是具有周期性的晶格。最简单的就以单带 Hubbard 模型举例。它的哈密顿量在第一章已经介绍了，这里再写一次：

$$H = \sum_{i j \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (2.20)$$

在这里引入单粒子格林函数的一般形式：

$$g^\sigma(i_1\tau_1, i_2\tau_2) = - \left\langle T_\tau c_{i_1\sigma}(\tau_1) c_{i_2\sigma}^\dagger(\tau_2) \right\rangle. \quad (2.21)$$

对格林函数求偏导，可以求得：

$$-\frac{\partial}{\partial \tau} g^\sigma(x_i - x_j, \tau - \tau') - \left\langle T_\tau \frac{\partial}{\partial \tau} c_i(\tau) c_j^\dagger(\tau') \right\rangle = \delta(\tau - \tau'). \quad (2.22)$$

运用格林函数的运动方程法，可以得到：

$$\frac{\partial}{\partial \tau} c_{i\sigma}(\tau) = - \sum_j t_{ij} c_{j\sigma}(\tau) - U n_{i\bar{\sigma}}(\tau) c_{i\sigma}(\tau). \quad (2.23)$$

将此式代入上式中，有：

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\partial}{\partial \tau} - \mu \right) g^\sigma(x_i - x_j, \tau - \tau') &= - \sum_{j'} t_{ij'} g^\sigma(x_{j'} - x_j, \tau - \tau') \\ &\quad + U \left\langle T_\tau n_{i\bar{\sigma}} c_{i\sigma}(\tau) c_{j\sigma}^\dagger(\tau') \right\rangle = \delta(\tau - \tau'). \end{aligned} \quad (2.24)$$

利用傅里叶变换，将实空间和虚频变换到动量空间和松原频率上去，格林函数的傅里叶展开为：

$$g(x - x', \tau - \tau') = \frac{1}{\beta(2\pi)^3} \sum_n \int d^3 k e^{ik(x-x') - i\omega_n(\tau-\tau')} g(k, i\omega_n). \quad (2.25)$$

代入上式，有：

$$(i\omega_n - \mu) g^\sigma(x_i - x_j, i\omega_n) - \sum_{j'} t_{ij'} g^\sigma(x_{j'} - x_j, i\omega_n) - \Sigma^\sigma(x_i - x_j, i\omega_n) g^\sigma(x_i - x_j, i\omega_n) = 1, \quad (2.26)$$

进一步的，可以得到：

$$(i\omega_n - \mu) g^\sigma(k, i\omega_n) - \epsilon(k) g^\sigma(k, i\omega_n) - \Sigma^\sigma(k, i\omega_n) g^\sigma(k, i\omega_n) = 1. \quad (2.27)$$

整理得：

$$g^\sigma(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \mu - \epsilon(k) - \Sigma^\sigma(k, i\omega_n)}. \quad (2.28)$$

这样就从晶格模型的角度，得到了晶格模型的格林函数。这样的格林函数是一般化的，其中 $\epsilon(k)$ 是晶格的色散关系，不同的晶格对应的不同的色散。理论上很多时候为了简单，可以用紧束缚模型写出一个简单的 tight-binding 模型即可。如果是实际材料的计算，通过密度泛函理论相关软件，就可以得到体系复杂的色散关系。最后应该注意到，自能在不考虑任何的近似下，其实是一个动量依赖的函数，简单看来就是不同的格点之间也存在某种关联。但是在空间维度区域无穷时，自能在格点下是对角的，因此只保留了局域的自能。这是一种近似，且只有在空间维度区域无穷大时才成立：

$$\Sigma(k, i\omega_n) = \Sigma(i\omega_n), \quad (2.29)$$

在这样的近似下，就可以把 k 空间的指标求和掉，得到最后的晶格格林函数：

$$G(i\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{i\omega_n - \mu - \epsilon(k) - \Sigma(i\omega_n)}. \quad (2.30)$$

可以看到，晶格模型的格林函数相比于自由电子的格林函数而言，多了一项自能 $\Sigma(i\omega_n)$ 的修正。从物理上看，也是非常明确的。因为当格林函数分母上出现自能的时候，自能的实部可以吸收到原来的色散 $\epsilon(k)$ 里面去，相当于把能带重整化了一下。自能的虚部则是给格林函数的极点代表的激发谱一个展宽，表示该体系下准粒子的寿命有关的量。

- 杂质模型 (Impurity Model)

这里先不给出如何从晶格模型对应到杂质模型，仅先给出杂质模型的一些基本性质。首先杂质模型对应的哈密顿量有很多。Wolff 模型就是非常简单的一种杂质模型，定义如下：

$$H_{WM} = \sum_{l\sigma} \epsilon_{l\sigma} a_{l\sigma}^\dagger a_{l\sigma} + U n_{o\uparrow} n_{o\downarrow}. \quad (2.31)$$

Wolff 模型是由一个导电背景和一个杂质点构成。但是 Wolff 模型并不常用，最常用的还是单杂质安德森模型。这个模型在上一章中也简单的进行了介绍，这里把单杂质安德森模型的哈密顿量再写一次：

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} \left[V_i c_{i\sigma}^\dagger d_\sigma + V_i^\dagger d_\sigma^\dagger c_{i\sigma} \right] + \epsilon_d \sum_\sigma d_\sigma^\dagger d_\sigma + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow}. \quad (2.32)$$

同样用格林函数的运动方程法，最终可以得到：

$$G_{dd}(i\omega_n) = \left[i\omega_n - \epsilon_d + \mu - \sum_k \frac{|V(k)|^2}{i\omega_n - \epsilon_k + \mu} - \Sigma_{dd}(i\omega_n) \right]^{-1}. \quad (2.33)$$

从结果可以看出，杂质模型的格林函数与杂质能级 ϵ_d 有关，与杂质的库仑相互作用导致的自能 $\Sigma_{dd}(i\omega_n)$ 有关。此外还有一项与 V 有关的项，这一项的来源其实是局域电子与导带电子相互作用产生的，因此也是某种类型的自能，只不过它现在并不是表示库仑相互作用对无相互作用格林函数的修正，而是叫做杂化函数。因此将此项定义为：

$$\Delta(i\omega_n) = \sum_k \frac{|V(k)|^2}{i\omega_n - \epsilon_k + \mu}. \quad (2.34)$$

这样就可以把杂质模型的格林函数写成如下的形式：

$$G_{dd}(i\omega_n) = [i\omega_n - \epsilon_d + \mu - \Delta(i\omega_n) - \Sigma_d(i\omega_n)]^{-1}. \quad (2.35)$$



图 2.7 戴森方程表示全格林函数、自能与无相互作用格林函数之间的关系。

Figure 2.7 The Dyson equation represents the relationship among the full Green function, self-energy and the non-interaction Green function.

类似于在晶格模型中分析的那样，晶格格林函数与自由电子格林函数之间仅仅差一个自能，这就是 Dyson 方程，如图2.7所示：

$$\Sigma(i\omega_n) = G_0^{-1}(i\omega_n) - G^{-1}(i\omega_n). \quad (2.36)$$

同样的在单杂质量子模型中，同样可以用 Dyson 方程求出 G_0 ，它的形式如下：

$$G_0(i\omega_n) = [i\omega_n - \epsilon_d + \mu - \Delta(i\omega_n)]^{-1}. \quad (2.37)$$

值得注意的是，在这种情况下， $G_0(i\omega_n)$ 是无库仑相互作用格林函数，但由于包含了杂化的效应，因此不能与自由电子格林函数相混淆。这里特意求出 $G_0(i\omega_n)$ 的具体形式是因为在动力学平均场中 $G_0(i\omega_n)$ 扮演着 Wiess 函数的作用。它就相当于传统的平均场中等效的经典外场。因此 $G_0(i\omega_n)$ 包含了所有其他格点电子对该格点的相互作用。这就意味着，在杂质问题中， $G_0(i\omega_n)$ 一旦给定，杂质问题就被确定下来了。这将在后来要介绍的 DMFT 自洽流程中显得尤为重要。

2.2.3 晶格模型与杂质模型的对应

本节在上面讨论的基础上，将分析晶格模型与杂质模型的关系。其实在历史上，晶格模型和杂质模型两者的发展也是同步的。晶格问题在固体理论中是一个核心问题，而杂质问题是当时的热门量子点的核心。之所以动力学平均场能发展出来，很显然离不开当时量子点相关方向的进步。

为了从晶格模型得到杂质模型，最直观的方式就是在晶格模型中取出周期性格点中的一个，然后数学上利用路径积分的方式将其他的格点积分掉，最后从格点模型可以得到有效的作用量为：

$$S_{eff} = - \sum_{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau \int_0^{\beta} d\tau' \sum_{\sigma} c_{o\sigma}^{\dagger}(\tau) G_0^{-1}(\tau - \tau') c_{o\sigma}(\tau') + U \int_0^{\beta} d\tau n_{o\uparrow}(\tau) n_{o\downarrow}(\tau), \quad (2.38)$$

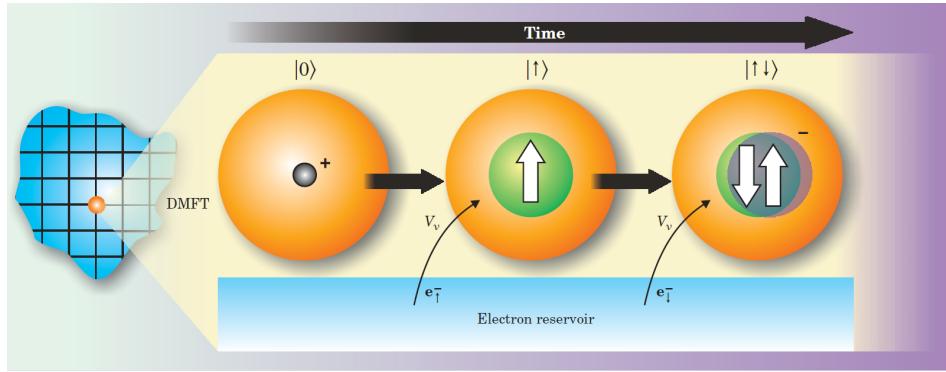


图 2.8 动力学平均场中晶格模型与杂质模型的对应示意图^[82]。晶格模型被映射成单点杂质问题。杂质点上的电子通过 Wiess 场可以形成空态、单占态与双占态。

Figure 2.8 The schematic of the correspondance between lattice model and impurity model^[82].
The lattice model map to a single impurity model. The electrons of impurity can form empty, single occupy and double occupy state from the Wiess field.

对于单杂质安德森模型，它的作用量很容易写成如下形式：

$$S_{imp} = - \sum_{\sigma} \int_0^{\beta} d\tau \int_0^{\beta} d\tau' \sum_{\sigma} d_{\sigma}^{\dagger}(\tau) G_0^{-1}(\tau - \tau') d_{\sigma}(\tau') + U \int_0^{\beta} d\tau n_{d\uparrow}(\tau) n_{d\downarrow}(\tau), \quad (2.39)$$

其中的 G_0 就对应 $G_0(i\omega_n) = [i\omega_n - \epsilon_d + \mu - \Delta(i\omega_n)]^{-1}$ 在单杂质安德森模型中。

可以看到，它们有着相似的形式。如果映射存在，就要求两个体系格点上的可观测量相等，且要求相互作用项对应相等。相互作用项对应相等就是要求杂质与晶格的自能相等：

$$\Sigma_{imp}(i\omega_n) = \Sigma_{lattice}(i\omega_n). \quad (2.40)$$

这样唯一需要等价的是杂质模型中的 G_0 如何确定，而杂质模型中的 G_0 由杂化函数中的色散关系 $\epsilon(k)$ 和杂化强度 V 共同确定。需要强调的是，这里的 $\epsilon(k)$ 和杂化强度 V 是杂质模型哈密顿量的参数，不能和晶格模型哈密顿量中的参数混淆。在杂质模型中，这些参数事先是未知的。因此必须采用自洽的方式将晶格模型与单杂质模型联系起来。自洽过程中 G_0 表现为 Wiess 有效场的作用，虽然不能具体确定杂质求解器中 $\epsilon(k)$ 与 V 的具体值，但是可以得到自洽的杂化函数 $\Delta(i\omega_n)$ 。

从图2.8中可以看出，在动力学平均场的框架下，只要空间维度足够高，原来晶格问题中的相关物理量就转化为了杂质问题的求解。在杂质问题中，可以看

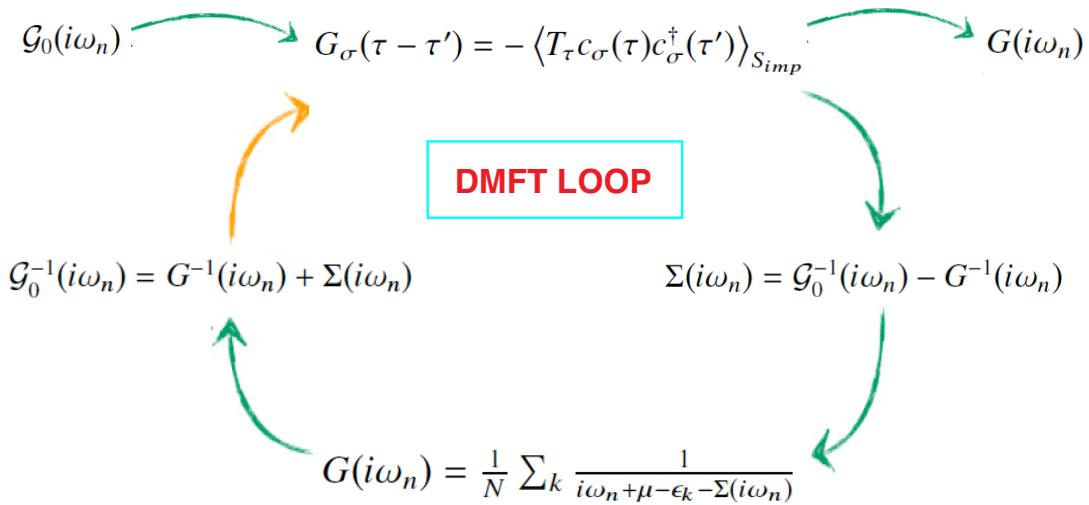


图 2.9 动力学平均场自治流程图。

Figure 2.9 The schematic of DMFT self-consistent.

到，电子是可以在杂质点与库之间来回跃迁的，可以在轨道上产生空态、单态与双占据态。因此杂质问题本质上是一个多体的问题。从涨落的角度上看，虽然动力学平均场理论冻结了体系的空间涨落，但是电子随着时间依然存在组态的涨落，这就是动力学平均场的核心所在。

下面将有关晶格格林函数与求解杂质问题的相关公式整理，就给出了 DMFT 自洽方程组：

$$\begin{cases} S_{imp} = -\sum_\sigma \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma c_{o\sigma}^\dagger(\tau) G_0^{-1}(\tau - \tau') c_{o\sigma}(\tau') + U \int_0^\beta d\tau n_{o\uparrow}(\tau) n_{o\downarrow}(\tau) \\ G_\sigma(\tau - \tau') = -\langle T_\tau c_\sigma(\tau) c_\sigma^\dagger(\tau') \rangle_{S_{imp}} \\ \Sigma(i\omega_n) = G_0^{-1}(i\omega_n) - G^{-1}(i\omega_n) \\ G(i\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_k \frac{1}{i\omega_n + \mu - \epsilon_k - \Sigma(i\omega_n)}. \end{cases} \quad (2.41)$$

最后将给出 DMFT 的自洽流程。有些时候特殊的晶格可能会简化 DMFT 的自洽方程，比如在 Bethe 晶格中，DMFT 自洽方程就可以得到简化，但是这里就给出一般的通用形式。自洽流程图如2.9所示：

1. 给定一个初始的 Wiess 函数 $G_0(i\omega_n)$ ，一般给定了这个 $G_0(i\omega_n)$ ，就可以利用 $G_0(i\omega_n)$ 与杂化函数 $\Delta(i\omega_n)$ 的关系，得到杂化函数。这就相当于确定了杂质模型的参数。

2. 调用杂质求解器对杂质模型进行求解，这样一般就可以得到杂质的自能 $\Sigma_{imp}(i\omega_n)$ 。

3. 对于自洽来说，最后要让杂质求解器的自能和晶格格点的自能相等，因此就在自洽过程中认为：

$$\Sigma_{lattice}(i\omega_n) = \Sigma_{imp}(i\omega_n). \quad (2.42)$$

将自能代入晶格模型的格林函数，得到晶格格点的格林函数 $G(i\omega_n)$ 。

4. 将晶格的格林函数 $G(i\omega_n)$ 与晶格的自能 $\Sigma_{lattice}(i\omega_n)$ 利用 Dyson 方程，就可以得到新的 Wiess 函数 $G_0(i\omega_n)$ 。这样一个自洽就完成了。判断新旧 Wiess 函数是否收敛，如果不收敛，程序就返回步骤 1。

2.2.4 量子杂质求解器

在 DMFT 理论中，求解杂质问题是该方法的核心所在。对于杂质问题，发展出来了很多种求解器。其中工作在虚频上的连续时间蒙特卡罗是近年来用的较为广泛的求解器之一^[76,83–85]。不过虚频的求解器要对结果做解析延拓才能得到实频有关的物理量，对于一些特别定性的对比有时候也存在一定的不确定性^[86,87]。本论文采用的另一种求解器工作在实频上，且相对于一般的最低阶自能又精度稍高一些，这就是所用的 OCA 近似^[77,88]。下面就将简要介绍下两种计算方法。

- 连续时间蒙特卡罗 (CTQMC)

蒙特卡罗方法的核心思想就是将一个统计系综下的物理量的期望值用统计抽样的方法进行抽样计算。具体来说，对于一个物理量 A，我们可以通过抽样遍历整个相空间得到相空间中某个位形 x 的权重 $p(x)$ 以及该位形 x 处物理量 $A(x)$ 的值即可，写成如下形式：

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int_C dx A(x) p(x). \quad (2.43)$$

那么如何得到满足实际统计分布的足够多的有效位形，一般可以通过马尔科夫链 (Markov chain) 生成足够多的位形，就需要做到以下两点：

1. 各态历经 (Ergodicity): 通过某种规则，一定可以从有限次的马尔科夫过程中，从一个任意位形运动到另一个任意位形，从而遍历整个相空间。
2. 细致平衡 (Detailed balance): 所研究的是一个处于平衡态的系统，因此为了保证体系的稳定，从一个位形出去的概率密度应该和进入的概率密度相等。

这里细致平衡条件如下：

$$\frac{W_{xy}}{W_{yx}} = \frac{p(y)}{p(x)}. \quad (2.44)$$

最后可以采用 Metropolis 算法，来决定新的位形如何演化，接受概率在这种算法下为： $\min[1, R_{xy}]$ ，其中：

$$R_{xy} = \frac{p(y)W_{yx}^{prop}}{p(x)W_{xy}^{prop}}. \quad (2.45)$$

下面就给出杂化展开量子蒙特卡罗的基本思路，首先将作用量分成一般部分和需要做微扰展开的部分：

$$S = S_0 + \Delta S, \quad (2.46)$$

这样该体系下的可观测量就可以表示为：

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int D[\psi^\dagger \psi] e^{-S_0 - \Delta S} A. \quad (2.47)$$

对 ΔS 做展开，可以得到一系列类费曼图，写成如下形式：

$$\begin{aligned} Z &= \int D[\psi^\dagger \psi] e^{-S_0 - \Delta S} \\ &= \sum_k \int D[\psi^\dagger \psi] e^{-S_0} \frac{(-1)^k}{k!} (\Delta S)^k. \end{aligned} \quad (2.48)$$

在这里并没有做时间离散化，因此把这种展开方法叫做连续时间量子蒙特卡罗。最后实际上抽样的马科夫过程也不是在 Hubbard-Stratonovich 变换的伊辛自旋上做的，而是直接对这些图展开上做的。对于单杂质安德森模型，为了方便，对比之前这里重新标记下符号，写成如下形式：

$$H = \sum_\sigma \epsilon_o c_{o\sigma}^\dagger c_{o\sigma} + U n_{o\uparrow} n_{o\downarrow} + \sum_{p\sigma} \left[V_{op} c_{o\sigma}^\dagger c_{p\sigma} + V_{op}^* c_{p\sigma}^\dagger c_{o\sigma} \right] + \sum_{p\sigma} \epsilon_p c_{p\sigma}^\dagger c_{p\sigma}. \quad (2.49)$$

因此，对于此杂质模型的哈密顿量，有：

$$S_0 = \int_0^\beta d\tau \left[\sum_\sigma \psi_\sigma^\dagger(\tau) \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \mu + \epsilon_0 \right) \psi_\sigma(\tau) + U \psi_\uparrow^\dagger(\tau) \psi_\uparrow(\tau) \psi_\downarrow^\dagger(\tau) \psi_\downarrow(\tau) \right]. \quad (2.50)$$

以及杂化项与导带项：

$$\Delta S = \int_0^\beta d\tau \sum_{p\sigma} \left[c_{p\sigma}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial \tau} - \mu + \epsilon_p \right) c_{p\sigma} + V_{op} \psi_\sigma^\dagger c_{p\sigma} + V_{op}^* c_{p\sigma}^\dagger \psi_\sigma \right]. \quad (2.51)$$

利用积分路径的反周期性，对积分路径做傅里叶变换：

$$c_p(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n \tau} c_p(\omega_n), \quad (2.52)$$

并将 $c_p(i\omega_n)$ 简写成 c_{pn} , 可以得到:

$$\Delta S = \sum_{p\sigma, \omega_n} \left[c_{pn\sigma}^\dagger (-i\omega_n - \mu + \epsilon_p) c_{pn\sigma} + V_{op} \psi_{n\sigma}^\dagger c_{pn\sigma} + V_{op}^* c_{pn\sigma}^\dagger \psi_{n\sigma} \right]. \quad (2.53)$$

将上式化简, 可以得到一个常数项与一个与定义的杂化函数有关的项, 杂化函数定义为:

$$\Delta(i\omega_n) = \sum_p \frac{V_{op}^* V_{op}}{i\omega + \mu - \epsilon_p}. \quad (2.54)$$

因此, 可以得到:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum_{p\sigma, \omega_n} \psi_{n\sigma}^\dagger \frac{V_{op}^* V_{op}}{i\omega + \mu - \epsilon_p} \psi_{n\sigma} \\ &= \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma \psi_\sigma^\dagger(\tau) \Delta(\tau - \tau') \psi_\sigma(\tau'). \end{aligned} \quad (2.55)$$

最终, 就得到将杂化项作为展开的配分函数为:

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathcal{D} [\psi^\dagger \psi] e^{-S_0} \sum_k \frac{1}{k!} \left[\sum_{\alpha\alpha'} \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \psi_{\alpha'}(\tau') \psi_\alpha^\dagger(\tau) \Delta_{\alpha\alpha'}(\tau - \tau') \right]^k \\ &= \int \mathcal{D} [\psi^\dagger \psi] e^{-S_0} \sum_k \frac{1}{k!} \int_0^\beta \prod_{i=1}^k d\tau_i \int_0^\beta \prod_{i=1}^k d\tau'_i T_\tau \sum_{\alpha\alpha'} \prod_{i=1}^k \left[\psi_{\alpha'_i}(\tau'_i) \psi_{\alpha'_i}^\dagger(\tau_i) \right] \\ &\quad \times \prod_{i=1}^k \Delta_{\alpha_i \alpha'_i}(\tau_i, \tau'_i). \end{aligned} \quad (2.56)$$

