

轨道选择性相变*

——多轨道物理中一类独特的现象

张宇钟[†]

(同济大学物理科学与工程学院 上海市特殊人工微结构材料与技术重点实验室 上海 200092)

2013-08-23收到

[†] email: yzzhang@tongji.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20140503

Orbital selective phase transitions

——a unique phenomenon in multi-orbital systems

ZHANG Yu-Zhong[†]

(Shanghai Key Laboratory of Special Artificial Microstructure Materials and Technology, School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

摘要 金属—绝缘体相变是凝聚态物理中被大量研究并有广泛应用前景的一种物理现象。通常具有巡游性的电子由于受到各种因素(如无序或电子相互作用等)的影响发生局域化,从而形成了金属—绝缘体相变。然而在实际材料中,由于电子还具有轨道属性而使该相变的发生变得更加复杂。文章简要回顾了一类考虑电子轨道自由度后发生的较为特殊的金属—绝缘体相变——轨道选择性相变,即由于电子相互作用的影响而在同一原子壳层中出现局域化的电子和巡游电子共存的现象,并讨论了其形成机理和相关的实验。

关键词 金属—绝缘体相变, 轨道自由度, 电子相互作用, 多轨道哈巴德模型, 动力学平均场

Abstract The metal-to-insulator transition (MIT) is an extensively studied phenomenon in condensed matter physics, which has wide applications in industry since it is usually accompanied by huge resistivity changes. Various factors like disorder or electronic interaction, etc. can lead to localization of itinerant electrons and consequently the MIT. However, in real materials, such a transition becomes complicated because orbital degrees of freedom are involved. In this paper, we review one kind of MIT, named orbital selective phase transition, where orbital degrees of freedom are taken into consideration and localized and itinerant electrons coexist in one atomic shell due to the interactions between electrons. Different mechanisms and related experiments will be discussed.

Keywords metal-to-insulator transition, orbital degrees of freedom, electron interactions, multi-orbital Hubbard model, dynamical mean-field theory

1 多轨道物理研究的重要性和紧迫性

金属—绝缘体相变^[1]通常伴随着导电性能的剧烈变化,因此可以广泛地应用于人类的生产与

生活中,最直接的应用就是电子开关。而能通过调控如温度或压力等的外部参数引发这样的相变的材料比比皆是,但形成机制却不尽相同。这与绝缘体具有以下的不同分类有关:如能带被完全填满而导致的绝缘体,称为能带绝缘体;能带未填满,但由于电子和晶格之间或者电子和电子之间存在相互作用,并在一定条件下形成基态可以

* 国家自然科学基金(批准号: 11174219)、高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20110072110044)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-13-0428)、教育部留学回国人员科研启动基金和上海高等学校特聘教授(东方学者)岗位计划(批准号: 沪教委人[2012]53号)资助项目

用单个斯莱特(Slater)行列式来表达的、具有长程有序状态的绝缘体,称为斯莱特绝缘体;同样由于电子和电子之间存在库仑排斥作用,在能带半满填充时形成没有任何长程有序的绝缘体,称为莫特(Mott)绝缘体;另外,由于无序引起电子局域化从而形成的绝缘体,称为安德森(Anderson)绝缘体;最近引起极大关注的拓扑绝缘体则是由于特殊的能带拓扑结构导致的体内是绝缘体而体表是金属的一种特殊状态。

这里我们主要关注由电子相互作用的变化导致的金属—绝缘体相变。描述此类相变的最简模型是单带的哈巴德(Hubbard)模型。虽然该模型仅考虑电子具有电荷和自旋两种属性,但电子的动能和在位(onsite)库仑排斥势能之间的竞争却导致了令人意想不到的复杂相图,其中包括各类反铁磁态、铁磁态、自旋液体状态以及超导态等等。可是在将该模型应用于理解实际材料中发生的更为复杂的相变过程时仍然显得捉襟见肘。这是因为电子在实际材料中除了具有自旋和电荷两种属性外,还具有轨道属性。轨道是电子云在材料中的形状,除了s轨道电子云在空间呈各向同性分布以外,其他轨道都表现出空间分布的不均匀性。早在上个世纪末,人们就已意识到这一属性对理解过渡金属氧化物中如庞磁阻(colossal magnetoresistance)效应等奇特物理现象的重要性^[2]。但随着新材料的合成及新理论研究的不断推进,多轨道物理愈发显示其在正确理解各类物理现象中不可或缺的地位,即使是以往人们认为可以用单轨道的哈巴德模型描述的体系,如今看来轨道属性仍然不可忽略。