这样就把配分函数分成了两个部分, 一项与杂质相关, 这里用与 ψ 有关的量来表示。另一项与导带相关, 这里用杂化函数 Δ 来表示。最后给出更一般的形式, 交换上式中的时序, 由于费米子的反对易关系, 可以把交换时序产生的符号吸收到底行式当中, 最后就可以得到连续时间蒙特卡罗方法的最核心的公式:

$$\begin{aligned} Z &= Z_0 \sum_k \frac{1}{k!} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau'_1 \cdots \int_0^\beta d\tau_k \int_0^\beta d\tau'_k \sum_{\alpha_1 \alpha'_1, \dots, \alpha_k \alpha'_k} \\ &\quad \times \left\langle T_\tau \psi_{\alpha'_1}(\tau'_1) \psi_{\alpha'_1}^\dagger(\tau_1) \cdots \psi_{\alpha'_k}(\tau'_k) \psi_{\alpha'_k}^\dagger(\tau_k) \right\rangle_{local} \\ &\quad \times \frac{1}{k!} \det \begin{pmatrix} \Delta_{\alpha_1 \alpha'_1}(\tau_1, \tau'_1) & \Delta_{\alpha_1 \alpha'_2}(\tau_1, \tau'_2) & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Delta_{\alpha_k \alpha'_1}(\tau_k, \tau'_1) & \cdots & \cdots & \Delta_{\alpha_k \alpha'_k}(\tau_k, \tau'_k) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.57)$$

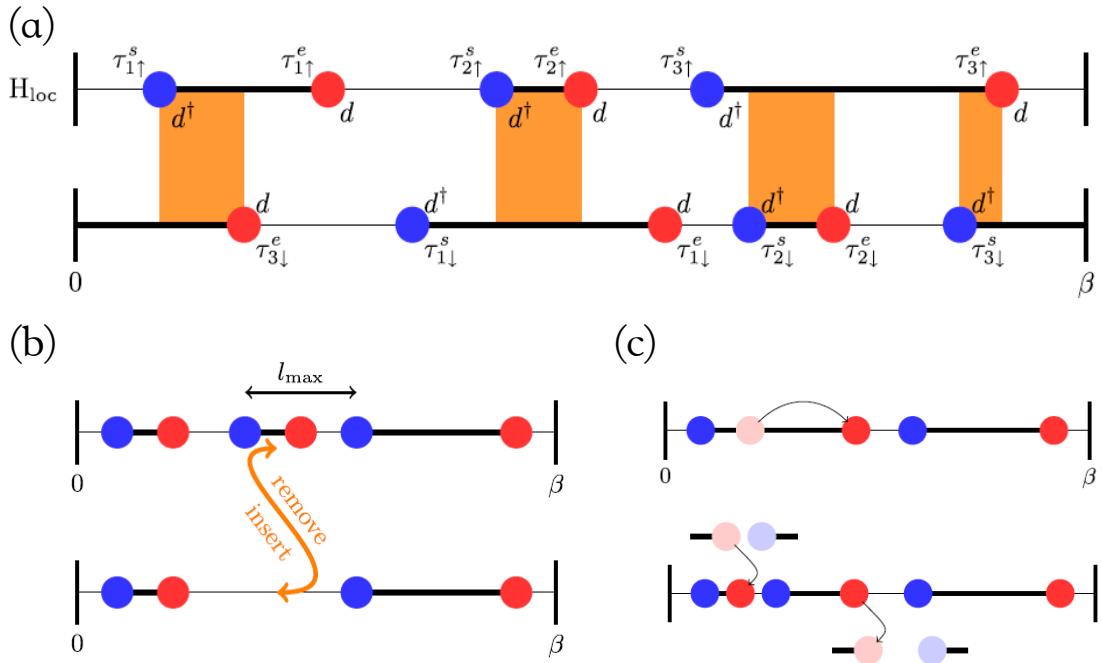


图 2.10 (a) 单带安德森模型杂化展开段表示示意图。(b) 删除、插入段的示意图。(c) 其他抽样方式，如移动段、加入 anti-segment^[76]。

Figure 2.10 (a) The segment configuration in hybridization expansion of the single-orbital Anderson model. (b) The schematic of insert or remove a segment. (c) Some other algorithm, such as move a segment or insert of anti-segment^[76].

本节仅仅以段表示为例，如图2.10所示。将一个自旋指标记为一个 flavor，这样将产生湮灭算符按时序排列在段上，产生湮灭算符之间的粗黑线表示有电子在该虚时时间段内有占据，称为一个段（segment），如图2.10(a) 所示。两个不同自旋之间，如果相同的虚时时间段内有电子占据，就会产生库仑排斥相互作用，为图中的橘黄色部分。因此，可以根据这套简单的对应来计算不同位形的权重与演化的接受概率。此外，还可以进行插入一个段或者删除一个段的操作，如图2.10(b) 所示。此外为了加速抽样，也会进行一些其他的操作。比如移动段，插入与删除 anti-segment 等，如图2.10(c) 所示。这里仅给出两种最基本操作的接受概率：

1. 插入一个段：

$$P_{add} = \min \left[\frac{D_{k+1}}{D_k} \frac{\beta l_{max}}{k+1} e^{\bar{l}\mu - \delta_{overlap} U}, 1 \right]. \quad (2.58)$$

2. 删除一个段:

$$P_{remove} = \min \left[\frac{D_{k-1}}{D_k} \frac{k}{\beta l_{max}} e^{-\bar{l}\mu + \delta_{overlap} U}, 1 \right]. \quad (2.59)$$

其中 D_k 为导带部分的行列式, l_{max} 表示产生算符的位置确定之后, 湮灭算符可以插入的范围。 \bar{l} 为插入段的长度。

这样就通过这样一些基本的操作, 改变空间的位形。通过对位形的抽样方法得到格林函数:

$$G(\tau) = \left\langle \frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k M_{j,i} \Delta(\tau, \tau_i^e - \tau_j^s) \right\rangle, \quad (2.60)$$

其中:

$$\Delta(\tau, \tau') = \begin{cases} \delta(\tau - \tau') & \tau' > 0 \\ -\delta(\tau - \tau' - \beta) & \tau' < 0 \end{cases} \quad (2.61)$$

- OCA 方法

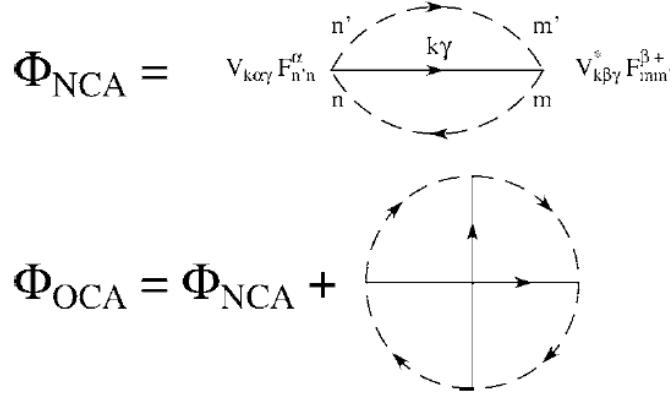
相比于连续时间量子蒙特卡罗, 自能图计算从数值精度上看对于某些窄带体系还是非常实惠的技术。不管是更加简单的无交叉近似 (NCA) 还是这里所说的单交叉近似 (OCA), 其实原理非常的相似。若将 NCA 与 CTQMC 对比, 类似二阶的微扰杂化展开。OCA 更像是四阶的微扰杂化展开。NCA 无法得到低温的费米液体行为, 且预测得到的 T_K 要远小于实际值^[77]。若只考虑高一阶的图形即得到 OCA, OCA 相比于 NCA 对近藤温度的估计大有改善。下面就简要的介绍一下 NCA 与 OCA 的基本概念。

首先引入辅助粒子, 一个对应大 U 情况下的单占据情况, 记为 f_σ^\dagger , 这是一个费米子算符。另外两个记为 b^\dagger , 记为空占据情况, 为玻色子算符。以及 a^\dagger , 表示双占据情况, 也是玻色子算符。对与一个局域的物理电子, 它的产生算符定义为: $d_\sigma^\dagger = f_\sigma^\dagger b + \sigma a^\dagger f_{-\sigma}$ 。此外赝粒子的占据数必须满足以下关系:

$$Q = a^\dagger a + b^\dagger b + \sum_\sigma f_\sigma^\dagger f_\sigma = 1, \quad (2.62)$$

表示在任意一个时刻, 单占据、空占据以及双占据的和必须严格为一。这样单杂质安德森模型的哈密顿量就可以改写为下面的形式:

$$\begin{aligned} H = & \sum_{k\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + E_d \left(2a^\dagger a + \sum_\sigma f_\sigma^\dagger f_\sigma \right) + U a^\dagger a \\ & + \sum_{k\sigma} V \left(c_{k\sigma}^\dagger b^\dagger f_\sigma + \sigma c_{k\sigma}^\dagger f_{-\sigma}^\dagger a + h.c. \right). \end{aligned} \quad (2.63)$$

图 2.11 NCA 与 OCA 的图表示。^[89]Figure 2.11 Diagrammatic representation of the NCA and OCA^[89].

对于物理量，需要把空间限制在 $Q = 1$ 当中，因此引入辅助化学势 λ ，令 $H = H_0 + \lambda Q$ 。这样当 $\lambda \rightarrow \infty$ 时，就把 Q 投影到了 $Q=1$ 的子空间。这样任意一个物理量的值就可以表示为：

$$\langle A \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow \infty} \frac{\langle A \rangle}{\langle Q \rangle}. \quad (2.64)$$

这样引入赝粒子之后，就可以分别写出各个辅助粒子的格林函数，可以看出方程形式统一，非常类似常见的格林函数的形式：

$$\begin{aligned} G_{f\sigma}(i\omega_n) &= [i\omega_n - \lambda - E_d - \Sigma_f(i\omega_n)]^{-1} \\ G_b(i\omega_n) &= [i\omega_n - \lambda - \Sigma_b(i\omega_n)]^{-1} \\ G_a(i\omega_n) &= [i\omega_n - \lambda - 2E_d - U - \Sigma_a(i\omega_n)]^{-1} \\ G_{c\sigma}(i\omega_n) &= [G_{c\sigma}^0(i\omega_n)^{-1} - \Sigma_{c\sigma}(i\omega_n)]^{-1}. \end{aligned} \quad (2.65)$$

对于一个真实的物理体系的局域电子的格林函数，它正比于单粒子导带电子的 t 矩阵，因此有：

$$G_{d\sigma}(i\omega_n) = \frac{1}{V^2} \lim_{\lambda \rightarrow \infty} e^{\beta\lambda} \Sigma_{c\sigma}(i\omega_n, \lambda), \quad (2.66)$$

其中 β 为反温度，最后局域格林函数与导带自能之间存在如下的关系：

$$\Sigma_{c\sigma}(i\omega_n) = \frac{V^2 G_{d\sigma}(i\omega_n)}{1 + V^2 G_{c\sigma}^0(i\omega_n) G_{d\sigma}(i\omega_n)}. \quad (2.67)$$

其中，最核心的问题就落到自能如何选择。我们用 Luttinger-Ward 生成泛函的语言来说，泛函 Φ 是一些闭合骨架图的和。当我们对泛函 Φ 对格林函数求导，

就可以得到相应的自能:

$$\Sigma_\mu = \frac{\delta\Phi}{\delta G_\mu}. \quad (2.68)$$

因此,从最低阶入手就得到了NCA的自能。加上一阶图,就能够得到OCA的自能,如图2.11所示。利用自能和上述的格林函数关系,通过自洽求解,最终就能得到杂质的格林函数。

2.3 密度泛函理论结合动力学平均场方法

在前面几个章节,分别介绍了密度泛函理论与动力学平均场方法。从密度泛函理论可以看到,它是求解实际材料方向的重要方法,但是处理强关联问题时又遇到困难。从动力学平均场的角度来看,它较好的处理了关联效应,但是大部分又局限于模型计算。因此将两种方案结合起来是一种自然的想法。之前提到了强关联材料中的一些基本模型,后来对应相应的模型先先后后出现了各式各样的数值计算方法。但是从另一个方面来说,模型计算始终也有不完善的地方。近年来,首先在数值计算方面,动力学平均场是一种较为先进的新方法,并取得了大量的成果^[80,90]。另一方动力学平均场与传统密度泛函理论(DFT)的结合也取得了长足的进步,并开始对强关联领域的大量材料做了计算研究^[70,81,82,89,91]。下面本节就分别从实际材料计算的密度泛函理论与模型计算的数值模拟方法两方面做一个简要的叙述。

2.3.1 WANNIER 函数接口

DFT结合DMFT的核心并不是程序各自内部的问题,而是接口的统一。我们知道,DFT工作的基底有很多种。但是无论哪种方法,处理巡游电子时必然会展开类似于平面波等展宽较大的波函数形式。而且DFT的结果最终是在布洛赫空间给出,这组空间是一个明显的动量依赖的空间。因此本质上说DFT是可以用来较好描述巡游性电子的问题。而另一方面,强关联效应必须在局域的空间才能看的清楚。因此要处理DMFT的相关问题就必须在局域轨道上完成。在早期的工作中,很自然的会想到很多DFT+DMFT所用的Wannier函数^[92-94]。Wannier函数与布洛赫函数的变换关系如图2.12(a)所示,可以知道Wannier函数的定义为:

$$\mathcal{W}_{mR}(r) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} dk e^{-ik \cdot R} \left(\sum_n U_{nm}^{(k)} \psi_{nk}(r) \right). \quad (2.69)$$

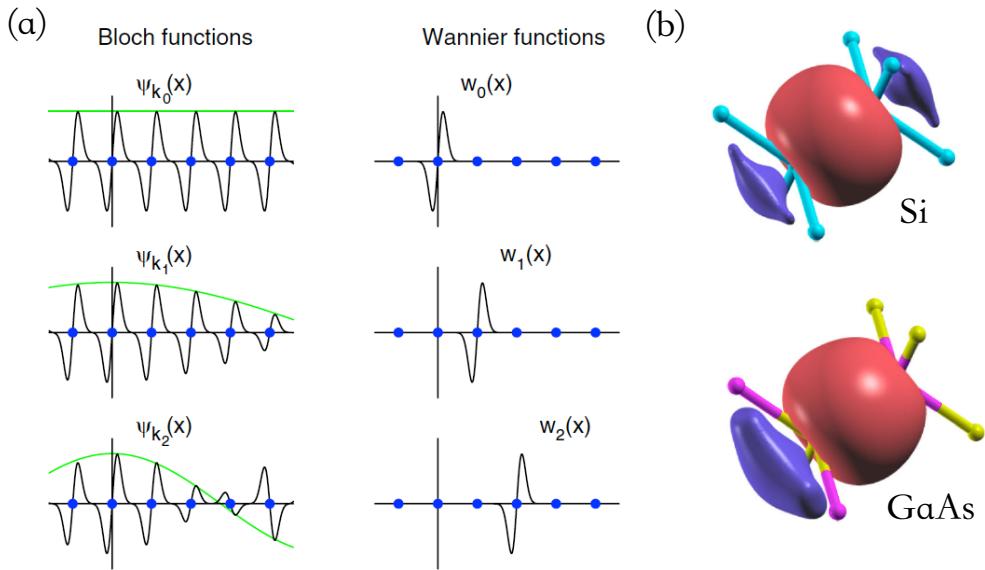


图 2.12 (a) Bloch 函数到 Wannier 函数的变换。 (b) Si 与 GaAs 的最局域化 Wannier 函数^[94]。

Figure 2.12 (a) Transformation from Bloch functions to Wannier functions. (b) The Maximally localized Wannier functions of Si and GaAs.^[94].

对于 WIEN2k 程序^[66]，有相应的 Wien2wannier 的接口程序^[95]与 Wannier90 程序来实现 Wannier 函数的构建^[96]。Wannier 函数构建的不确定性在于存在的 $U_{nm}^{(k)}$ 规范不变矩阵。Wannier90 采用最局域 Wannier 函数展宽：

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathcal{W}_{no}(r) | r^2 | w_{no}(r) \rangle - |\langle \mathcal{W}_{no}(r) | r | w_{no}(r) \rangle|^2]. \quad (2.70)$$

的原则进行计算，这里就不在赘述。通过 Wannier 函数就可以将哈密顿量写在 Wannier 函数空间。在做 DMFT 时，库仑相互作用就加在局域的 Wannier 函数轨道上，得到局域轨道的自能，进而求出局域轨道的格林函数。

但是这种方法存在几个问题，一是通过 Wannier 函数并不是真正意义上的局域轨道。当材料中的两个原子之间成键很强时，Wannier 函数的中心往往会落在成键的键上，而不是落在原子上。这样的函数其实已经偏离了真正的局域轨道。如图2.12(b) 所示，在 Si 与 GaAs 的测试中，我们发现 Wannier 函数的中心由于轨道间的杂化已经位于成键的中心。另一方面，采用 Wannier90 计算 Wannier 函数操作比较复杂，需要手动挑选投影的原子轨道，并根据实际的能带情况选择解纠缠的窗口与冻结窗口。因此要做电荷全自治的 DFT+DMFT 还是有一定的技术问题需要解决。尽管如此，近年来 K. Held 课题组等人在 Wannier 的基础上，还是发展了一套较为成熟的 W2dynamics 计算软件^[97,98]。

2.3.2 eDMFT 泛函理论

G. Kotliar 与 K. Haule 等人采用 Luttinger-Ward 泛函的语言，将 DFT 与 DMFT 联系在了一起^[89,99]。在 Haule 的方法中，导带依然采用 LAPW 来处理。通过投影的方式将局域轨道提取出来。因此在整个过程中并没有丢弃任何的导带，这些导带还可以与局域轨道之间进行杂化。所以 Haule 将该方法叫做 DFT+embedded DMFT funcional(eDMFT functional)。采用该方案，不仅可以让全自洽的 DFT+DMFT 计算，且能量的计算精度可以达到电荷密度的二阶小量，自由能的计算精度可以达到局域格林函数的二阶小量^[100]。从而可以在能量的基础上进行原子力的计算^[101]。此外，近年来 Haule 还在 eDMFT 框架的基础上，对长期以来大家较为困扰的双计数项进行了研究，给出了一套较为复杂的依赖于具体材料的精确双计数项形式，并与实验的对比上取得了不错的效果^[102]。

这里写出 Luttinger-Ward 泛函的一般形式：

$$\Gamma[G] = \text{Tr}\log[G] - \text{Tr}((G_0^{-1} - G^{-1})G) + \Phi_V[G], \quad (2.71)$$

其中，无相互作用的格林函数 G_0 的定义如下：

$$G_0(r, r')^{-1} = \delta(r - r')(\omega + \mu + \nabla^2 - V_{N-N}(r)). \quad (2.72)$$

这个泛函是存在定态解的，它的定态条件 $\frac{\delta\Gamma}{\delta G} = 0$ 给出体系的自由能。自能通过泛函 Φ 对格林函数 G 的求导即可求出：

$$\Sigma = \frac{\delta\Phi[G]}{\delta G}. \quad (2.73)$$

对于 DFT 而言，相当于将相互作用项 $\Phi_V[G]$ 替换成 Hatree 项与交换关联项，具体表示如下：

$$\Phi[G] = E_H(\rho) + E_{xc}[\rho]. \quad (2.74)$$

通过对该泛函求定态解即可得到 KS 方程的形式：

$$G^{-1} - G_0^{-1} = (V_H[\rho] + V_{xc}[\rho])\delta(r - r')\delta(\tau - \tau'). \quad (2.75)$$

对于 DMFT 而言，将相互作用项用局域格林函数与库仑屏蔽相互作用势 U 来确定：

$$\Phi[G] \rightarrow \Phi_U^{DMFT}[G_{local}^R]. \quad (2.76)$$

因此在 DMFT 近似下，Littinger-Ward 泛函可写成：

$$\Gamma[G] = \text{Tr}\log[G] - \text{Tr}((G_0^{-1} - G^{-1})G) + \sum_{R \in atom} \Phi_U^{DMFT}[G_{local}^R]. \quad (2.77)$$

其中 $\Phi_U^{DMFT}[G_{local}^R]$ 的形式与 $\Phi_V[G]$ 相同，依然是对所有骨架图求和。只不过在 DMFT 中， G_{local} 为：

$$G_{local} = P^R G, \quad (2.78)$$

是一个投影到局域轨道空间的一个物理量。这样求解 $\Phi_U^{DMFT}[G_{local}^R]$ 就等效成一个附加杂质点求解的问题，利用杂质求解器求解杂质问题即可。

当考虑 DFT+DMFT 时，只需要将相互作用泛函 $\Phi[G]$ ，替换成：

$$\Phi_V[G] \rightarrow \Phi^{LDA}[G] + \Phi^{DMFT}[G] - \Phi^{DC}[G]. \quad (2.79)$$

得到最终的泛函形式为：

$$\begin{aligned} \Gamma[G] = & \text{Tr}\log[G] - \text{Tr}((G_0^{-1} - G^{-1})G) + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] \\ & + \sum_{R \in atom} \Phi_U^{DMFT}[G_{local}^R] - \Phi_U^{DC}[\rho_{local}]. \end{aligned} \quad (2.80)$$

在这套方法的基础上，K. Haule 等人先后继续进行了自由能的计算、力的计算以及精确的双计数项的计算并最终将该方法用于结构预测，强关联电子相变等的研究中。

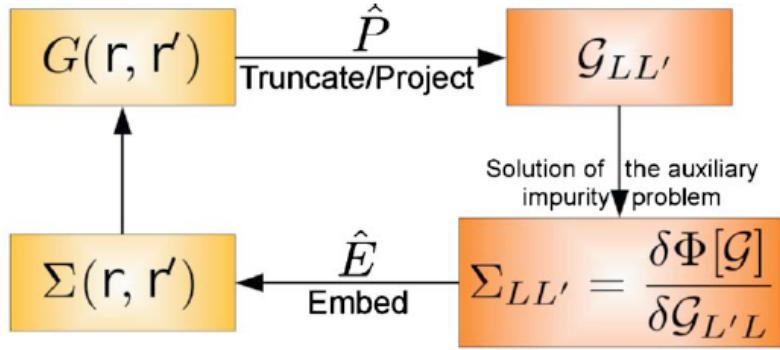
最后，本节将再简要叙述下该方法中最重要的一个环节，即如何将格林函数从一个表象投影到另一个表象。在 eDMFT 方法中，通过投影算符 \hat{P} 将格林函数从布洛赫空间投影到局域轨道空间，并在处理晶格问题时，又重新将自能从局域轨道空间 embedded 到布洛赫空间。这种投影与重新嵌入的过程用示意图2.13表示。举例来说全格林函数 $G(r, r')$ 可以写成如下形式：

$$G(r, r'; \omega) = \langle r | [\omega + \mu - \hat{H}_{LDA} - \bar{\Sigma}(\omega)]^{-1} | r' \rangle. \quad (2.81)$$

最简单的投影算符就可以由局域原子轨道构成 $|\phi_m\rangle$ ：

$$P(\mathbf{r}\mathbf{r}', \tau mm') = \langle r' | \phi_{m'}^\tau \rangle \langle \phi_m^\tau | r \rangle. \quad (2.82)$$

投影算符 $P(\mathbf{r}\mathbf{r}', \tau mm')$ 就给出了从实空间到关联轨道的变换 $(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow (m, m')$ 。投



DMFT-SCC:

$$\mathcal{G} = \hat{P} \left(\omega + \mu + \nabla^2 - V_{\text{KS}} - \hat{E} \frac{\delta \Phi[\mathcal{G}]}{\delta \mathcal{G}} \right)^{-1}$$

图 2.13 eDMFT 的投影与嵌入示意图^[99]。将全格林函数投影到局域轨道空间之后，才能进行杂质求解器的计算。在处理晶格问题时，又将局域自能嵌入到布洛赫空间。

Figure 2.13 The schematic of the projection-embedding step in eDMFT^[99]. We can only solve the impurity problem after projecting the full Green function to the local orbitals. When solving the lattice problem, we also should embed the local self-energy to the bloch space.

影算符 \hat{P} 作用到全格林函数 $G(r, r')$ 就给出了关联局域格林函数 $\mathcal{G}_{mm'}^\tau$.

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{mm'}^\tau &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' P(\mathbf{r}\mathbf{r}', \tau mm') G(r, r') \\ &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle r' | \phi_{m'} \rangle \langle \phi_m | r \rangle \langle r | [\omega + \mu - \hat{H}_{LDA} - \bar{\Sigma}(\omega)]^{-1} | r' \rangle \\ &= \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \langle \phi_m | r \rangle \langle r | [\omega + \mu - \hat{H}_{LDA} - \bar{\Sigma}(\omega)]^{-1} | r' \rangle \langle r' | \phi_{m'} \rangle \\ &= \langle \phi_m | [\omega + \mu - \hat{H}_{LDA} - \bar{\Sigma}(\omega)]^{-1} | \phi_{m'} \rangle. \end{aligned} \quad (2.83)$$

投影的反过程叫做 embedding，用算符 \hat{E} 表示。对于自能，利用反过程有：

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\tau m m' \in H} E(\mathbf{r}' \mathbf{r}, \tau m' m) \Sigma_{mm'}^\tau. \quad (2.84)$$

一个好的投影算符需要满足以下几种条件：

- 能够得到正确的谱权重：

$$\rho_L(\omega) = \frac{1}{2\pi i} [\mathcal{G}_{LL}^\dagger(\omega) - \mathcal{G}_{LL}(\omega)] = \rho_L^{LDA}(\omega). \quad (2.85)$$

- DMFT 方程满足因果律：

$$\frac{1}{\omega - E_{imp} - \Sigma - \Delta} = \sum_k P_k [\omega + \mu - H_k^{DFT} - E_k \Sigma]^{-1}. \quad (2.86)$$

对于任意一个正确的自能，通过自洽可以得到满足因果律的杂化函数。

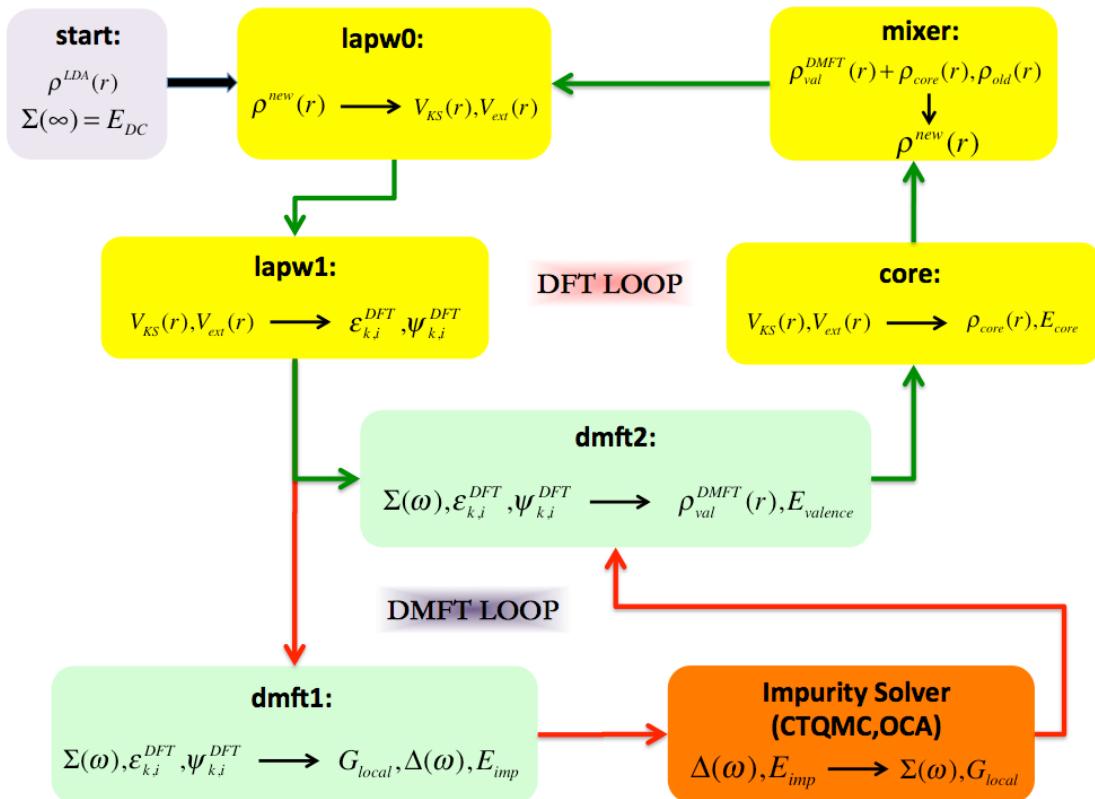


图 2.14 eDMFT 程序计算自洽流程图。红色线的部分表示 DMFT 的自洽 loop，而绿色线的部分表示 DFT 的自洽 loop。一个大的 DFT+DMFT 的自洽 loop 可以由若干个 DFT 和 DMFT 的 loop 组合而成。

Figure 2.14 The schematic of the self-consistant calculation in eDMFT code. The red line part represents the DMFT self-consistant loop and the green line part represents the DFT self-consistant loop. The one whole DFT+DMFT loop usually contains of several DFT and DMFT loop.

- 杂化函数足够精确：

$$\Delta(\omega) = \omega - E_{imp} - (PG_0)^{-1}. \quad (2.87)$$

DMFT 得到的杂化函数应与在该投影算符作用下的 DFT 结果一致。

- 可以足够好的将动能与电荷密度表示出来。因为 eDMFT 使用的是 WIEN2k 本身的基函数，因此该条件自然满足。

实际的投影的算符很复杂，它是基于：

$$P(\mathbf{r}\mathbf{r}', \tau LL') = Y_L(r_\tau) u_l^0(r_\tau) u_{l'}^0(r'_\tau) Y_{L'}^*(r'_\tau). \quad (2.88)$$

考虑了角度球谐部分并加上了求解定态薛定谔方程的径向波函数部分。最后数值上考虑 Muffin-tin 间隙部分的修正，进行归一化所得。

eDMFT 的自洽流程如图2.14所示。首先通过初始的电荷密度，在 DFT 的层面上计算得到 DFT 的本征值与波函数。在此基础上我们采用投影，得到局域轨道下的杂质能级与杂化函数。并通过杂质求解器进行求解得到自能。再利用该自能得到新的 DMFT 中的格林函数与有自能修正的电荷密度。整体上可分为 DFT 的循环与 DMFT 的循环。最终电荷密度的收敛作为体系计算结束的标志。

2.4 本章小结

本章首先介绍了密度泛函理论以及扩展。然后介绍了处理强关联问题更有力量的动力学平均场方法基本思想以及其中最为核心的部件杂质求解器。CTQMC 在动力学平均场的广泛应用提供了有力的武器。同时 OCA 做为比较精确的费曼图计算也能在实频空间得到较为稳定的结果。最后本章介绍了密度泛函理论结合动力学平均场的核心步骤，使得该方法可以更加广泛的应用到各个强关联材料计算当中去。

第3章 非常规超导体 MnP 研究

本章将对超导材料 MnP 的磁性与能带结构进行研究。希望通过 MnP 材料电子结构与磁性分析，对其低温下的超导配对对称性的探索起到一定的指导作用。本论文解释了该材料中特殊磁性质的起源以及磁转变的原因。此外本章还结合光电导的实验与第一性计算的结果进行对比分析。最后通过实验与理论的对比发现了该材料中电子存在类似两流体的行为，可能对超导配对机制的探索起到指导作用。

3.1 研究背景

3.1.1 磁性探索

MnP 是一个很早前就被广泛研究的材料，早在 20 世纪 60 年代它就开始被研究，主要在于它有着非常复杂的磁性相图^[103–106]。如图3.1所示，在常压下随着温度的降低，它就存在很多个磁性相变。首先在高温时，它是顺磁的。在 292 K 附近发生顺磁到铁磁相的相变。随着温度的进一步降低，在温度 47 K 附近发生从铁磁到所谓螺旋磁性序的相变^[107,108]。

在后来的中子散射实验中，Felcher 组对磁性又进行了更详细的测量^[109]。如图3.2，在铁磁相中该材料中的 Mn 原子上的磁矩沿着 b 方向排列。这里我们采用 $a=5.236 \text{ \AA}$, $b=3.181 \text{ \AA}$, $c=5.986 \text{ \AA}$ 。后来 Yamazaki 课题组更精确的中子实验还发现中间温度的铁磁相不是严格沿着 b 方向的^[110]。由于体系存在 Dzyaloshinsky-Moriya(DM) 相互作用，导致磁序沿着 b 方向有个微小的倾角。在低温的螺旋磁有序相下，Mn 的自旋在 ab 平面内转动，并且沿着 c 方向传播，传播矢量 $\mathbf{Q} = (0, 0, 0.117)$ 。沿着传播轴方向，间隔 0.4 个晶格长度的两个平面内的 Mn 原子自旋方向基本保持一致，而间隔 0.1 个晶格长度两个平面内的 Mn 原子自旋方向转动夹角约为 20 度。这样一个自旋周期大概在 8.5 个晶格周期左右。常压下的低温螺旋序在早期的研究中已经比较确定了，并不存在很大的争议。

在高场下，MnP 的磁相图也非常有趣^[108]。在低温高场下，MnP 表现出一种扇形结构的磁性，如图3.1所示。早期理论上对磁性考虑的出发点一般为具有各向异性的海森堡模型，并在这样各向异性哈密顿量的基础上对磁性进行了相关

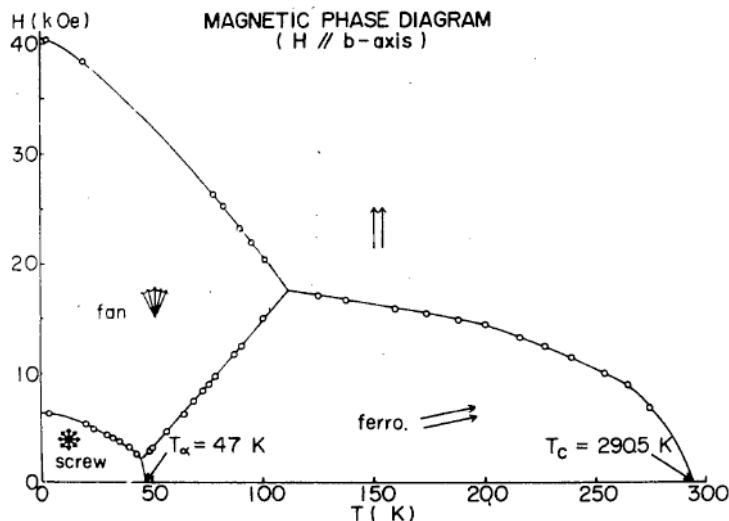


图 3.1 MnP 在外场下的磁相图^[108]。在常压无外场时，随着温度的降低，体系经历顺磁-铁磁转变以及铁磁-螺旋磁序的转变。

Figure 3.1 Magnetic phase diagram of MnP in the external field^[108]. At ambient pressure and no external field, the system undergo para-ferromagnetic phase transition and ferro-screw magnetic phase transition with decreasing temperature.

的研究。然而局域的模型在该材料中的使用还是存在一定的争议。因为在该材料中，Mn 的磁矩在低温时也只有 $1.7\mu B$ 左右，因此表现出的更具有巡游铁磁性的特征。且最早的第一性原理计算工作发现，在费米面附近 MnP 材料可能存在很多个 van Hove 奇点^[111]。如图3.3(a) 所示，费米面附近态密度有一个比较大的尖峰，表现出一些类似重电子的特性。但不管怎么样，大部分的观点还是基于该体系中的各种磁相互作用的复杂作用。因此后来的弹性中子散射实验通过拟合 Mn 原子之间的磁相互作用^[112–114]。通过对选取的磁相互作用进行拟合，如图3.3(b) 所示，Yano 等人得到了最近邻为铁磁、一些其它近邻为反铁磁型磁相互作用。所有铁磁型相互作用与反铁磁相互作用间的竞争可能是螺旋序产生的原因。

3.1.2 超导电性的发现

在超导体的探索当中，在元素周期表的过渡族中 Cu 基、Fe 基的超导体都相继被实验组发现。在 2014 年，程金光课题组又发现了 Cr 基超导体^[29,115]。至此 4d 族中 Mn 基是唯一没有被发现超导的系列。在 2015 年，程金光课题组通过对 MnP 材料施加高压，在 7-8 GPa 附近发现了该材料的超导电性，超导转变温度在 1 K 附近，如图3.4所示^[30]。因此这个材料超导配对机制的问题就变得非常有

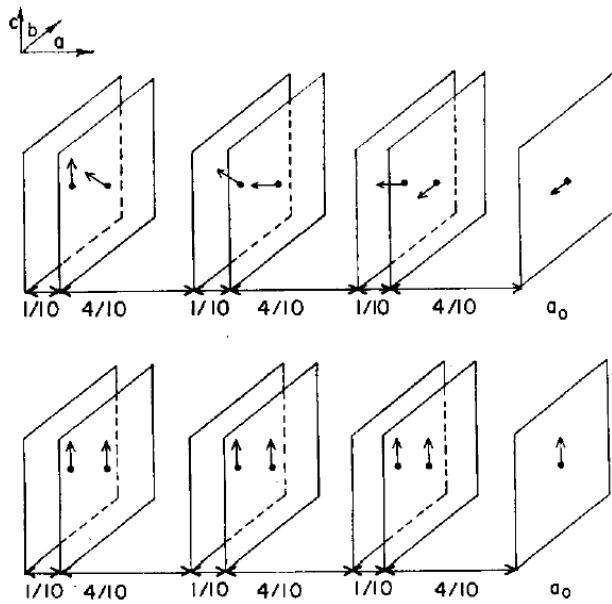


图 3.2 MnP 的自旋排布在铁磁相与螺旋下 ($a>b>c$)^[109]。在螺旋序中，自旋传播矢量沿着 a 方向传播，自旋在 bc 平面内转动。

Figure 3.2 The spin configuration under ferro or spiral magnetic state in MnP^[109]. In spiral case, the spin propagate vector along the a-axis and the spin rotates in the bc-plane.

趣^[116]。

与大多数非常规超导体的相图非常类似，MnP 的超导相依然存在于长程磁有序消失的边缘。因此磁性涨落的配对机制很自然的就成为一种可能的方式。但是与其他超导体不同的是，与 MnP 超导相相邻的磁有序态并不是简单的铁磁和反铁磁，而是螺旋磁序。虽然对该高压下螺旋磁序的具体磁性还存在争议，但是螺旋磁序对超导配对的影响依然是大家希望去研究的问题。从相图上看，超导区域更像是在量子临界点上。输运性质给出在低温下，该体系表现出非费米液体的行为。但是 2016 年 Chong 组的一篇第一性原理计算通过传统的 BCS 理论基于电声子耦合机制也得到了与实验一致的 T_C 随压力的变化曲线^[117]。因此有关该材料超导配对对称性的研究显得更加的重要。

3.1.3 高压磁性的争议

早期的磁性研究仅仅局限在常压。在高压下发现超导工作之后，人们把目光又集中到了高压下的磁性序上。因为本身是什么机理导致磁性序随压力有着复杂的变化本身就是一个需要解决的问题。另一方面，弄清楚高压下的磁性序对研究超导配对机制也非常的重要。

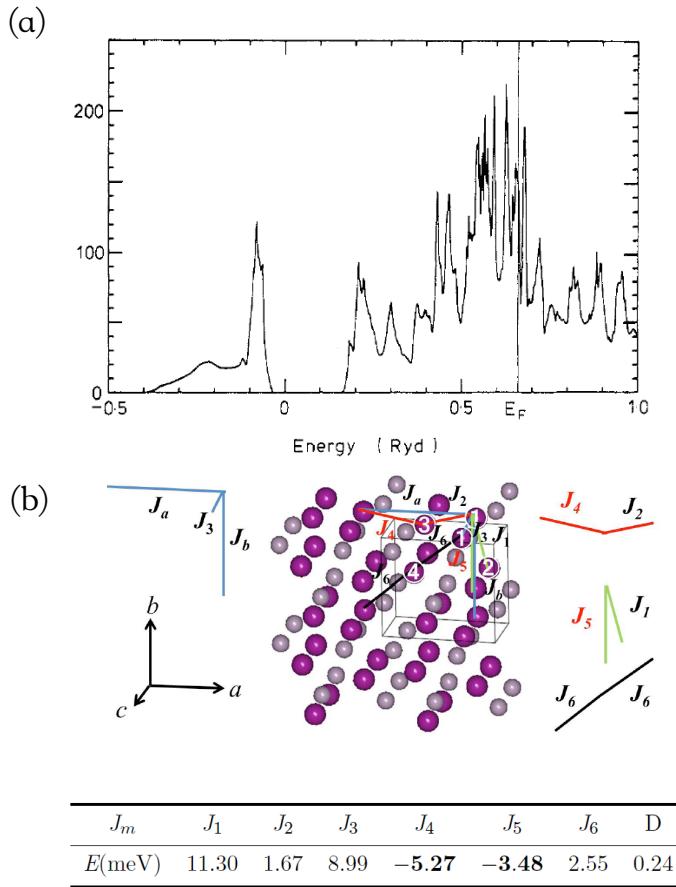


图 3.3 (a) MnP 在常压下的态密度，费米面附近主要为 Mn 的 d 轨道权重^[111]。 (b) Mn 的近邻相互作用值，体系同时存在铁磁与反铁磁型的相互作用^[112]。

Figure 3.3 (a) The density of states for MnP at ambient pressure. The weight near the Fermi level is mainly Mn d-orbital^[111]. (b) The magnetic interaction of Mn neighbor which there exsit ferro- and anti-ferromagnetic interaction at the same time^[112].

通过 MnP 的 T-P 相图，如图3.4可以看到，在低温时常压下为螺旋轴朝着 c 方向传播的螺旋序。在 1.2 GPa 附近出现了一个区域很小的铁磁相区域。随着压力的进一步增大，出现了一个类似反铁磁序的区间。但是具体的这种类似反铁磁序是怎么样的？在 MnP 刚发现的工作中并没有明确的给出。随着压力的进一步增大，在 7-8 GPa 附近，磁性序被压制，新的顺磁相出现。

后来的磁性 X 射线衍射实验中，测量结果认为高压下的类反铁磁磁序依然是一个沿着 c 方向传播的螺旋序，只不过螺旋序的周期变得更短了^[118]。并且进一步的测量表示，在高压下螺旋传播矢量从原来的 $\mathbf{Q} = (0, 0, 0.117)$ 变成了现在的 $\mathbf{Q} = (0, 0, 0.25)$ 。但是中子散射实验与 μSR 的实验则表明高压下的这个区间为

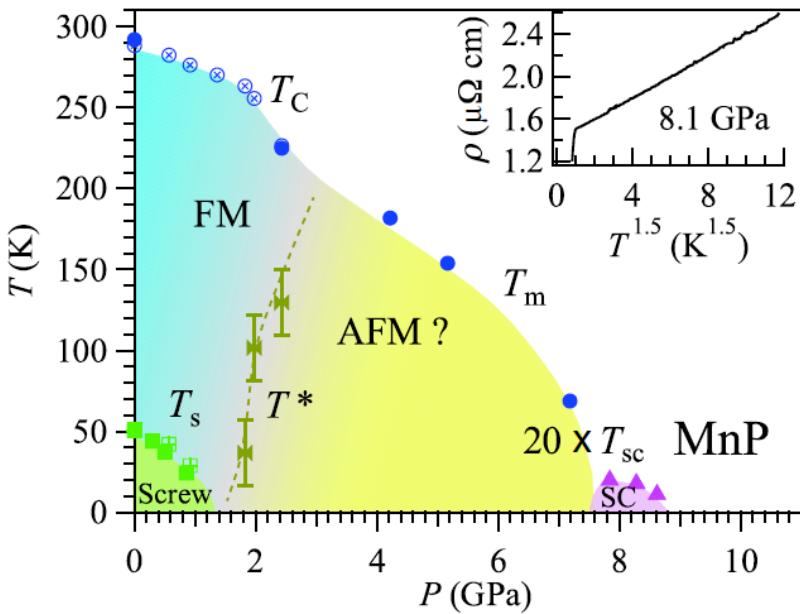


图 3.4 MnP 的 T-P 相图^[30]。在 7 GPa 附近出现了超导相，高压下是一个类反铁磁相，具体的磁性序还不确定。

Figure 3.4 The T-P phase diagram of MnP^[30]. There is a superconductivity phase at 7 GPa and there is an anti-ferromagnetic like phase at high pressure which the detail magnetic order is not confirm.