例如,人们熟悉的铜氧基高温超导体^[3],能带结构计算表明,仅有一条能带穿越费米(Fermi)面。因此为了简化理论研究,通常人们会首先得到能拟合该条穿越费米面的能带的紧束缚模型参数,结合在位的电子库仑相互作用,给出一个有效的单轨道哈巴德模型来研究铜氧基高温超导体的相图。虽然这样的模型可以解释一些与铜氧基高温超导体有关的物理现象,但却始终存在无法自圆其说的地方。特别是在比较镧铜氧和汞钡铜

氧的超导转变温度时遇到了困难。基于单轨道哈巴德模型的理论计算,给出了镧铜氧比汞钡铜氧具有更强烈的形成超导的倾向,而事实上,实验发现镧铜氧的超导转变温度要低于汞钡铜氧。这样的矛盾可以通过在模型中引入靠近费米面的另一条能带,并与穿越费米面的能带共同构成一个多轨道的哈巴德模型来解决。进一步增加轨道的数量并不会改变定性的结果,即镧铜氧的超导不稳定性低于汞钡铜氧,这与实验结果相符^[3]。

又例如钛氧氯材料^[4],在常温常压未掺杂情况下,它是一个层状的莫特绝缘体材料。由于存在晶格场劈裂,钛原子上剩余的一个d电子占据能量非简并的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道,同时还要考虑较强的在位电子的排斥作用。钛氧氯材料是典型的可以用一个单轨道哈巴德模型描述的体系。类比铜氧基高温超导体,不禁使人们想到是否可以通过在层间插入一些施主元素,最终获得钛基的高温超导体。可令人惊奇的是,实验学家在层间插入钠原子后,始终无法使钛氧氯材料金属化,这是无法用单轨道哈巴德模型来理解的现象。我们发现,只有同时考虑钛的多个d轨道以及钠离子的贡献,才能对实验现象做出正确的描述^[4]。

从以上两个例子我们不难看出多轨道物理的重要性。近年来,铁基高温超导体的发现使人们进一步意识到全面理解多轨道物理的紧迫性^[5]。这是因为与铜氧基高温超导体不同,能带理论计算显示多条能带同时穿越费米面。如此复杂的能带结构是无法用一个有效的单轨道紧束缚模型来描述的。另外有迹象表明,铁基超导体中不同轨道可能对磁性和超导电性起着不同的作用^[6]。

2 多轨道物理中的一类独特现象——轨道选择性相变的研究意义

了解了多轨道物理的重要性,下面我们将主要回顾在考虑轨道自由度后出现的一种独特现象,即轨道选择性相变^[7, 8]。它是指随着在位的电子排斥作用的增强,不同轨道渐次地发生金属—绝缘体转变,以致于在某些区域出现巡游电子和

局域电子共存的状态，也就是轨道选择性状态。

这样的状态有可能广泛存在于不同的材料中，如一开始该状态是用来解释钙锶钨氧材料中发现的奇特现象^[9, 10]，但后来被逐渐推广应用到很多其他的关联体系中，像铁基超导体^[11-14]、过渡金属氧化物^[15, 16]和双层的氮³^[17, 18]等等。而且人们已经意识到轨道选择性相变也存在于同时拥有f电子和s, p, d电子的重费米子材料中，这时候该相变被称作近藤分解(Kondo breakdown)^[19-21]。因此理解该状态的起源、物理性质对人类提高认识客观世界的能力有着重要的意义。

另外，虽然我们这里主要讨论轨道选择性的金属-绝缘体相变，但轨道选择性相变的概念已经推广到了