另外一种螺旋序^[119,120]。中子实验发现 MnP 的螺旋传播矢量由原来的 c 方向改变为了 b 方向，且传播矢量的周期随着压力会不断的变化。中子散射的实验给出的常压与高压下螺旋磁序的排列如图3.5(b) 所示。核磁共振的实验只是表明体系在 2 GPa 时是一个螺旋序，但无法辨别出螺旋序的具体形式^[121]。这样不同的实验本身就存在着争议，为后续理论的研究带来了不确定性。如何从第一性计算得到该体系压力下真正的磁基态以及是否可以从第一性原理的计算当中给出系统的磁相变的分析就变得尤为重要。

对于为什么高压下会产生磁相变的原因也不是很清楚。但是从晶格结构的角度上，虽然体系的空间群在压力下没有发生任何改变，但是晶格参数在压力下确有着不同的改变^[118,122]。如图3.5(a) 所示，他们定义的晶格参数为 ($a > b > c$)。在压力下 a 轴和 c 轴晶格参数只有略微的改变且是非单调的。但是 b 轴随着压力的增大有着大幅下降的行为。说明该体系在压力下晶体有着很强的各向异性。这中晶格变化的各向异性也就为该材料磁性的转变提供了可能的解释。一种最

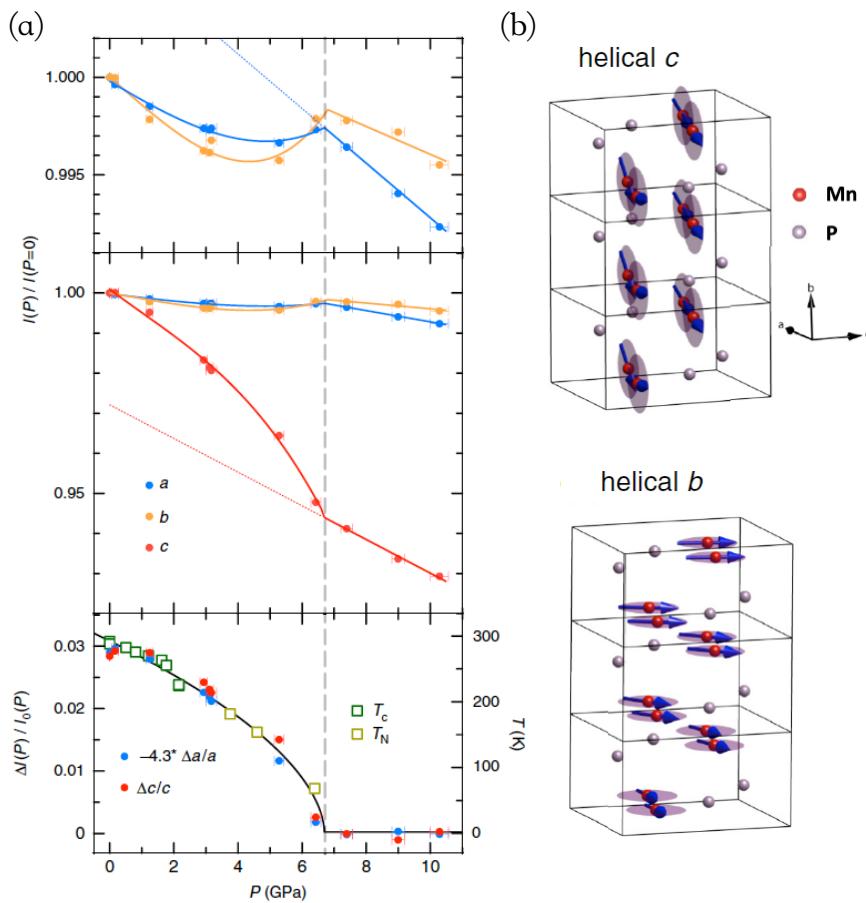


图 3.5 (a)MnP 压力下晶格参数的变化 ($a>b>c$)^[118]。(b) 中子实验中的不同压力下的螺旋序^[119]。

Figure 3.5 (a) The change of crystal parameter under pressure.^[118] (b) The different spiral order under pressure^[119].

直接的想法就是因为晶格参数的特殊变化导致了该材料中的磁相互作用的竞争发生改变，进而导致磁序的进一步变化。这也为我们从第一性原理研究该材料的磁性提供了一个重要的线索。

3.2 非共线磁性

非共线磁性产生的原因有很多，机理也各不相同。最常见的解释一般为体系中存在磁相互作用阻挫。当磁性离子之间为反铁磁相互作用时，且晶格存在阻挫，这时反铁磁相互作用的竞争就会导致非共线磁性序。或者体系中磁性离子之间存在大小相当的铁磁作用与反铁磁作用相互竞争，也可以导致非共线磁性^[123–125]。这在钙钛矿材料、烧绿石结构中可以经常看见^[126]。对于稀土化合物，RKKY 相互作用也被认为是非共线磁序产生的重要原因。因为 RKKY 相互

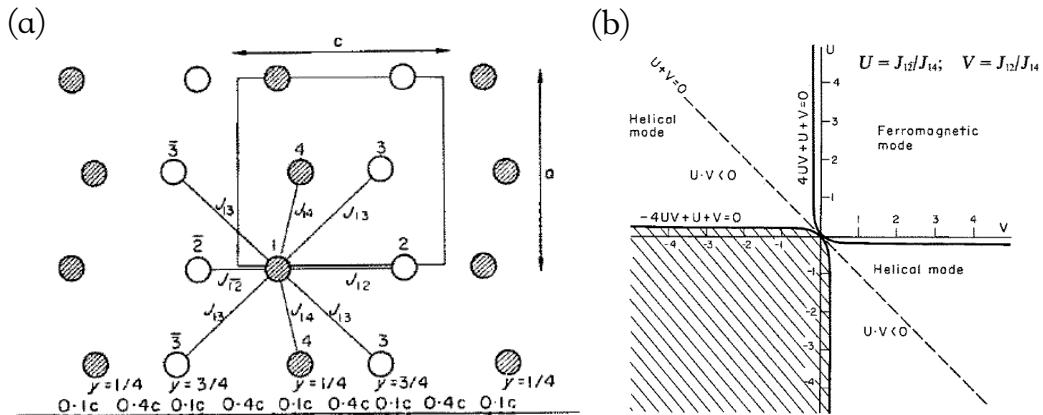


图 3.6 (a) 几种主要磁相互作用的定义。(b) 磁性与磁相互作用相图^[127]。体系中磁基态与体系三个磁相互作用的相对大小有关。

Figure 3.6 (a) The definition of some important magnetic interactions. (b) The phase diagram of magnetic state and magnetic interaction^[127]. The magnetic ground state of this system is determined by the relative magnitude of three magnetic interactions.

作用表现出铁磁或是反铁磁与离子之间的距离有关。当体系中存在多种磁性离子时，就会产生不同种类的磁相互作用。对于巡游磁性，一种观点认为，当费米面附近同时存在自旋向上和向下的能带时，且它们对应的费米面之间存在很强的 nesting，这种磁涨落也会导致非共线磁性的形成。

3.2.1 理论模型

对于 MnP 具体的晶体结构，Bertaut 和 Kallel 等人通过以一个 Mn 原子为中心，考虑 4 个各向同性的磁相互作用，利用矩阵法得到有关磁相互作用大小与磁基态的相图^[103,127]。通过磁相图可以看到，这种体系的磁基态的确定仅仅与其中三个磁相互作用的比值有关。在矩阵法中，可以构造一个厄米的矩阵 $\zeta(q)$ ，

$$\zeta_{ij}(q) = \sum J_{ij} \exp [i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{io} - \mathbf{r}_j)], \quad (3.1)$$

其中 \mathbf{r}_{io} 是一个固定的参考点，求和对所有的相同布拉维各自求和。通过求解其本征值方程：

$$[\zeta(\mathbf{q}) - \lambda] \mathbf{T} = 0. \quad (3.2)$$

就可以得到该构型的能量以及对应构型的本征矢。通过比较本征矢的能量大小，就可以知道体系对应的磁基态磁构型排列。

3.2.2 计算方法

在螺旋序的计算当中，波函数除了在实空间满足平移不变性之外，在自旋空间由于也具有周期性，所以自旋部分也应该满足相应的平移不变形。在这样的情况下，可以得到：

$$H(r + R^n) = U(q \cdot R^n) H(r) U^\dagger(q \cdot R^n), \quad (3.3)$$

最简单的情况是将自旋转动轴定位 z 轴，这样：

$$U(q \cdot R^n) = \begin{pmatrix} e^{-iq \cdot R^n} & 0 \\ 0 & e^{iq \cdot R^n} \end{pmatrix}, \quad (3.4)$$

这样平移算符 T_n 满足于哈密顿量的对易性，

$$\begin{aligned} T_n H(r) \psi(r) &= U(-q \cdot R^n) H(r + R^n) \psi(r + R^n) \\ &= U(-q \cdot R^n) H(r + R^n) U^\dagger(-q \cdot R^n) U(-q \cdot R^n) \psi(r + R^n) \\ &= H(r) U(-q \cdot R^n) \psi(r + R^n) \\ &= H(r) T_n \psi(r). \end{aligned} \quad (3.5)$$

此外， T_n 算符构成阿贝尔群：

$$T_n T_m = T_m T_n = T_{n+m}, \quad (3.6)$$

这样 T_n 就具有一维表示，

$$T_n \psi_k(r) = U(-q \cdot R^n) \psi_k(r + R^n) = e^{ik \cdot R^n} \psi_k(r). \quad (3.7)$$

因此，就可以将螺旋序下的波函数写成如下的形式：

$$\psi_k(r) = e^{ik \cot r} \begin{pmatrix} e^{\frac{-iq \cdot r}{2}} u_k^\uparrow(r) \\ e^{\frac{iq \cdot r}{2}} u_k^\downarrow(r) \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

其中 $u_k^\sigma(r)$ 为波函数的周期部分。这螺旋序的计算当中，就不用建构超晶格去设置磁构型，只要采用这里“广义布洛赫定理”下的波函数形式保证空间与自旋部分的周期性即可。

3.3 MnP 相关计算结果

从之前的实验可以看出，MnP 材料的主要困惑还是在它压力下磁性的确定问题以及是否可以找到 MnP 压力下磁相变的原因。另一个方面是从它的电子结

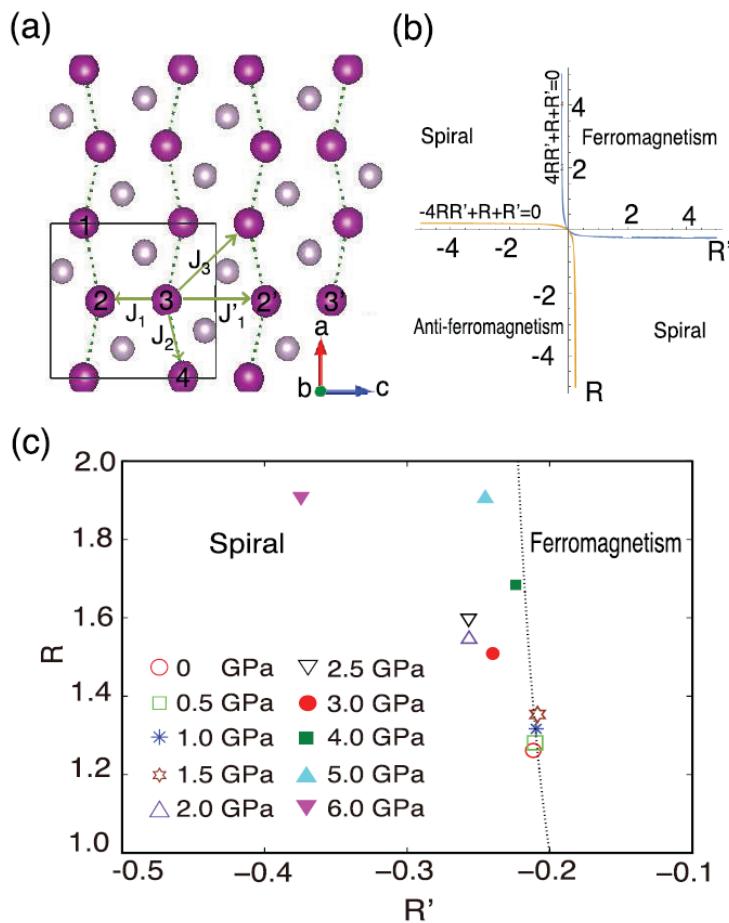


图 3.7 (a) 磁相互作用 J 的示意图。 (b) 理论计算中的 R - R' 相图。 (c) 计算结果在 R - R' 相图上的展示。随着压力增大，计算得到螺旋序到铁磁再到螺旋序的相变。

Figure 3.7 (a) Illustration of some important exchange interactions. (b) The theoretical R - R' phase diagram. (c) Our results in the R - R' phase diagram. With increasing pressure, we can get spiral-ferr-spiral magnetic phase transition in our calculations.

构方面分析看看是否能找到超导配对的相关证据。当时对于 MnP 材料的第一性原理计算的不系统，特别是还没有高压下的第一性原理计算。下面本节将给出我们的一系列结果。

3.3.1 MnP 磁性计算结果

首先本论文进行了常规的共线计算。通过设置不同的磁构型，利用海森堡方程：

$$H = - \sum_{i,j} J_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (3.9)$$

求解出不用的磁相互作用。将得到不同压力下的磁相互作用代入到通过矩阵法求得的相图当中，就可以确定不同压力下的磁构型。

通过计算的相图可以看到，如图3.7(c)所示。在低压下得到了螺旋磁序基态。在 1-1.5 GPa 时，体系恰好落在了铁磁相中，且非常靠近铁磁与螺旋序的相边界。由于该点在相图位置中非常靠近螺旋序与铁磁序的相边界。因此正好对应压力的实验只能看到很窄的铁磁区间。并且 μ SR 的实验也给出该体系在压力下存在螺旋序与铁磁相的共存^[120]。在 2 GPa 之后，螺旋序的能量又变为最低。因此体系又进入了一个新的螺旋态相。在更大的压力下，第一性原理计算给出 Mn 的磁矩迅速下降，在 6 GPa 附近磁矩基本降为零，体系进入顺磁基态。从共线的第一性原理计算结果来看，理论的计算相图与实验吻合的非常好。说明磁相互作用的改变确实很可能是体系发生磁相变的真正原因。

既然认为磁相变与磁相互作用有关，下面就详细研究磁相互作用在压力下的系统变化。我们将不同磁相互作用随压力变化的情况展示如下：

表 3.1 磁相互作用随压力变化表。

Table 3.1 The table of magnetic interactions vary with pressure.

P (GPa)	Order	J_1 (meV)	J'_1 (meV)	J_2 (meV)
0.0	Spiral	83.664	-14.022	66.311
0.5	Spiral	84.855	-13.929	66.249
1.0	FM	86.620	-13.783	65.790
1.5	FM	88.290	-13.606	65.245
2.0	Spiral	92.099	-15.269	59.515
2.5	Spiral	94.045	-15.128	58.899
3.0	Spiral	96.250	-15.306	63.791
4.0	Spiral	102.568	-13.628	60.899
5.0	Spiral	109.868	-14.139	57.675
6.0	Spiral	85.068	-16.684	44.559

可以看到， J_1 和 J_2 都是铁磁型的相互作用，只有 J'_1 为反铁磁型的相互作用。在该材料中，我们首次提出磁相互作用与材料中对应的 Mn-P-Mn 的键角有关，并且满足 Goodenough-Kanamori 规则^[128,129]。铁磁型的 J_1 和 J_2 相互作用在

压力下对应的 Mn-P-Mn 键角范围分别为 73.4° - 74.0° 和 69.6° - 70.8° ，均小于 90 度。而反铁磁相互作用 J'_1 对应的键角范围为 111.6° - 112.9° ，都大于 90° 。这种铁磁型的双交换相互作用于反铁型的超交换作用由 P 原子的 p 轨道进行调制。我们将磁相互作用强度随压力变化的情况与计算的磁性相图对应起来看，可以发现磁相互作用 J'_1 对相变的形成可能起到敏感的调制作用。这也是合理的，因为该体系中 J'_1 是唯一的反铁磁作用，螺旋序的产生只能通过它的竞争出现。并且铁磁相的出现是在反铁磁 J'_1 强度最小的时候。

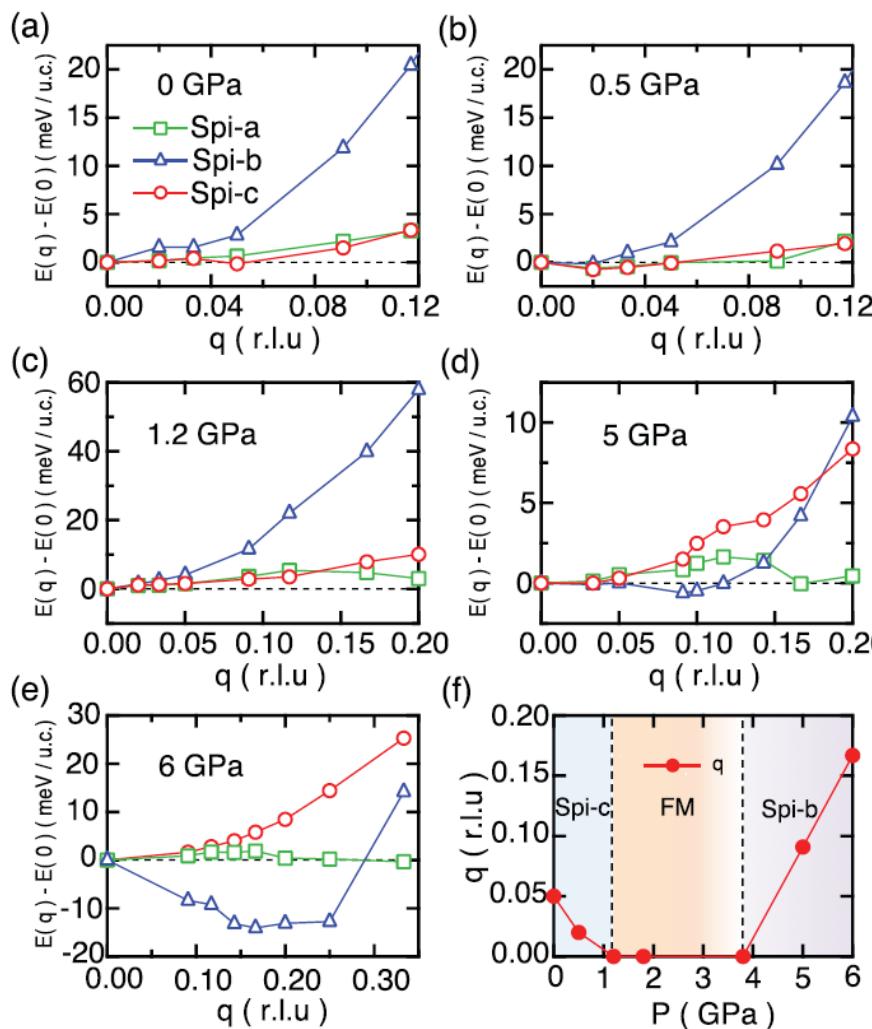


图 3.8 (a)-(e) 在不同压力下，不同方向螺旋序能量与铁磁能量之差随 q 的变化。(f) 计算得到的基态 q 随压力的变化。

Figure 3.8 (a)-(e) The energy differences between three spiral states and the ferromagnetic state as a function of propagation vector q . (f) The calculted pressure-dependent q for the ground state.

虽然共线的磁性计算可以得到与实验一致的相变，但它还是无法给出螺旋序的具体排列情况以及对应的 \mathbf{Q} 矢量。因此，在共线计算的基础上还进一步地进行了非共线第一性原理的计算。从非共线计算的结果可以看出，如图3.8(a) 所示，在低压区，我们得到了 c 方向的螺旋序 Spi-c。从计算可以看到，Mn1 和 Mn2 之间自旋的螺旋转动角度为 21° ，Mn2 和 Mn3 的自旋转动为 2° 。这与中子的实验相符合。说明了在非共线的计算中，理论计算的结果是可靠的。并且进一步可以看到，在压力下螺旋序的 \mathbf{Q} 矢量随压力的进一步上升而减小。当压力达到 1 GPa 附近时如图3.8(c)，铁磁序成为了体系的基态，此时可以认为 $\mathbf{Q} = (0, 0, 0)$ 。当压力进一步上升，新的螺旋序基态重新出现，如图3.8(d) 和 (e)。并且高压下的螺旋序的传播矢量变成了 b 方向传播的 \mathbf{Q} 矢量。这与中子以及 μ SR 的实验一致。且随着压力的进一步上升， \mathbf{Q} 矢量的值不断增大。这种趋势也与中子散射的实验一致。

通过系统的分析计算，我们就从理论计算的角度第一次给出了高压下的磁有序基态，并确认为 Spi-b 基态。且在计算中，传播 \mathbf{Q} 矢量连续变化，与磁相互作用随压力的连续变化一致。并且我们明确提出了磁相互作用的转变与磁相变之间的关系。而磁相互作用的确定又是与晶格结构密切联系的，特别是表现在晶格长度随压力的变化当中。

3.3.2 MnP 电子结构计算

作为对比，又分别计算了人为设定的螺旋序与铁磁序的能带结构并作为对比来分析磁性对能带结构的影响。如图3.9(a) 所示，从常压的能带上看，铁磁序时自旋向上与自旋向下的两条能带分别穿过费米面，且在 Y-S 路径附近相交。它们的交点正好在费米能级附近。但是在螺旋磁序下，图3.9(b) 给出螺旋序下的能带，可以看到由于磁性散射或者其它的原因，原本在 Y-S 路径上交叉的能带在费米面附近打开了一个很小能隙。从铁磁能带和螺旋序能带对比上看，两者并没有很大的差别。唯一的区别只是因为在螺旋序中，由于磁性耦合的原因，自旋向上与自旋向下的分量耦合在了一起。这种耦合的效果与 SOC 对自旋分量的耦合有点类似。在 SOC 的作用下，也可以看到 SOC 会将原本自旋上下分量交叉的能带劈裂开，从而产生很多的拓扑现象。压力下的能带的特征变化依然存在，且能带本身就没有巨大的变化。

螺旋序下这种能隙的打开可能与非共线的不稳定性有着密切的联系^[130]。由

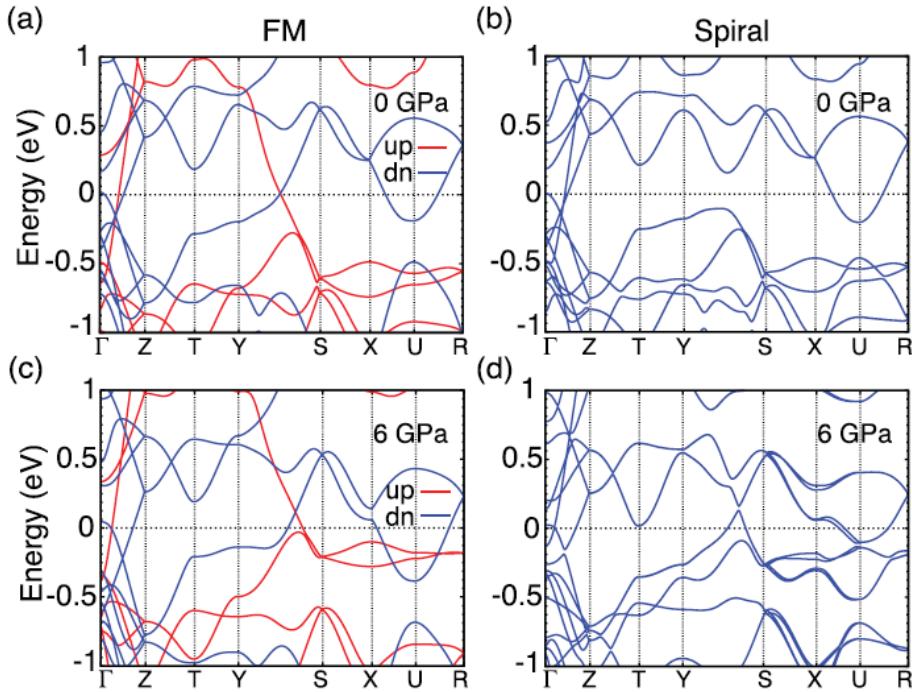


图3.9 (a)-(b) 常压下铁磁与 Spi-c 的能带。(c)-(d) 6 GPa 高压下铁磁与 Spi-b 的能带。

Figure 3.9 (a)-(b) The band structures for ferromagnetic and Spi-c state at 0 PGa. (c)-(d)The band structures for ferromagnetic and Spi-b state at 6 PGa.

于 Y-S 路径上费米面附近能带电子的权重为 $Mn-d_{y^2}$ 特征，可以从3.11(b)看出。所以可以认为 $Mn-d_{y^2}$ 与螺旋磁序的不稳定性有关。对于小 q 的情形，杂化能隙的大小与两个自旋分量之间的关系如下：

$$\Delta = \sqrt{(\bar{\mathbf{v}}_k \cdot \mathbf{Q})^2 + 4V^2}, \quad (3.10)$$

其中 $\bar{\mathbf{v}}_k$ 为两个自旋分量的电子群速度， V 是两个自旋分量之间的耦合强度。结合费米面的计算，Y-S 路径上的费米面为一个准一维的费米面，如图3.10所示。在 Y-S 路径上，对于 Spi-c，我们有 $\bar{\mathbf{v}}_k \cdot \mathbf{Q} \approx 0$ 。这时杂化能隙的大小由 $2V$ 决定。因此，可以估算出杂化强度的大小约为 $V \sim 0.14$ eV。通过计算发现，杂化强度的大小与磁相互作用的大小量级相当。在高压下 6 GPa 的 Spi-b 能带从3.9(c) 和 (d) 可以看出，它们仅打开了一个更小的能隙，且能隙交点在费米面之上，并且 Z-T-Y 路径上。我们对比铁磁和 Spi-b 的能带可以看到，Spi-b 的能带在此路径上有一个整体的移动。这个移动的效应与杂化效应有关，因为能带移动了约 0.2 eV 与杂化强度 V 的大小相当。

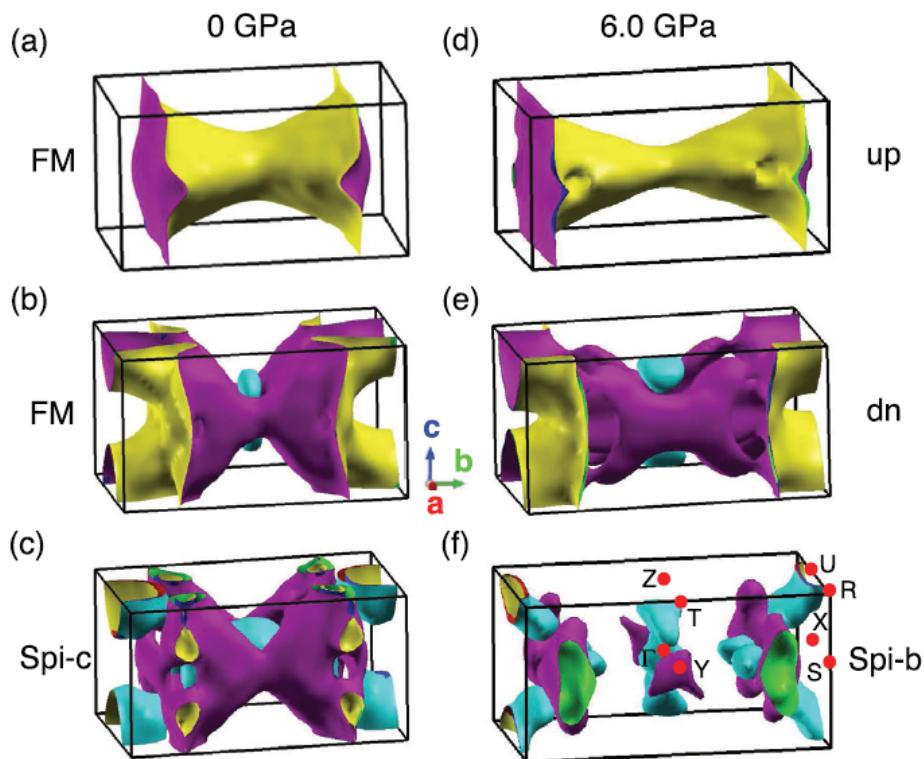


图 3.10 (a)-(b) 常压下不同自旋的铁磁费米面。 (c) 常压下 Spi-c 的费米面。 (d)-(e) 6 GPa 下不同自旋的铁磁费米面。 (f) 6 GPa 下 Spi-b 的费米面。

Figure 3.10 (a)-(b) The two spin component of ferromagnetic Fermi surfaces at 0 GPa. **(c)** The Spi-c Fermi surfaces at 0 GPa. **(d)-(e)** The two spin component of ferromagnetic Fermi surfaces at 6 GPa. **(f)** The Spi-b Fermi surfaces at 0 GPa.

图3.10给出了计算中不同磁性在不同压力下的费米面。通过分析费米面，发现了一个有趣的现象。该体系的费米面表现出了两种不同的特征。其中一种是片状的费米面，该费米面与y方向垂直。另一种为类柱状的的费米面。通过费米面的拓扑形状可以看出，该体系存在准一维的电子特征以及各向异性很强的准三维的电子特征。并且值得注意的是，在螺旋磁序下，准一维的费米面由于能隙的打开基本消失。通过轨道特征的分析我们可以看到，准一维费米面的电子主要是 d_{y^2} 的轨道特征。说明在y方向上存在电子的导电通道。确实在MnP材料中，总体上它是一个体材料，但是我们从y方向看去，如图3.11(a)所示那样，Mn原子确实可以构成一个链状结构，该链状结构构成该材料的一个导电通道。

在磁性计算中，得到Mn原子的磁矩常压下为 $1.4 \mu_B$ 。这样我们推测Mn的自

旋结构可能为 $d4\uparrow2\downarrow$, 意味着 MnP 中的价态情况可能是 $Mn^{1+}P^{1-}$ 。可能并不是之前的解释为 $Mn^{3+}P^{3-}$ ^[131]。理论计算的结果与 X-ray 光电谱的结果非常吻合^[132]。在这种情况下, P 原子应该被视为一个 zigzag 型的 P-P 团簇链。由于很强的 P-P 相互作用, 该团簇的最小单元为 $[P_2]^{2-}$, 而不是之前预测的独立的 P^{3+} 离子。从能带上看到, P-P 的反键态与 Mn-Mn 的成键态之间沿着 b 方向有着很强的杂化。这样就从轨道成键的化学分析得到了一维费米面的起源。

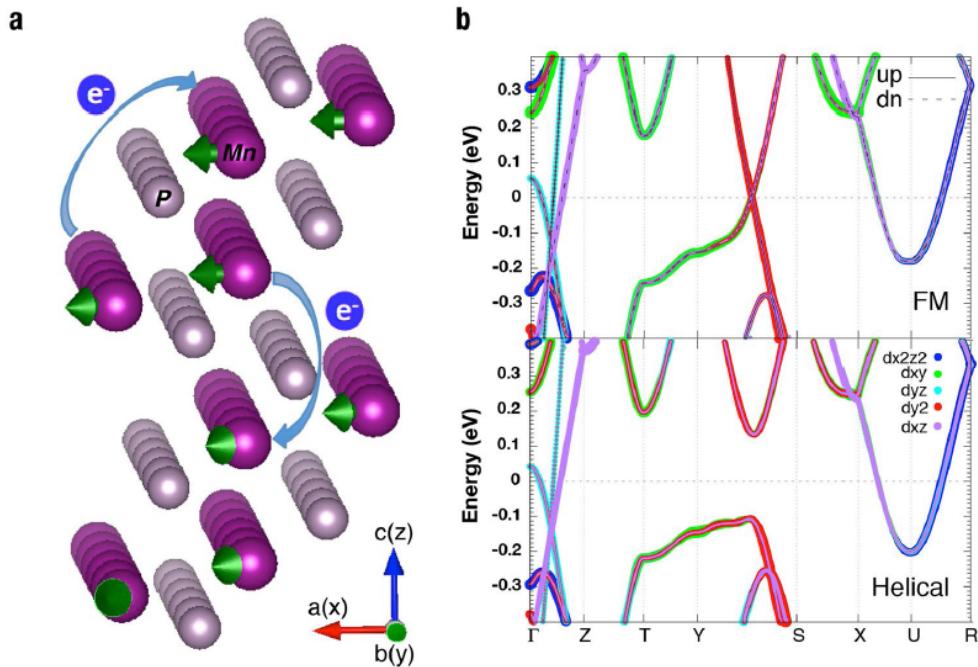


图 3.11 (a) 从晶格结构上看 MnP 常压下的链状结构。(b) MnP 能带的轨道特征。

Figure 3.11 (a) The Mn chain at ambient pressure from crystal structure. (b) The orbital character of band structure in MnP.

3.3.3 结合 MnP 光电导测量分析

为了更好的理解该材料的电子结构, Zheng 课题组在该材料中也做了光电导的测量。通过对比高温铁磁相与低温螺旋相的数据, 实验采用多分量的 Drude 和 Lorentz 公式拟合光电导:

$$\sigma(\omega) = \sum_i \frac{\omega_{p,i}^2}{4\pi} \frac{\gamma_i}{\omega^2 + \gamma_i^2} + \sum_j \frac{\Omega_j^2}{4\pi} \frac{\omega^2 \Gamma_j}{(\omega^2 - \omega_{0,j}^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2}, \quad (3.11)$$

其中第一项为 Drude 的贡献, 一般由巡游的载流子贡献, $\omega_{p,i}$ 为等离子振荡频率, γ_i 为电子的散射率。第二项为 Lorentz 项, 表示带间电子的跃迁, $\omega_{0,j}$ 表示直接带隙, Γ_j 为衰减因子。

Zheng 等人的测量中发现光电导在垂直 b 以及平行 b 的方向表现出非常不同的随温度变化行为。随着温度的降低，只有平行于 b 方向的光电导测量展示了能隙的形成。通过光电导的拟合可以发现，在低频率区间，铁磁相时需要两个 Drude 型的峰去拟合。但是到低温螺旋磁序时，其中的一个 Drude 分量需要变为一个 Lorentz 型的分量。这就说明随着温度从高到低变化时，在体系发生铁磁到螺旋序的磁转变的同时，有一部分载流子消失了，一个新的带间跃迁产生。这就通过光电导的实验首次发现了该体系中存在两种不同寿命的载流子。

既然存在两种不同寿命的载流子，就需要问它们在体系中分别对体系的性质有什么影响。因此，Zheng 等人进一步分析了载流子的寿命。在铁磁相时，体系存在两种不同寿命的载流子，一种载流子的是寿命较长，而另一种载流子的寿命较短。长寿命载流子的寿命从高温 300 K 时的 $3.5 \times 10^{-14} s$ 增加到 10 K 时的 $2.2 \times 10^{-11} s$ 。而短寿命的载流子寿命几乎随温度没有什么变换，基本在 $9 \times 10^{-15} s$ 的量级。这种短寿命的载流子与准一维的体系如 TaS_3 和 NbSe_3 类似^[133]。从他们的拟合公式结果可以看出，长载流子寿命的变化与体系的直流电导随温度的变化非常吻合。从这一点上看，说明体系的输运性质与长寿命的载流子息息相关。且在螺旋磁序下发现短寿命的载流子消失，并且被 gap 掉的 Drude 峰的振荡频率 $\omega_{p,2}^2$ 与新产生的洛伦兹峰的频率 Ω_0^2 一致。说明它们确实来源于同一种电子。这就说明能隙的打开很可能与短寿命的载流子密切相关。通过实验结果的分析，在该材料中认为长寿命的载流子与体系的输运性质相关，而短寿命的载流子与体系的磁涨落有关。因此两种不同寿命的载流子的变化很可能与超导的配对对称性有关。

以上光电导的测量分析结果和我们第一性原理计算的能带结果十分吻合。首先我们的能带计算表明在螺旋序下 Y-S 路径上一部分能隙的打开。这很好对应磁相变下新的洛伦兹型激发的出现。此外，我们的费米面在 Y-S 路径上表现为准一维的特征，与光电导短寿命的载流子寿命的行为吻合。在螺旋序下，我们短寿命电子构成的准一维平的费米面消失，只在第一布里渊区的边缘留下一些很小的剩余电子口袋，对应短寿命载流子的消失。而准三维的费米面依然存在，这就对应体系的输运性质随磁性转变的变化不明显。最后，我们就得到费米面附近由的 $\text{Mn}-d_{y^2}$ 特征构成的准一维费米面贡献体系的磁性性质，与超导配对的磁涨落的形成有关。而准三维的各向异性的费米面贡献体系的输运性质。这种长短寿命

载流子的行为非常类似于重费米子中的两流体理论，为下一步继续研究该体系的超导提供了思路。特别是短寿命载流子与磁性相的转变有关，说明可能在相变点附近，短寿命的载流子存在非常大的不稳定性，为超导的配对提供了可能的胶水。

3.4 本章小结

在本章中，作者研究了非常规超导体 MnP 的磁性与电子结构。从第一性原理计算的角度分析了磁性随压力变化的原因，认为是不同磁相互作用的竞争。而压力下磁相互的改变与体系的结构密切相关，主要表现为晶格参数 b 随压力剧烈的变化，而这种变化是非常敏感的。另外确定了高压下的螺旋磁序是沿着 b 方向的螺旋序与最近的 NPD 与 μ SR 实验定量一致。此外分析了该材料的电子结构并将其与实验的光电导测量结合起来，认为该体系存在两种寿命的载流子，长寿命的载流子贡献体系的输运性质并与各向异性的类三维费米面对应。而短寿命的载流子与磁相关有关，与体系片状一维费米面相关。这也与体系的 Mn 的链状结构有关。最后作者认为长短寿命载流子的变化可能与该材料超导配对的机制有关，需要进一步的研究。

第4章 重费米子材料 UTe₂ 超导电性研究

本章将用 DFT+DMFT 方法研究重费米子超导材料 UTe₂。UTe₂ 含有 5f 电子的稀土元素 U，且低温下表现出重电子性质，因此是一个典型的强关联材料。作者通过该方法的研究发现该体系是一个磁耦合的且存在磁相互作用阻挫的梯子 (ladder) 结构。而且在该体系中存在准二维的费米面。在此基础上，通过 UTe₂ 点群的对称性分析，分析了该体系的能隙结构与拓扑性质。认为该体系是一个点节点的 unitary 的自旋三重态非常规重费米子超导体。

4.1 研究背景

4.1.1 早期研究

UTe₂ 在上个世纪 60 年代就开始被合成研究^[134]。早期的研究主要集中在正常态的结构以及输运性质方面。最开始由于是多晶样品，且晶体的体系不纯，里面存在 Te 缺陷。因此早期 Haneveld 等人测量的结构为四方相，因此并不是真正后来研究的结构^[134]。后来，Ellert 等人认为这是一个正交结构，但是他们定下来的空间群可能为 *Pnnn*。直到后来 1970 年时，X 射线衍射实验才明确 UTe₂ 是一个体心正交的结构，且空间群为 *Immm*^[135,136]。2006 年，日本科学家 Ikeda 等人合成较好品质的单晶，并对此体系做了较为详细的磁性质的测量^[137]。

UTe₂ 是一个很强的各向异性的材料，这与它的结构也是密切相关。UTe₂ 的晶格边上为 $a = 4.16 \text{ \AA}$, $b = 6.12 \text{ \AA}$ 以及 $c = 13.96 \text{ \AA}$ 。如图4.1所示，每一个 U 原子都被六个 Te 原子包围，形成所谓的“trigonal prism”的结构。直到现在人们对材料结构的分析并不深入，只是简单的进行了分析。他们经常将该体系描述为 U 原子沿着 a 方向形成链状结构。另外，其中的一个 Te 原子 Te₁ 沿着 b 方向也形成无限长的链^[135,137]。

从磁化率的结果来看，如图4.2(a) 所示，a 方向的磁化率在温度降低时迅速上升，称为易磁化方向。这是可能因为 a 方向的晶格长度最短，体系沿着该方向容易被磁化。相反的，b 和 c 方向的磁化率则没有表现出快速的明显上升，但随着温度降低也出现了磁化率曲线的上身。此外在低温区 40K 附近，只有 b 方向的磁化率出现极大值点。这与典型的重费米子现象 T^* 之下，重电子液体开始形成，

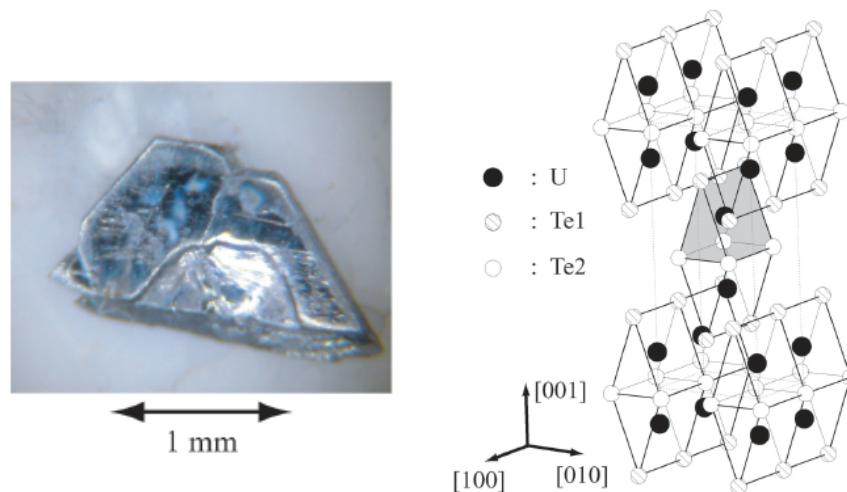


图 4.1 UTe_2 的样品与晶体结构^[137]。 UTe_2 是一个正交结构，且 $a < b < c$ 。

Figure 4.1 The sample and crystal structure of UTe_2 ^[137]. UTe_2 is orthorhombic structure with $a < b < c$.

磁化率出现极大值一致。说明该体系在低温下可能是重费米子材料。这种磁化率的极大值点在所测量的温度区间只出现在 b 轴，说明该体系可能存在各向异性的杂化。这种各项异性的杂化在之前的 Ce 基材料中也有着相关的研究^[138,139]。最为奇怪的是该材料的 Weiss 温度 θ_P ，在三个方向的测量上均匀负值，如表4.1所示。说明该体系中存在某种反铁磁型的磁相互作用。有关重电子的描述另一方面从电阻上看也是最为直接的^[140]。在整个温度区间， UTe_2 表现出类似半金属的行为。在 47 K 左右，电阻出现了极大值的行为。高温区间电阻的上升对应近藤散射，而低温区间电阻的下降对应相干重电子液体的形成。因此，从早期的研究可以看出，该体系是一个有很强的各向异性的重电子体系。

表 4.1 UTe_2 有效磁矩与 Weiss 温度实验测量^[137]。

Table 4.1 The effect moment and Weiss temperature of UTe_2 from experiment^[137].

	H//[100]	H//[010]	H//[01]
$\mu_{eff}(\mu\text{B})$	3.46	3.66	3.27
$\theta_P(K)$	-78.0	-107.4	-126.3

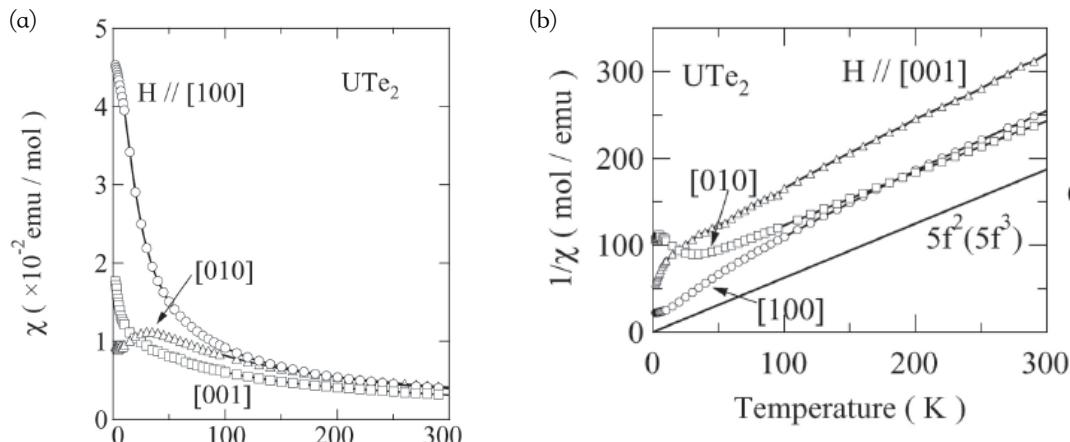


图 4.2 (a) UTe_2 磁化率的温度依赖。(b) 磁化率倒数随温度变化关系^[137]。

Figure 4.2 (a) The temperature dependence of magnetic susceptibility of UTe_2 . (b) The reciprocal susceptibility with temperature of UTe_2 ^[137].

4.1.2 超导电性的发现

2019 年，Ran、Aoki 等人进行了该材料的低温测量^[141,142]。他们发现，在温度达到 1.6 K 左右，该体系出现了零电阻现象，如图4.3(b) 所示。这是人们首次在该体系中发现了超导电性。从图4.3(a) 可以看出，与之前 UGe_2 、 URhGe 和 UCoGe 等不同的是，即便到了很低的温度该体系也一直不存在磁性^[143–146]。这就说明，该体系是一个顺磁基态超导体。之后分析认为该体系存在铁磁涨落，因此认为 UTe_2 是处在铁磁超导系列材料的边界上。并且如图4.3(c) 所示，该体系在低温下有着非常大的上临界场 H_{c2} 。可以看到，沿着 b 方向的 H_{c2} 可以达到 40 T 以上。这就已经超出了泡利极限以及轨道极限。与 UGe_2 、 URhGe 和 UCoGe 的行为类似，说明该体系是一个自旋三重态配对的超导体^[147–149]。NMR 实验在超导态下奈特位移没有明显的变化就说明了这点，如图4.3(d) 所示。人们研究发现的自旋三重态配对的超导体并不常见。而且在这种三重态的配对下可能存在一些拓扑的激发，因此也是凝聚态物理领域研究的热门问题^[150,151]。这也就让 UTe_2 成为继 UGe_2 、 URhGe 和 UCoGe 之后的又一个自旋三重态配对超导体。

由于 UTe_2 本身并没有磁性，因此不存在直接的由磁有序形成导致的时间反演对称性破缺。 UTe_2 的磁化率在低温 10 K 时，a 方向的磁化率既不满足传统的顺磁体系也不满足铁磁体系。通过对磁化率的拟合发现 UTe_2 的磁化率很好的符合 Belitz-Kirkpatrick-Vojta (BKV) 公式。BKV 公式一般用于金属的铁磁量子临界

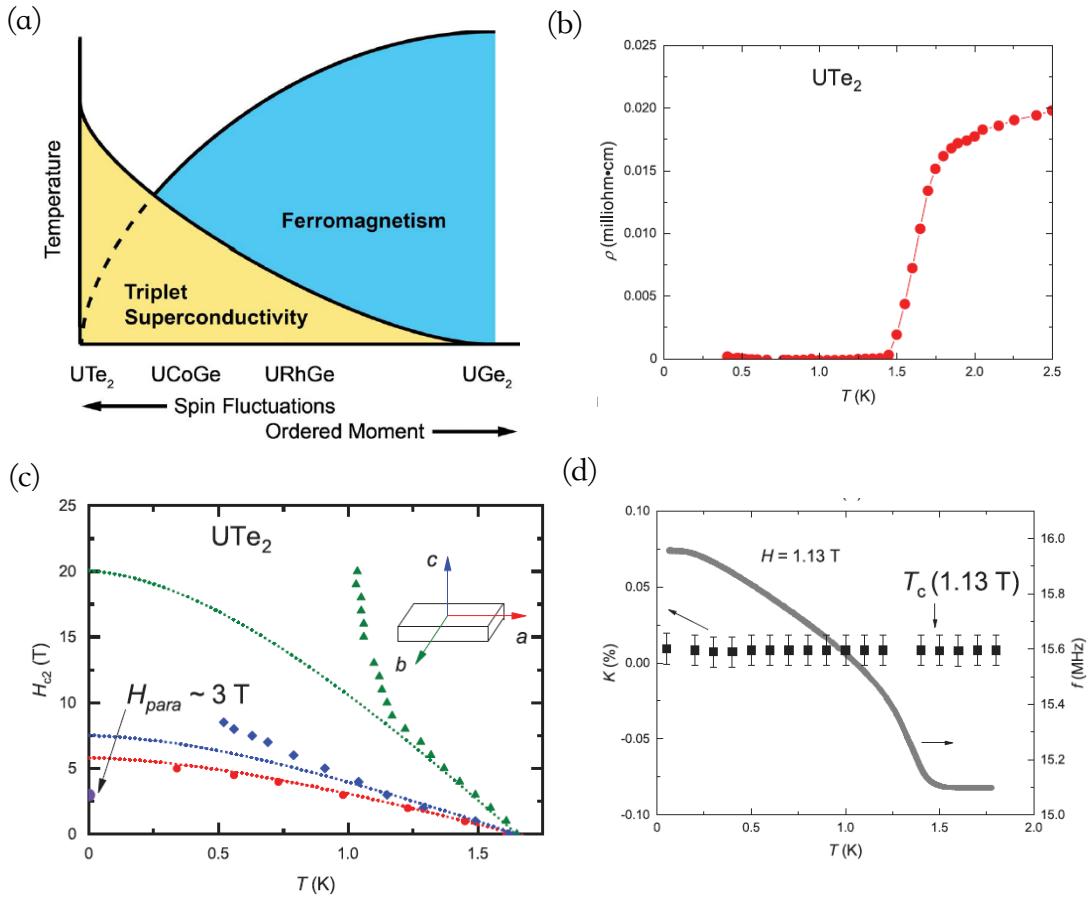


图 4.3 (a) UTe₂ 的超导相图。 (b) 电阻随温度的变化。 (c) 上临界场随温度变化。 (d) 在超导相下的 NMR 实验^[141]。

Figure 4.3 (a) The superconductor phase diagram of UTe₂. (b) The resistivity at low temperatures. (c) The H_{c2} value as function T . (d) The Knight shift below T_c ^[141].

区，说明这 UTe₂ 是一个量子铁磁体。BKV 公式意味着 UTe₂ 存在很强的磁涨落，但是 BKV 公式主要还是用在无序金属体系，对于 UTe₂ 可能并不完全适用。所以有关它的超导配对对称性还是一件不清楚的事情。在 Ran 的实验中，他们测量的比热在超导温度附近满足 $n \sim 3.2$ 的幂率，表示该体系是一个点节点的体系。且比热系数在超导态之下还保留了一半的值，意味着该体系在超导态之后，大概只有一半的电子被 gap 掉。并且比热系数随不同的样品变化很小，可能是体系本身的特性。因此结合该体系的自旋三重态配对以及存在一半未配对电子的情况，它就很可能是 non-unitary 超导配对。在这种情况下，三重态的不同分量就可以有不同的超导能隙。但是他们也指出对于顺磁正交结构的强自旋轨道耦合超导系统 UTe₂ 而言，non-unitary 超导配对解释并不自然。

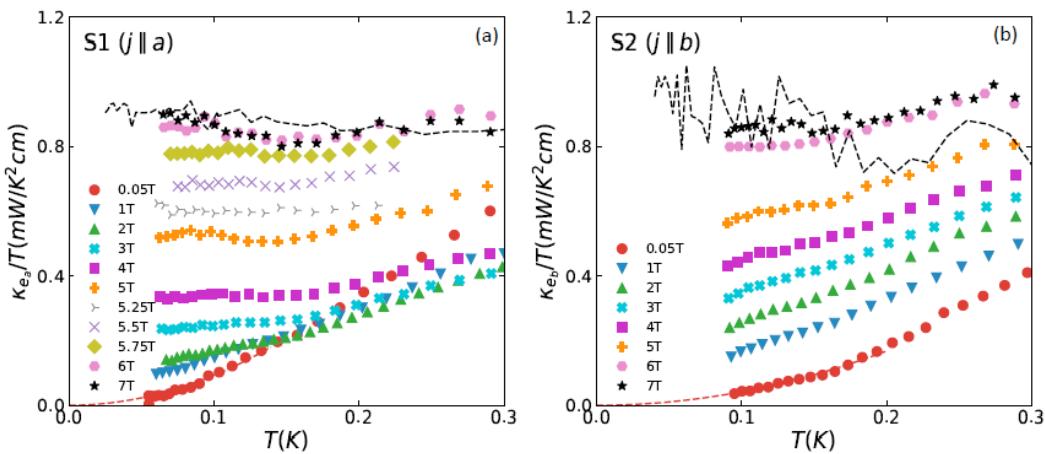


图 4.4 UTe_2 在低温下的电子热导，可以看到低温下载流子浓度趋于零。^[153]

Figure 4.4 Low temperature electronic thermal conductivity of UTe_2 and we can see the carrier density tend to zero at low temperature^[153].

后来又有很多的实验涌现出来，尽管 BKV 公式使用是否合适，但是 μSR 的实验证了该体系在超导附近存在弱的铁磁涨落^[152]。并且在超导区间存在弱的铁磁涨落与超导态的共存。Metz 等人后来做了比热、热导以及伦敦穿透深度的实验^[153]。在他们的实验中，发现比热与热导的 T^3 以及穿透深的 T^2 行为。这些幂率表示体系更像是一个点节点结构的能隙函数。不过在 Metz 的实验中，他们发现比热系数在更低的温度，如 300 mK 下出现上翘。这种在低温下的上翘可能与体系的所受到的量子临界效应有关。在他们热导的实验中，如图4.4所示，与之前超导态之下比热系数减小为正常态的一半不同的情况非常不同。低温热导的实验表示在温度趋于零的时候，载流子的数目也趋于零。这样热导的实验就与比热的实验相矛盾。他们认为在低温时，可能存在某种强烈的电子散射机制。通过输运性质的测量，他们得出该体系应该为点节点结构的结论。通过伦敦穿透深度的测量并与体系的 D_{2h} 群对应，该节点只能存在 ab 平面内。

最后，还需要指出 UTe_2 在磁场下也出现了非常有趣的行为^[154]。一般而言，外加磁场是会破坏超导配对的。因此当磁场大于上临界场时，超导彻底消失。但是也有一些体系在更高的磁场下会进入新的超导态。如图4.5所示，磁场的作用将会影响费米面的劈裂以及能级的移动。由于费米面的不稳定性等其他原因，出现了新的超导相。从该实验可以看出，在 UTe_2 中出现了两个新的超导相。其中

的一个高场下的超导相 SC_{FP} 完全落在了高场的自旋极化相中。对于自旋三重态的奇宇称，且自旋极化相破缺了时间反演对称性。因此在 SC_{FP} 相中，很可能可能存在自旋三重态的拓扑超导。这与零场下的拓扑研究有着区别。因为在零场下，体系处在顺磁态。最为重要的区别就是体系没有直接的内部自旋极化磁场导致的时间反演对称性破缺。但是高场的超导相本身就已经落在了自旋极化相中，时间反演对称性自然被破缺，出现拓扑相的概率就要大很多。

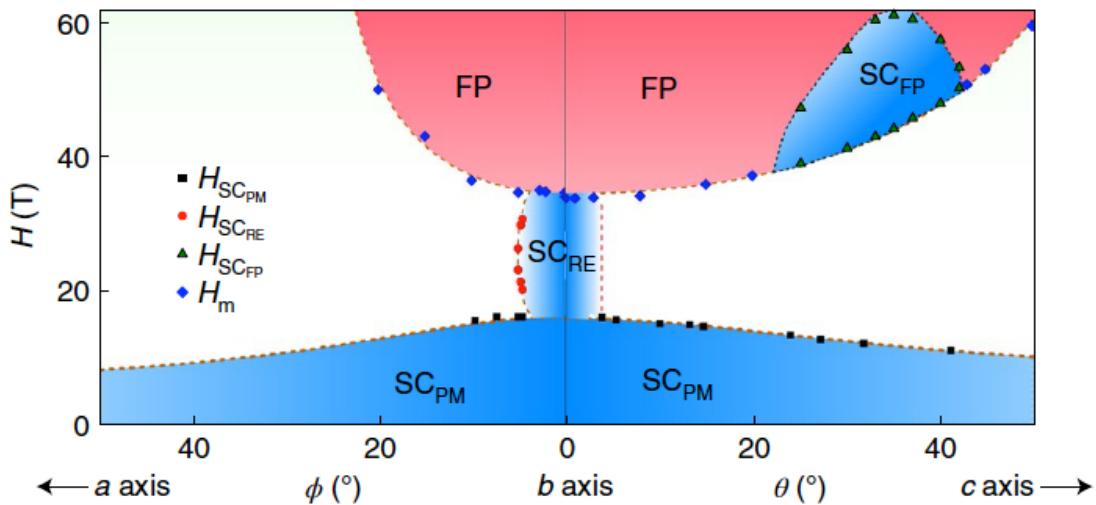


图 4.5 磁场诱导的 UTe_2 超导以及极化态相图^[154]。

Figure 4.5 Magnetic field-induced superconducting and polarized phase of UTe_2 ^[154].

4.2 计算结果

相比于大量的实验测量，关于 UTe_2 的理论计算目前却很少。现在存在一些有关 UTe_2 的第一性原理计算，但是他们没有正确的考虑关联效应，甚至有些就没有考虑关联效应进行计算。因此他们得到的是一个半导体的绝缘基态。这明显与实验是不相符^[142]。 UTe_2 本身在低温下有着重电子行为。因此 f 电子在低温的时候会与导带电子集体杂化。这时它将出现局域-巡游二重性。近藤的物理在里面也是主要因素之一，近藤效应会让晶格出现相干的近藤共振。而近藤的作用是可以体现在 DMFT 中的杂质模型当中。因此 DMFT 可以得到更加准确的结果。因此，为了正确处理关联效应，我们有必要进行 DFT+DMFT 的计算。此外，对于自旋三重态的超导配对，超导配对对称性与费米面的性质密切相关。因此，为

为了得到正确的电子结构，我们采用 DFT+U 以及 DFT+DMFT 方法，从磁性、能带结构以及费米面特征进行分析。

4.2.1 磁性计算

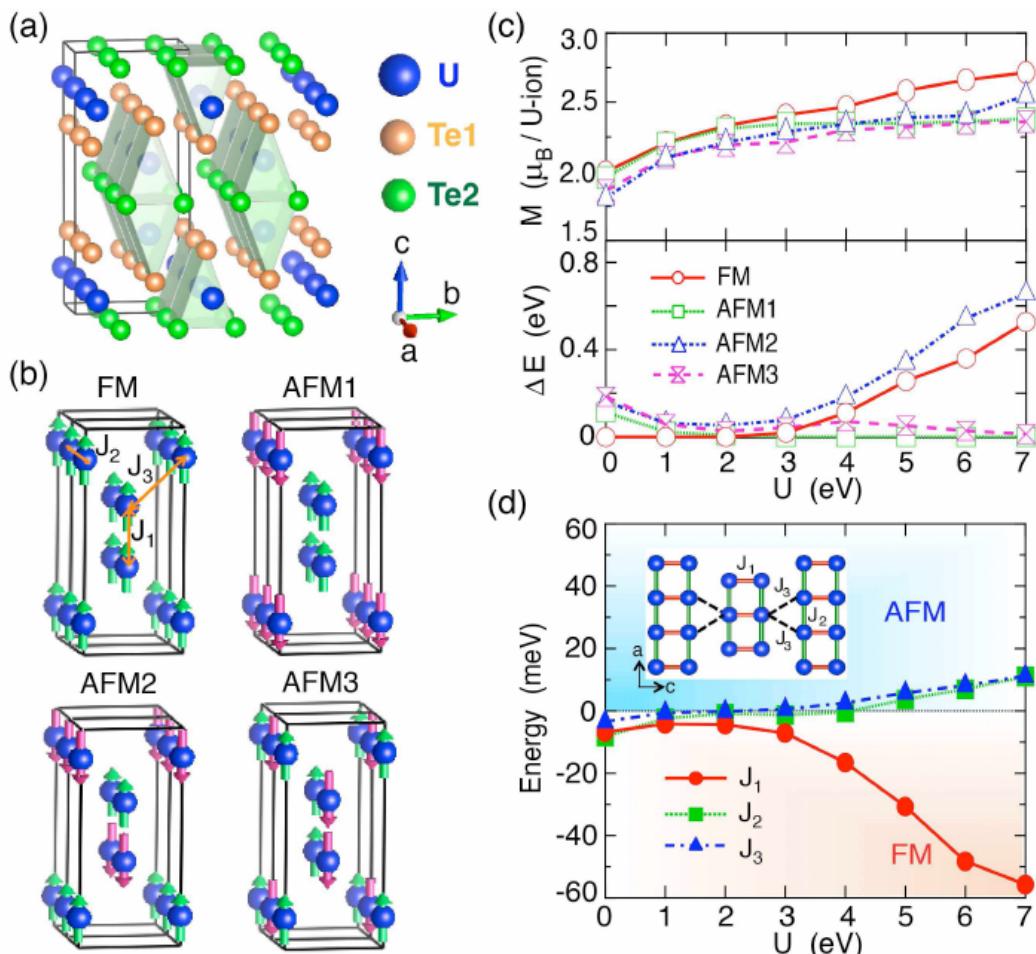


图 4.6 (a) UTe_2 的晶格结构示意图。展示了由面共享的 Te 棱柱构成两腿结构的 U 梯子结构。

(b) 四种选择的磁构型用于磁相互作用 J_i 的计算。(c) 计算得到 U 的磁矩和不同磁构型的相对能量随库仑相互作用的变化。(d) 计算得到的 J_i 随库仑相互作用的变化。

Figure 4.6 (a) The crystal structure of UTe_2 with two-leg U-ladder surrounded by face-shared Te-prisms. (b) Four chosen magnetic configuration for calculations of the exchange interaction J_i . (c) The calculated magnetic moment of U-ion and the relative energy of different magnetic configuration with U. (d) The derived values of J_i with interaction U.

通过前面介绍的实验结果我们知道，该体系在低温时没有磁性，但又是一个

铁磁量子临界的超导体，并且磁化率的 Weiss 温度是一个反铁磁型的负温度。从这里来看，体系中可能同时存在铁磁型的相互作用和反铁磁型的磁相互作用。但是它们对体系的基态与超导有什么贡献，这是值得我们思考的问题。因此，探讨该体系的磁相互作用就变得尤为重要。

UTe_2 的结构如图4.6(a) 所示。其中 Te 原子是没有磁性的，因此我们只需要考虑 U 原子的磁性即可。为了计算磁性原子 U 之间的最近邻 J_1 ，次近邻 J_2 以及第三近邻 J_3 磁相互作用，我们相应的设置了不同的四种磁构型 FM、AFM1、AFM2 以及 AFM3，如图4.6(b) 所示。通过计算我们发现，体系的四种磁构型磁矩随着库仑相互作用 U 的增大也逐渐增大，并最终趋于饱和。如图4.6(c) 所示，整体上磁矩的变化范围在 $2.0 \mu_B$ 到 $2.5 \mu_B$ 左右。从图4.6(d) 可以看出，最近邻 J_1 一直都是铁磁型的，且随着库仑相互作用 U 的增大， J_1 的值不断增加。然而， J_2 和 J_3 在小 U 时是铁磁的。但随着库仑相互作用的增大，它们逐渐从铁磁型变成了反铁磁型的相互作用。从数值上看， J_1 的绝对值相对 J_2 和 J_3 要更大。这就说明磁相互作用随着离子之间距离的不断增大而快速减小。说明我们计算的结果是合理的。

通过计算的磁相互作用，以及结合晶格结构的分析我们发现该体系并不是像之前文献所说的那样是一些简单的 U 链和 Te 链。我们首次提出该材料是一个 ladder 型的结构。发现这种 ladder 型结构本身就具有重大的意义。因为这种 ladder 型的体系在铜氧化物超导体以及铁基超导体的研究中已经研究的比较广泛^[155–159]。它们经常被视为一种新型的平台去研究超导配对对称性。但是这种 ladder 结果在重费米非常规超导领域却不多见。因此 UTe_2 这种梯形体系就提供了重费米子材料中一个研究超导配对与磁性基态调控的平台。

在这样的 ladder 结构中，沿着 a 方向面共享的“trigonal prism”中的两个 U 原子链形成 ladder 的两个腿。而 c 方向面共享的“trigonal prism”中的两个 U 之间形成 ladder 的“rung”。由于 J_2 和 J_3 在适度 U 值的时候就已经变成了反铁磁。所以我们从磁化率的实验上看，如果要得到与实验一致的反铁磁型 Weiss 温度 θ_P ，我们必须采用大 U 的结果。这样 J_2 和 J_3 就应该是稳定的反铁磁相互作用。此时，两个 ladder 之间沿 a 方向平移 0.5 个晶格单位，正好构成一个三角形磁相互作用阻挫体系，如图4.6(d) 中插图所示。由于体系中阻挫的存在，我们的计算就为该体系为什么低温下不存在长程磁有序提供了一种可能的解释。并且由于

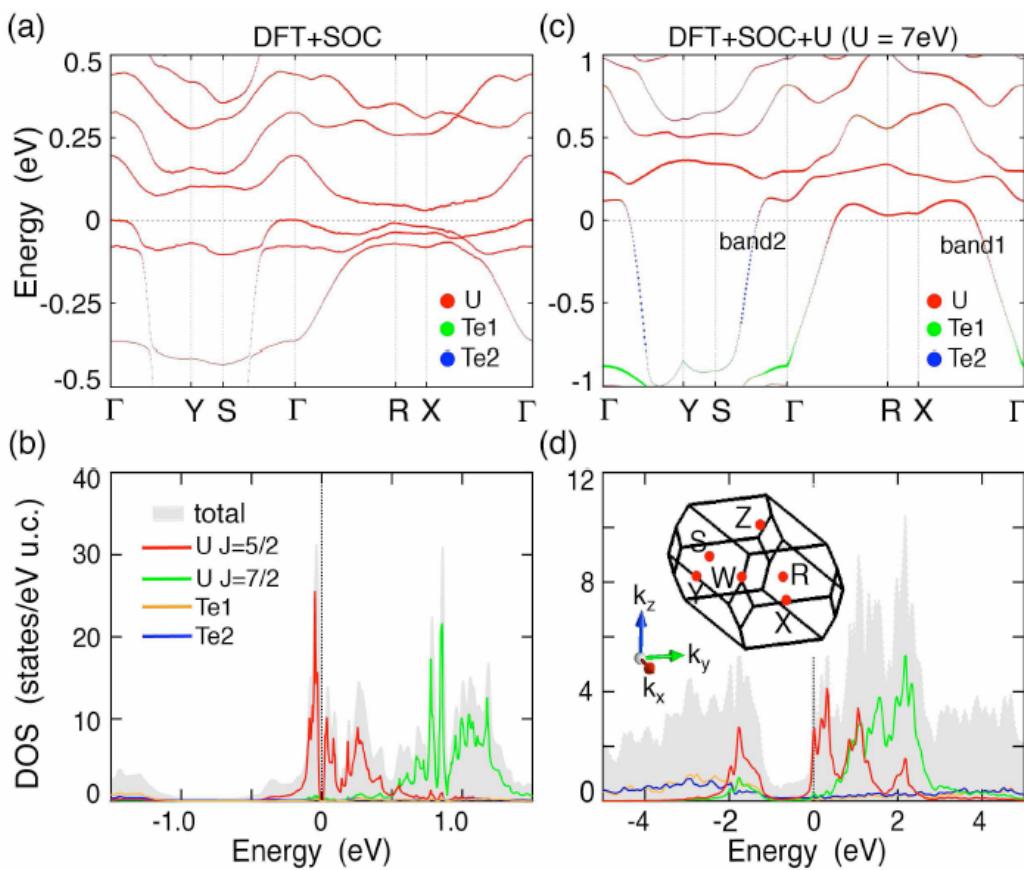


图 4.7 (a)-(b) DFT+SOC 的能带和态密度图。 (c)-(d) 考虑了相互作用 DFT+SOC+U 的能带与态密度图 (U=7 eV)。

Figure 4.7 (a)-(b) The band structure and density of states with DFT+SOC calculation. (c)-(d) The band structure and density of states with DFT+SOC+U calculation (U=7 eV).

阻挫导致的磁涨落很可能会为超导的电子配对提供媒介。

4.2.2 电子结构计算

- DFT+U 计算

通过计算我们可以发现，在不加库仑相互作用时我们得到了与之前文献一致的错误结果。如图4.7(a)-(b) 所示，为一个窄带隙的半导体。其中费米能级附近主要都是 U 的 f 电子的权重。f 电子的平带位于费米能级的两侧，在费米能级附近形成尖锐的峰。由于自旋轨道耦合的作用，f 电子能级劈裂为 $J=5/2$ 与 $J=7/2$ 两个主要分量。表现在态密度上存在两个主要的 f 电子尖峰。费米面附近的是 $J=5/2$ 的权重，而 $J=7/2$ 分量则在费米面之上较远的地方。从这里我们可以看出，

该体系中自旋轨道耦合的强度大概在 1.0 eV 附近。正好对应着两个不同 J 分量态密度的峰值距离。

通过加入库仑相互作用，我们发现能带结构发生改变。如图4.7(c)-(d) 所示，通过能带的轨道投影权重我们可以看到，费米能级附近主要是 U 的 f 电子平带与导带电子 Te 的杂化，并在费米面附近形成杂化能隙。但是费米能级穿过杂化能带，这时体系表现为金属的特征。我们通过计算发现，只有在加上库仑相互作用之后，体系才会出现金属态。这就说明在该体系中，强关联效应扮演着非常重要的角色。最后我们指出，在 $U=7\text{eV}$ 时我们可以看到有着明显 f 电子权重的两条非简并能带穿过费米面。在 R-X 点附近是一个空穴型的能带，在 Y-S 点附近则是一个电子型的能带。这与之前文献所说该体系有类似半金属特征的输运性质一致^[140]。

- DFT+DMFT 计算

为了更好的考虑进关联效应，我们也做了 DFT+DMFT 的计算。这里我们采用连续时间量子蒙特卡罗杂质求解器。得到虚频的自能后，我们通过解析延拓，将虚频的自能延拓到实频去。得到实频的自能后，我们就利用实频的自能进行谱函数与态密度的计算。

如图4.8(a) 所示，我们可以看到费米面处的态密度在温度很低的时候快速上升。这是重费米子物理中的典型现象，标志着重的近藤液体的出现。在高温时，费米面处只有很少的导带的成分。由于库仑相互作用的原因，体系 f 电子的能带将在费米面上、下分别形成上下 Hubbard 峰。我们从态密度可以看到，上 Hubbard 峰在我们的计算中非常明显。低温时，在相干温度之下，由于 f 电子开始退局域，重整杂化到费米面附近。往往表现在谱函数上费米面附近存在很平的准粒子能带。如图4.8(c)-(d) 对比我们可以清楚的看到，10 K 的时候费米面附近存在相干的平带。在 1 eV 附近，由于库仑相互作用，存在非相干的上 Hubbard 带。在那里的激发谱由于自能虚部的展宽，将会使能带变得非常的模糊。这正是电子非相干的体现。图4.8(b) 中，我们展示了费米面出准粒子峰高随温度的变化。根据两流体理论，准粒子峰的上升随着温度应该对数的变化。这在之前的理论与实验研究中已经给出^[160]。我们也给出了自能虚部随温度的变化。通过们的计算，我们发现相干温度在 50 K 附近，且通过散射率给出的温度曲线与实验电阻随温度的曲线变换十分吻合。这就说明在我们的计算中，库仑相互作用的 U 值选取是非

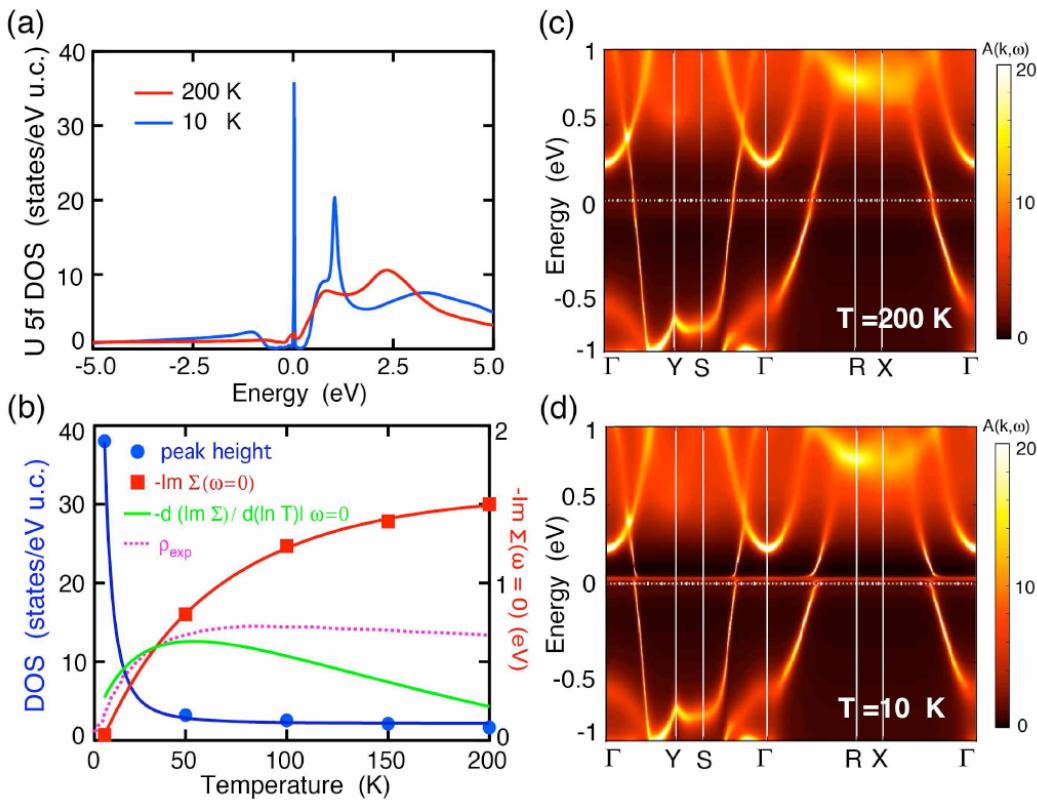


图 4.8 (a) DFT+DMFT 在高温 200 K 与低温 10 K 时的态密度。(b) 随温度演化的费米能级处态密度峰高、零频自能虚部以及它的温度导数。(c)-(d) 分别为高温 200 K 与低温 10 K 的谱函数。

Figure 4.8 (a) The density of states with DFT+DMFT at 200 K and 10 K. **(b)** Temperature evolution of the peak height, the imaginary part of the self-energy and its temperature derivation. **(c)-(d)** The spectral function at 200 K and 10 K.

常合理的。而之前的第一性原理计算只加很小的 U 从物理上看也是不准确的。

最后我们需要强调的是，从谱函数上可以看出随着温度的降低，10 K 的时候费米面上出现了很平的重的准粒子平带。能带的特征与 DFT+U 的能带特征一致。在 Y-S 点附近也是一个电子型的能带，在 R-X 附近为空穴型的能带。

4.2.3 费米面的结构与超导对称性分析

我们继续计算了该体系的费米面，DFT+U 的费米面结构与 DFT+DMFT 的费米面一致。如图4.9(a)所示，我们可以看出该体系存在两个准二维的柱状费米面，它们沿着 z 方向基本没有色散。这两个柱状的费米面分别对应于 Y-S 附近电子型的能带和 R-X 附近空穴型的能带。从计算上看，沿着 x 方向空穴型的费米面具有更低的费米速度。费米面的特征可以通过 de Haas-van Alphen (dHvA) 量

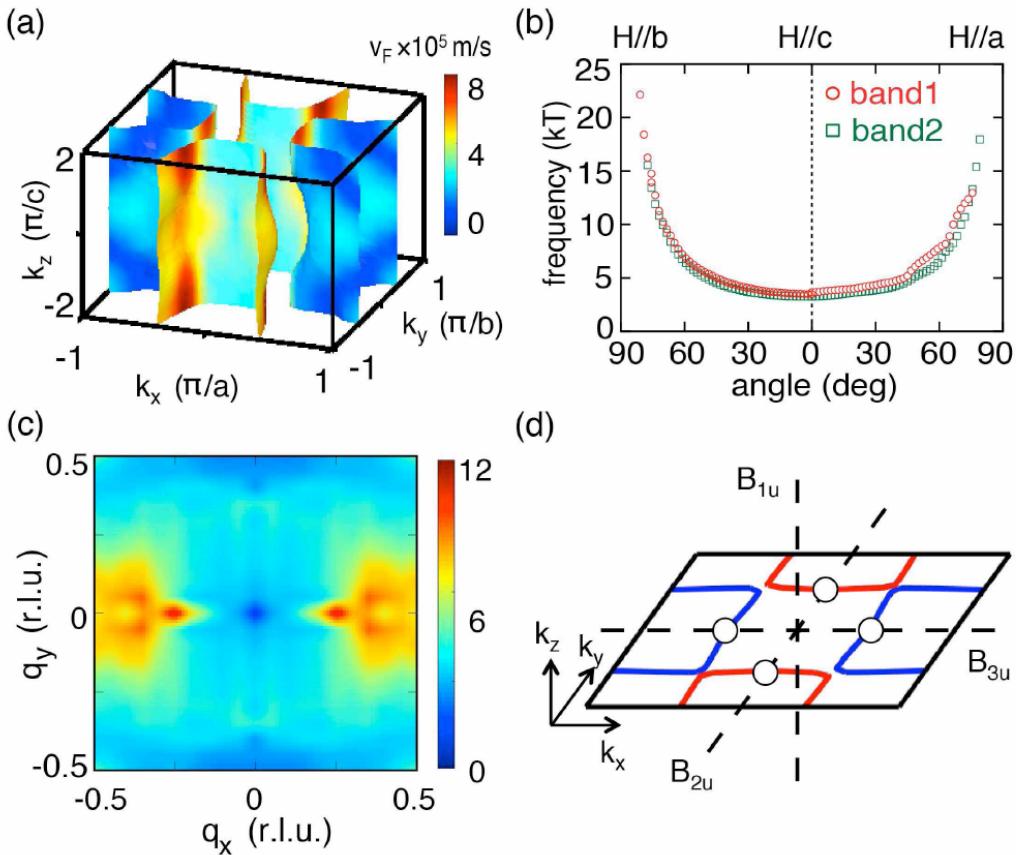


图 4.9 (a) 计算得到的准二维型的柱状费米面。(b) 费米面的量子振荡计算。(c) 费米面的 RPA 磁化率计算的实部贡献。(d) 强 SOC 下配对态下的点节点性质示意图。

Figure 4.9 (a) The calculated Fermi surfaces with quasi-2D cylinders. (b) The predicted quantum oscillation of the Fermi surfaces. (c) Real part of the RPA susceptibility. (d) Illustration of the point nodal properties of the strong SOC pairing state.

子振荡实验给出。如图4.9(b) 所示，这里我们做了数值的量子振荡计算。我们的结果表示柱状的费米面在量子振荡中是一个类似抛物线的曲线。这里我们进一步说明准二维柱状费米面的来源。我们认为它可能和体系的 ladder 属性有关。同样的在铁磁材料当中，它们与我们类似的 ladder 结构同样可以给出柱状的费米面^[159]。

此外我们通过计算得到的费米面进行了 RPA 磁化率的计算。RPA 的结果显示在 x 方向存在费米面的 nesting。这与铁磁自旋三重态超导体 UGe_2 非常类似^[161]。他们的观点认为，费米面的 nesting 会导致磁的涨落增强进而诱发自旋三重态的配对。这就为解释为什么该体系是一个铁磁型自旋三重态的配对提供了可能性。

对于超导配对对称性的分析依赖于费米面的拓扑结构，在我们计算得到的费米面的基础上，我们对该体系进行了对称性的分析。对于我们的分析而言，时

表 4.2 D_{2h} 群奇宇称的所有的不可约表示。

Table 4.2 The odd-parity pairing states for all irreducible representations of the point group

D_{2h}

SOC	reps	d-vector	node
weak	A_u	$k_x k_y k_z \mathbf{d}_0$	lines
	B_{1u}	$k_z \mathbf{d}_0$	lines
	B_{2u}	$k_y \mathbf{d}_0$	lines
	B_{3u}	$k_x \mathbf{d}_0$	lines
strong	A_u	$\eta_1 k_x \hat{\mathbf{x}} + \eta_2 k_y \hat{\mathbf{y}} + \eta_3 k_z \hat{\mathbf{z}}$	none
	B_{1u}	$\eta_1 k_y \hat{\mathbf{x}} + \eta_2 k_x \hat{\mathbf{y}} + \eta_3 k_x k_y k_z \hat{\mathbf{z}}$	none
	B_{2u}	$\eta_1 k_z \hat{\mathbf{x}} + \eta_2 k_x k_y k_z \hat{\mathbf{y}} + \eta_3 k_x \hat{\mathbf{z}}$	points
	B_{3u}	$\eta_1 k_x k_y k_z \hat{\mathbf{x}} + \eta_2 k_z \hat{\mathbf{y}} + \eta_3 k_y \hat{\mathbf{z}}$	points

间反演对称性如果不破坏的话，从强 SOC 的情况可以看到， B_{2u} 与 B_{3u} 分别对应点节点的情形。只有这种情况下才能得到与实验一致的能隙节点特征。所以在我们计算的费米面下，我们的结果更倾向 unitary 的自旋三重态配对。这里我们给出了 B_{2u} 或者 B_{3u} 在费米面上节点的分布，如图4.9(d) 所示。在我们的结果中，我们支持因为较重所以对超导更重要的空穴型费米面上的节点，对应 B_{3u} 表示。在这种情况下， B_{2u} 或者 B_{3u} 对应的是拓扑平庸的结果。

4.3 本章小结

在本章中，我们对 UTe₂ 进行了 DFT+DMFT 的计算。通过计算我们发现：(1) 该体系是一个存在反铁磁阻挫的 ladder 系统。(2) 该体系存在两个二维的柱状费米面。(3) 通过对称性分析，我们得到了点节点的分布以及认为该体系是一个 unitary 的自旋三重态超导配对。

第 5 章 总结与展望

5.1 总结

本论文在密度泛函理论结合动力学平均场方法的基础上，利用该方法对强关联材料 MnP 与 UTe₂ 分别进行了磁性、电子结构的分析，并分析了有关的超导行为。

在本论文中，我们首先介绍了有关强关联电子体系的基本概念、历史发展以及一些前沿问题。并在此基础上给出了现在绝大部分分析用到的常见的一些基本模型。此外，我们还特别列举出强关联电子体系中的一个非常重要且有趣的方向之一的重费米子物理。

之后，我们从整体上介绍了处理强关联电子体系的一些计算方法，分别从第一性原理材料计算的角度与哈密顿量的模型两个角度出发，介绍了 LDA/LDA+U 以及强关联数值计算方法的优缺点与适用范围。以及着重介绍了近些年来发展出来的动力学平均场方法。动力学平均场是将一个晶格问题映射成一个量子杂质问题。我们给出了在空间维度足够大的情况下，该种映射是成立的。并从格林函数运动方程法出发，给出了将两种模型结合起来的具体细节，以及 DMFT 的自洽流程。在此基础上，我们又介绍了 DMFT 的核心量子杂质求解器。我们分别给出了近些年来使用最为广泛的连续时间量子蒙特卡洛的基本原理以及费曼图计算的实频 OCA 方法。他们可以互相作为验证和补充。本章最后，我们给出了密度泛函理论结合动力学平均场的不同思路和方法，并具体介绍了我们使用的 eDMFT 泛函的基本理论。

用以上的方法我们先计算了非常规超导体 MnP 的磁性结构与电子结构。MnP 是 Mn 基材料中发现的第一个超导体，因为它的超导出现在螺旋序的边缘而激发人们对超导配对对称性的研究。首先我们从共线的第一性原理计算，得到了与实验一致的高压相的相变。我们从磁相互作用竞争的角度，统一的解释了随着压力晶格参数的变化，对磁相互作用的影响，进而影响着体系的相变。之后采用非共线的第一性原理计算，具体分析了高压下螺旋序的具体排列，以及螺旋序的传播矢量随压力的变化关系。最后我们从理论计算的角度得出了该材料在高压下的螺旋序为沿着 b 方向的螺旋序。最后我们将能带结构与磁性的散射联

系起来，得到体系准一维的费米面以及磁性相下，片状费米面被能隙打开。并结合实验光电导的测量，将不同类型的费米面与长短寿命的载流子对应。最后结合输运性质，得到短寿命的载流子与磁涨落有关，长寿命的载流子与体系的输运性质有关。类似于重费米子中的两流体理论，为将来 MnP 的超导机理提供了一种可能猜测。

最后我们用 DFT+DMFT 方法对重费米子超导体材料 UTe₂ 进行了磁性、电子结构与超导配对对称性的分析。UTe₂ 是一个新发现的体系为顺磁态的自旋三重态配对超导体。我们从磁性的角度分析得到，该材料是一个存在磁相互作用阻挫的 ladder 系统。并在此基础上分析了它的准二维的费米面。利用点群对称性，在我们这样的费米面下，如果得到点节点的能隙结构，该体系应该是一个 unitary 的拓扑平庸的超导。

5.2 展望

DFT+DMFT 的计算我们现在主要还是基于单杂质的电子结构分析。之后我们在此基础上一方面需要做更深入的分析，进行更多物理量的计算，另一方面，我们可以将该方法应用到更多的交叉领域。现在 DFT+DMFT 在相变、超导、结构预测以及拓扑领域都开始得到应用。

从另一个角度，有些体系中，非短程的电子关联也十分的重要。比如在量子临界点附近的体系，它们的关联长度往往很大。因此单杂质的 DMFT 往往得不到精确的物理，这样我们就需要将杂质点间的关联也考虑进来。我们可以在单杂质 DMFT 的基础上进一步发展团簇动力学平均场方法并与密度泛函理论相结合。这也是我们今后工作的一个方向。

参考文献

- [1] Li Y, Liu M, Fu Z, et al. Gap symmetry of the heavy fermion superconductor CeCu_2Si_2 at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 2018, **120**(21):217001.
- [2] Weng H, Zhao J, Wang Z, et al. Topological crystalline Kondo insulator in mixed valence ytterbium borides. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**(1):016403.
- [3] Nekrasov I A, Held K, Keller G, et al. Momentum-resolved spectral functions of SrVO_3 calculated by LDA+DMFT. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(15):155112.
- [4] Zhang X Y, Rozenberg M J, Kotliar G. Mott transition in the $d = \infty$ Hubbard model at zero temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(11):1666.
- [5] Hasan M Z, Isaacs E D, Shen Z, et al. Electronic structure of mott insulators studied by inelastic X-ray scattering. *Science*, 2000, **288**(5472):1811.
- [6] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, et al. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. B*, 1995, **51**(20):14103.
- [7] Zener C. Interaction between the d Shells in the transition metals. *Physical Review*, 1951, **81**(3):440.
- [8] Ramirez A P. Colossal magnetoresistance. *Journal of Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**(39):8171.
- [9] Stewart G R. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.*, 1984, **56**(4):755.
- [10] Takimoto T. SmB_6 : A promising candidate for a topological insulator. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2011, **80**(12):123710.
- [11] Neupane M, Alidoust N, Xu S Y, et al. Surface electronic structure of the topological Kondo insulator candidate correlated electron system SmB_6 . *Nat. Commun.*, 2013, **4**:2991.
- [12] Zhu Z H, Nicolaou A, Levy G, et al. Polarity-driven surface metallicity in SmB_6 . *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**(21):216402.
- [13] Kim J, Kim K, Kang C J, et al. Termination-dependent surface in-gap states in a potential mixed-valent topological insulator: SmB_6 . *Phys. Rev. B*, 2014, **90**(7):075131.
- [14] Min C H, Lutz P, Fiedler S, et al. Importance of charge fluctuations for the topological phase in SmB_6 . *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**(22):226402.
- [15] Phelan W A, Koohpayeh S M, Cottingham P, et al. Correlation between bulk thermodynamic measurements and the low-temperature-resistance plateau in SmB_6 . *Phys. Rev. X*, 2014, **4**(3):031012.
- [16] Sasaki S, Kriener M, Segawa K, et al. Topological superconductivity in $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**(21):217001.

- [17] Qi X L, Hughes T L, Raghu S, et al. Time-reversal-invariant topological superconductors and superfluids in two and three dimensions. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(18):187001.
- [18] Fu L, Berg E. Odd-parity topological superconductors: theory and application to $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**(9):097001.
- [19] Goh S K, Mizukami Y, Shishido H, et al. Anomalous upper critical field in $\text{CeCoIn}_5/\text{YbCoIn}_5$ superlattices with a Rashba-type heavy Fermion interface. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**(15):157006.
- [20] Shimozawa M, Goh S K, Endo R, et al. Controllable Rashba spin-orbit interaction in artificially engineered superlattices involving the heavy-fermion superconductor CeCoIn_5 . *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**(15):156404.
- [21] Shishido H, Shibauchi T, Yasu K, et al. Tuning the dimensionality of the heavy fermion compound CeIn_3 . *Science*, 2010, **327**(5968):980.
- [22] Ishii T, Toda R, Hanaoka Y, et al. Tuning the magnetic quantum criticality of artificial Kondo superlattices $\text{CeRhIn}_5/\text{YbRhIn}_5$. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **116**(20):206401.
- [23] Scalapino D J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2012, **84**(4):1383.
- [24] Coleman P. Introduction to many-body physics. Cambridge University Press, 2015.
- [25] Luo H Q. 铁基超导的前世今生. 物理, 2014, **43**(7):430.
- [26] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 1957, **108**(5):1175.
- [27] Hor P H, Gao L, Meng R L, et al. High-pressure study of the new Yb-Ba-Cu-O superconducting compound system. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(9):911.
- [28] Singh D J. Electronic structure and doping in BaFe_2As_2 and LiFeAs : Density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(9):094511.
- [29] Wu W, Cheng J, Matsubayashi K, et al. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs. *Nat. Commun.*, 2014, **5**:5508.
- [30] Cheng J G, Matsubayashi K, Wu W, et al. Pressure induced superconductivity on the border of magnetic order in MnP. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **114**(11):117001.
- [31] Kondo S, Johnston D C, Swenson C A, et al. LiV_2O_4 : A heavy fermion transition metal oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**(19):3729.
- [32] Urano C, Nohara M, Kondo S, et al. LiV_2O_4 spinel as a heavy-mass fermi liquid: anomalous transport and role of geometrical frustration. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**(5):1052.
- [33] Fulde P, Yaresko A N, Zvyagin A A, et al. On the origin of heavy quasiparticles in LiV_2O_4 . *Europhysics Letters*, 2001, **54**(6):779.

- [34] Kaps H, Brando M, Trinkl W, et al. Heavy fermions in LiV_2O_4 : Kondo compensation versus geometric frustration. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**(37):8497.
- [35] Kadono R, Koda A, Higemoto W, et al. Quasi-One-Dimensional Spin Dynamics in LiV_2O_4 : One-to-Three-Dimensional Crossover as a Possible Origin of Heavy Fermion State. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2012, **81**(1):014709.
- [36] Cheng J G, Zhou J S, Yang Y F, et al. Possible Kondo physics near a metal-insulator crossover in the a-site ordered perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**(17):176403.
- [37] Liu M, Xu Y, Hu D, et al. Symmetry-enforced heavy-fermion physics in the quadruple-perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$. *arXiv e-prints*, 2017:arXiv:1705.00846.
- [38] Andres K, Graebner J E, Ott H R. 4f-virtual-bound-state formation in CeAl_3 at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **35**(26):1779.
- [39] Kouwenhoven L, Glazman L. Revival of the Kondo effect. *Physics World*, 2001, **14**(1):33.
- [40] Scott G D, Natelson D. Kondo resonances in molecular devices. *ACS Nano*, 2010, **4**(7):3560.
- [41] Kondo J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 1964, **32**(1):37.
- [42] Ruderman M A, Kittel C. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Physical Review*, 1954, **96**(1):99.
- [43] Kasuya T. Electrical resistance of ferromagnetic metals. *Progress of Theoretical Physics*, 1956, **16**(1):58.
- [44] Yosida K. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Physical Review*, 1957, **106**(5):893.
- [45] Doniach S. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. *Physica B+C*, 1977, **91**:231.
- [46] Wirth S, Steglich F. Exploring heavy fermions from macroscopic to microscopic length scales. *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**(10):1.
- [47] Yang Y F. Two-fluid model for heavy electron physics. *Rep. Prog. Phys.*, 2016, **79**(7):074501.
- [48] Yang Y F. 重费米子材料中的反常物. *物理*, 2014, **43**(2):80.
- [49] Yang Y F, Pines D, Lonzarich G. Quantum critical scaling and fluctuations in kondo lattice materials. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2017, **114**(24):6250.
- [50] Lonzarich G, Pines D, Yang Y F. Toward a new microscopic framework for Kondo lattice materials. *Rep. Prog. Phys.*, 2017, **80**(2):024501.
- [51] Nakatsuji S, Yeo S, Balicas L, et al. Intersite coupling effects in a Kondo lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**(10):106402.
- [52] Nakatsuji S, Pines D, Fisk Z. Two fluid description of the Kondo lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**(1):016401.
- [53] Yang Y F, Fisk Z, Lee H O, et al. Scaling the Kondo lattice. *Nature*, 2008, **454**(7204):611.
- [54] Yang Y F, Pines D. Emergent states in heavy-electron materials. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2012, **109**(45):E3060.

- [55] Monthoux P, Pines D, Lonzarich G G. Superconductivity without phonons. *Nature*, 2007, **450**(7173):1177.
- [56] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, et al. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**(25):1892.
- [57] Jones R O, Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Rev. Mod. Phys.*, 1989, **61**(3):689.
- [58] Li Y, Wang Q, Xu Y, et al. Nearly degenerate p_x+ip_y and $d_{x^2-y^2}$ pairing symmetry in the heavy fermion superconductor ybrh_2si_2 . *Phys. Rev. B*, 2019, **100**(8):085132.
- [59] Gilbert T L. Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials. *Phys. Rev. B*, 1975, **12**(6):2111.
- [60] Bechstedt F. Density functional theory. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015: 73-88.
- [61] Englisch H, Englisch R. Hohenberg-Kohn theorem and non-V-representable densities. *Physica A*, 1983, **121**(1):253.
- [62] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**(18):3865.
- [63] Becke A D, Johnson E R. A simple effective potential for exchange. *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**(22):221101.
- [64] Tran F, Blaha P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**(22):226401.
- [65] Koller D, Tran F, Blaha P. Improving the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys. Rev. B*, 2012, **85**(15):155109.
- [66] Blaha P. An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. Vienna University of Technology, 2014.
- [67] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, et al. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*, 1990, **59**(2):399.
- [68] Anisimov V V, Zaanen J, Andersen O K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**(3):943.
- [69] Anisimov V I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**:767.
- [70] Held K, Andersen O K, Feldbacher M, et al. Bandstructure meets many-body theory: the LDA+DMFT method. *J. Phys. Condens. Matter*, 2008, **20**(6):064202.
- [71] Caffarel M, Krauth W. Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions: Mott transition and superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(10):1545.

- [72] Wilson K G. The renormalization group: critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 1975, **47**(4):773.
- [73] Schollwock U. The density-matrix renormalization group. *Rev. Mod. Phys.*, 2005, **77**(1):259.
- [74] Hirsch J E, Fye R M. Monte Carlo method for magnetic impurities in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **56**(23):2521.
- [75] Blankenbecler R, Scalapino D J, Sugar R L. Monte Carlo calculations of coupled boson-fermion systems. I. *Phys. Rev. D*, 1981, **24**(8):2278.
- [76] Gull E, Millis A J, Lichtenstein A I, et al. Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, **83**(2):349.
- [77] Haule K, Kirchner S, Kroha J, et al. Anderson impurity model at finite Coulomb interaction U: Generalized noncrossing approximation. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(15):155111.
- [78] Metzner W, Vollhardt D. Correlated lattice fermions in $d = \infty$ dimensionas. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**(3):324.
- [79] Georges A, Kotliar G. Hubbard model in infinite dimensions. *Phys. Rev. B*, 1992, **45**(12):6479.
- [80] Georges A, Kotliar G, Krauth W, et al. Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Rev. Mod. Phys.*, 1996, **68**(1):13.
- [81] Held K. Electronic structure calculations using dynamical mean field theory. *Advances in Physics*, 2007, **56**(6):829.
- [82] Kotliar G, Vollhardt D. Strongly correlated materials: Insights from dynamical mean-field theory. *Physics Today*, 2004, **57**(3):53.
- [83] Werner P, Comanac A, Medici L D, et al. Continuous-time solver for quantum impurity models. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(7):076405.
- [84] Haule K. Quantum Monte Carlo impurity solver for cluster dynamical mean-field theory and electronic structure calculations with adjustable cluster base. *Phys. Rev. B*, 2007, **75**(15):155113.
- [85] Boehnke L, Hafermann H, Ferrero M, et al. Orthogonal polynomial representation of imaginary-time Green's functions. *Phys. Rev. B*, 2011, **84**(7):075145.
- [86] Silver R N, Sivia D S, Gubernatis J E. Maximum-entropy method for analytic continuation of quantum Monte Carlo data. *Phys. Rev. B*, 1990, **41**(4):2380.
- [87] Gubernatis J E, Jarrell M, Silver R N, et al. Quantum Monte Carlo simulations and maximum entropy: Dynamics from imaginary-time data. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**(12):6011.
- [88] Pruschke T, Grewe N. The Anderson model with Fdinite Coulomb repulsion. *Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter*, 1989, **74**(4):439.

- [89] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, et al. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory. *Rev. Mod. Phys.*, 2006, **78**(3):865.
- [90] Georges A. Strongly correlated electron materials: dynamical mean-field theory and electronic structure. *AIP Conference Proceedings*, 2004, **715**:3.
- [91] Kotliar G. Toward a predictive theory of correlated materials. *Science*, 2018, **361**:348.
- [92] Marzari N, Vanderbilt D. Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(20):12847.
- [93] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D. Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands. *Phys. Rev. B*, 2001, **65**(3):035109.
- [94] Marzari N, Mostofi A A, Yates J R, et al. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 2012, **84**(4):1419.
- [95] Kunes J, Arita R, Wissgott P, et al. Wien2wannier: From linearized augmented plane waves to maximally localized Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 2010, **181**(11):1888.
- [96] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, et al. Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 2008, **178**(9):685.
- [97] Wallerberger M, Hausoel A, Gunacker P, et al. w2dynamics: Local one- and two-particle quantities from dynamical mean field theory. *Computer Physics Communications*, 2019, **235**:388.
- [98] Bhandary S, Assmann E, Aichhorn M, et al. Charge self-consistency in density functional theory combined with dynamical mean field theory: k-space reoccupation and orbital order. *Phys. Rev. B*, 2016, **94**(15):155131.
- [99] Haule K, Yee C H, Kim K. Dynamical mean-field theory within the full-potential methods: Electronic structure of CeIrIn₅,CeCoIn₅, and CeRhIn₅. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**(19):195107.
- [100] Haule K, Birol T. Free Energy from Stationary Implementation of the DFT+DMFT Functional. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**(25):256402.
- [101] Haule K, Pascut G L. Forces for structural optimizations in correlated materials within a DFT plus embedded DMFT functional approach. *Phys. Rev. B*, 2016, **94**(19):195146.
- [102] Haule K. Exact Double Counting in Combining the Dynamical Mean Field Theory and the Density Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**(19):196403.
- [103] Bertaut E F. Lattice theory of spin configuration. *J. Appl. Phys.*, 1962, **33**(3):1138.
- [104] Kitano Y, Nagamiya T. Magnetization process of a acrew apin system. ii. *Progress of Theoretical Physics*, 1964, **31**(1):1.
- [105] Forsyth J B, Pickart S J, Brown P J. The structure of the metamagnetic phase of MnP. *Proceedings of the Physical Society*, 1966, **88**(2):333.

- [106] Takeuchi S, Motizuki K. Stability of the Helical Spin Structure in MnP. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1968, **24**(4):742.
- [107] Komatsubara T, Suzuki T, Hirahara E. Magnetization process and spin-structure diagram in manganese phosphide single crystal. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1970, **28**(2):317.
- [108] Obara H, Endoh Y, Ishikawa Y, et al. Magnetic phase transition of MnP under magnetic field. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1980, **49**(3):928.
- [109] Felcher G P. Magnetic structure of MnP. *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**(3):1056.
- [110] Yamazaki T, Tabata Y, Waki T, et al. Novel magnetic chiral structures and unusual temperature hysteresis in the metallic helimagnet MnP. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2014, **83**(5):054711.
- [111] Yanase A, Hasegawa A. Electronic structure of MnP. *Journal of Physics C*, 1980, **13**(10):1989.
- [112] Yano S, Akimitsu J, Itoh S, et al. Magnetic excitations in MnP. *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (Sces 2011)*, 2012, **391**:012113.
- [113] Yano S, Itoh S, Yokoo T, et al. Magnetic excitations in ferromagnetic phase of MnP. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, **347**:33.
- [114] Itoh S, Yano S, Yokoo T, et al. Spin waves in ferromagnetic phase of MnP. *1st Conference on Light and Particle Beams in Materials Science 2013*, 2014, **502**:012044.
- [115] Kotegawa H, Nakahara S, Tou H, et al. Superconductivity of 2.2 K under Pressure in Helimagnet CrAs. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2014, **83**(9):093702.
- [116] Norman M. Superconductivity with a twist. *Physics*, 2015, **8**:24.
- [117] Chong X, Jiang Y, Zhou R, et al. Pressure dependence of electronic structure and superconductivity of the MnX (X = N, P, As, Sb). *Sci. Rep.*, 2016, **6**:21821.
- [118] Wang Y, Feng Y, Cheng J G, et al. Spiral magnetic order and pressure-induced superconductivity in transition metal compounds. *Nat. Commun.*, 2016, **7**:13037.
- [119] Matsuda M, Ye F, Dissanayake S E, et al. Pressure dependence of the magnetic ground states in MnP. *Phys. Rev. B*, 2016, **93**(10):100405.
- [120] Khasanov R, Amato A, Bonfa P, et al. High-pressure magnetic state of MnP probed by means of muon-spin rotation. *Phys. Rev. B*, 2016, **93**(18):180509.
- [121] Fan G, Zhao B, Wu W, et al. 31P NMR study of magnetic phase transitions of MnP single crystal under 2 GPa pressure. *Science China Physics*, 2016, **59**(5):657403.
- [122] Seltz K, Kjekshus A, Valde G, et al. Magnetic structures and properties of $Mn_{1-x}Co_xAs$. *Acta Chemica Scandinavica*, 1976, **30a**:468.
- [123] Enz U. Magnetization process of a helical spin configuration. *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**(3):S22.

- [124] Horner H, Varma C M. Nature of spin reorientation transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**(16):845.
- [125] Glasbrenner J K, Bussmann K M, Mazin I I. Magnetic spiral induced by strong correlations in mnau2. *Phys. Rev. B*, 2014, **90**(14):144421.
- [126] Shinaoka H, Miyake T, Ishibashi S. Noncollinear magnetism and spin-orbit coupling in 5d pyrochlore oxide Cd₂Os₂O₇. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**(24):247204.
- [127] Kallel A, Boller H, Bertaut E F. Helimagnetism in MnP-type compounds: MnP, FeP, CrAs and CrAs_{1-x}Sb_x mixed crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1974, **35**(9):1139.
- [128] Goodenough J B. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals La_{1-x}Sr_xCoO_{3-λ}. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, **6**(2):287.
- [129] Kanamori J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1959, **10**(2):87.
- [130] Lizarraga R, Nordstrom L, Bergqvist L, et al. Conditions for noncollinear instabilities of ferromagnetic materials. *Phys Rev Lett*, 2004, **93**(10):107205.
- [131] Tremel W, Hoffmann R, Silvestre J. Transitions between NiAs and MnP type phases: An electronically driven distortion of triangular (3⁶) Nets. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**(17):5174.
- [132] Grosvenor A P, Wik S D, Cavell R G, et al. Examination of the bonding in binary transition-metal monophosphides MP (M = Cr, Mn, Fe, Co) by X-ray photoelectron spectroscopy. *Inorg. Chem.*, 2005, **44**(24):8988.
- [133] Nakahara J, Taguchi T, Araki T, et al. Effect of charge density waves on reflectance spectra of TaS₃ and NbSe₃. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1985, **54**(7):2741.
- [134] Haneveld A J K, Jellinek F. Some ternary uranium chalcogenides. *Journal of the Less-Common Metals*, 1969, **18**(2):123.
- [135] Haneveld A J K, Jellinek F. The crystal structure of stoichiometric uranium ditelluride. *Journal of the Less-Common Metals*, 1970, **21**(1):45.
- [136] Stowe K. Contributions to the crystal chemistry of uranium tellurides. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, **127**(2):202.
- [137] Ikeda S, Sakai H, Aoki D, et al. Single Crystal Growth and Magnetic Properties of UTe₂. *J. Phys. Soc. Jpn*, 2006, **75**(2):116.
- [138] Shim J H, Haule K, Kotliar G. Modeling the localized-to-itinerant electronic transition in the heavy fermion system CeIrIn₅. *Science*, 2007, **318**(5856):1615.
- [139] Wang L, Xu Y J, Yang M, et al. Anisotropic hybridization in the new Kondo lattice compound CeCoInGa₃. *Phys. Rev. B*, 2018, **98**(11):115119.

- [140] Shlyk L, Troc R. Transport properties of some uranium chalcogenides. *Physica B*, 1999, **262**(1-2):90.
- [141] Ran S, Eckberg C, Ding Q P, et al. Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity. *Science*, 2019, **365**(6454):684.
- [142] Aoki D, Nakamura A, Honda F, et al. Unconventional Superconductivity in Heavy Fermion UTe₂. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2019, **88**(4):043702.
- [143] Sheikin I, Huxley A, Braithwaite D, et al. Anisotropy and pressure dependence of the upper critical field of the ferromagnetic superconductor UGe₂. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(22):220503.
- [144] Aoki D, Matsuda T D, Taufour V, et al. Extremely large and anisotropic upper critical field and the ferromagnetic instability in ucoge. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, **78**(11):113709.
- [145] Lévy F, Sheikin I, Grenier B, et al. Magnetic Field-induced superconductivity in the ferromagnet URhGe. *Science*, 2005, **309**(5739):1343.
- [146] Aoki D, Ishida K, Flouquet J. Review of U-based Ferromagnetic Superconductors: Comparison between UGe₂, URhGe, and UCoGe. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2019, **88**(2):022001.
- [147] Saxena S S, Agarwal P, Ahilan K, et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe₂. *Nature*, 2000, **406**(6796):587.
- [148] Aoki D, Huxley A, Ressouche E, et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe. *Nature*, 2001, **413**(6856):613.
- [149] Huy N T, Gasparini A, Nijs D E D, et al. Superconductivity on the border of weak itinerant Ferromagnetism in UCoGe. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**(6):067006.
- [150] Sau J D, Tewari S. Topologically protected surface Majorana arcs and bulk Weyl fermions in ferromagnetic superconductors. *Phys. Rev. B*, 2012, **86**(10):104509.
- [151] Sato M, Ando Y. Topological superconductors: a review. *Rep. Prog. Phys.*, 2017, **80**(7):076501.
- [152] Sundar S, Gheidi S, Akintola K, et al. Coexistence of ferromagnetic fluctuations and superconductivity in the actinide superconductor UTe₂. *arXiv e-prints*, 2019:arXiv:1905.06901.
- [153] Metz T, Bae S, Ran S, et al. Point node gap structure of spin-triplet Superconductor UTe₂. *arXiv e-prints*, 2019:arXiv:1908.01069.
- [154] Ran S, Liu I L, Eo Y S, et al. Extreme magnetic field-boosted superconductivity. *Nature Physics*, 2019, **66**:763.
- [155] Dagotto E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, **66**(3):763.
- [156] Dagotto E. Experiments on ladders reveal a complex interplay between a spin-gapped normal state and superconductivity. *Reports on Progress in Physics*, 1999, **62**(11):1525.

- [157] Takahashi H, Sugimoto A, Nambu Y, et al. Pressure-induced superconductivity in the iron-based ladder material BaFe_2S_3 . *Nat. Mater.*, 2015, **14**(10):1008.
- [158] Chi S, Uwatoko Y, Cao H, et al. Magnetic Precursor of the Pressure-Induced Superconductivity in Fe-Ladder Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, **117**(4):047003.
- [159] Zhang Y, Lin L, Zhang J J, et al. Pressure-driven phase transition from antiferromagnetic semiconductor to nonmagnetic metal in the two-leg ladders AFe_2X_3 ($\text{A}=\text{Ba,K}$; $\text{X}=\text{S,Se}$). *Phys. Rev. B*, 2017, **95**(11):115154.
- [160] Yang Y F, Pines D. Universal behavior in heavy-electron materials. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(9):096404.
- [161] Shick A B, Pickett W E. Magnetism, spin-orbit coupling, and superconducting pairing in UGe_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**(2):300.

个人简历

基本情况

徐远骥，男，安徽黄山人，1990年12月生，中国科学院物理研究所在读博士研究生。

教育情况

2009年09月至2013年06月，湖南大学，本科，专业：应用物理

2013年09月至2019年12月，中国科学院物理研究所，硕博连读研究生，专业：理论物理

联系方式

Email:yuanjixu@iphy.ac.cn

发表文章目录

- [1] **Yuanji Xu**, Min Liu, Ping Zheng, Xiangrong Chen, Jinguang Cheng, Jianling Luo, Wenhui Xie and Yi-feng Yang*, First-principles calculations of the magnetic and electronic structures of MnP under pressure, *J. Phys.:Condens. Matter* **29**, 244001 (2017).
- [2] **Yuanji Xu**, Yutao Sheng and Yi-feng Yang*, Quasi-two-dimensional Fermi surfaces and unitary spin-triplet pairing in the heavy fermion superconductor UTe₂, *Phys. Rev. Lett.* **123**, 217002 (2019).
- [3] Ping Zheng*, **Yuanji Xu**, Wei Wu, Gang Xu, Jialing Lv, Fukun Lin, Pu Wang, Yi-feng Yang* and Jianling Luo, Orbital-dependent charge dynamics in MnP revealed by optical study, *Sci. Rep.* **7**, 14178 (2017). (共同第一作者)
- [4] Min Liu, **Yuanji Xu**, Danqing Hu, Zhaoming Fu*, Ninghua Tong, Xiangrong Chen, Jinguang Cheng*, Wenhui Xie and Yi-feng Yang*, Symmetry-enforced heavy-fermion physics in the quadruple-perovskite CaCu₃Ir₄O₁₂, arXiv:1705.00846 (2017). (共同第一作者)
- [5] Le Wang, **Yuanji Xu**, Meng Yang, Qianqian Wang, Cuixiang Wang, Shanshan Miao, Youting Song, Youguo Shi* and Yi-feng Yang*, Anisotropic hybridization in the new Kondo lattice compound CeCoInGa₃, *Phys. Rev.B* **98**, 115119 (2018). (共同第一作者)
- [6] Hongshan Deng, Min Liu, Jianhong Dai, Zhiwei Hu, Changyang Kuo, Yunyu Yin, Junye Yang, Xiao Wang, Qing Zhao, **Yuanji Xu**, Zhaoming Fu, Jianwang Cai, Haizhong Guo, Kuijuan Jin, Tunwen Pi, Yunliang Soo, Guanghui Zhou, Jinguang Cheng, Kai Chen, Philippe Ohresser, Yi-feng Yang*, Changqing Jin, Liu-Hao Tjeng and Youwen Long*, Strong enhancementg of spin ordering by A-site magnetic ions in the ferrimagent CaCu₃Fe₂Os₂O₁₂, *Phys. Rev.B* **94**, 024414 (2016).
- [7] Yun-Yu Yin, Min Liu, Jian-Hong Dai, Xiao Wang, Long Zhou, Huibo Cao, Clarina dela Cruz, Chien-Te Chen, **Yuanji Xu**, Xi Shen, Richeng Yu, Jose Antonio Alonso, Angel Munoz, Yi-feng Yang*, Changqing Jin, Zhiwei Hu and Youwen Long*,

$\text{LaMn}_3\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{O}_{12}$: An A- and B-site ordered quadruple perovskite with A-site tuning orthogonal spin ordering, Chem. Mater. **28**, 8988 (2016).

[8] Hailiang Xia, Jianhong Dai, **Yuanji Xu**, Yunyu Yin, Xiao Wang, Zhehong Liu, Min, Liu, Michael A. McGuire, Xiang Li, Zongyao Li, Changqing Jin, Yi-feng Yang, Jianshi Zhou* and Youwen Long*, Magnetism and the spin state in cubic perovskite CaCoO_3 synthesized under high pressure, Phys. Rev. Mater. **1**, 024406 (2017).

[9] Kangqiao Cheng, Le Wang, **Yuanji Xu**, Feng Yang, Haipeng Zhu, Jiezun Ke, Xiufang Lu, Zhengcai Xia, Junfeng Wang, Youguo Shi*, Yi-feng Yang* and Yongkang Luo*, Realization of Kondo chain in CeCo_2Ga_8 , Phys. Rev. Mater. **3**, 021402(R) (2019).

[10] Yu Li, Qianqian Wang, **Yuanji Xu**, Wenhui Xie and Yi-feng Yang*, Nearly degenerate $p_x + ip_y$ and $d_{x^2-y^2}$ pairing symmetry in the heavy fermion superconductor YbRh_2Si_2 , Phys. Rev. B **100**, 085132 (2019).

[11] Haijiang Liu, **Yuanji Xu**, Yigui Zhong, Jianyu Guan, Lingyuan Kong, Jun-zhang Ma, Yaobo Huang, Qiuyuan Chen, Genfu Chen, Ming Shi, Yi-feng Yang and Hong Ding*, Hybridization effects revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy in heavy-fermion Ce_2IrIn_8 , Chin. Phys. Lett. **36**, 097101 (2019).

致 谢

时间过得飞快，转眼间我也要博士毕业了。在这六年半的学习生活中，导师杨义峰研究员一直陪伴着我的成长。杨老师对我们的要求很高，一直把我们按照独立科研工作者的方式培养，给我树立了正确的方向。同时在生活中，他对我也非常关心，小到生活节奏、组内活动的组织，大到为人处事的道理。不仅在科研上给予了我很大的帮助，在生活中，他的努力与对科研的激情也深深的感染着我。

科研的压力很大，少不了家人同学的陪伴。在这里我要感谢陪我一路走来的付召明老师、刘瑜老师、谢能师兄、宋士儒师兄、张树峰师兄、魏兰英师姐、刘敏师姐、李宇师兄，他们都是有着梦想的人，毕业后在各个方向都做的不错。同时还要感谢组内的其他的同学，他们是胡丹青、韩儒磊、黄东宸、王倩倩、孙倩、董建军、龙卓青、王梦凡、盛玉韬、曹迎迎、赵尹陬、张帅康。也要感谢我的朋友曾进峰、张鹏飞、黄瑞珍、徐远锋。

最后感谢我的家人一如既往的对我学习工作的支持。

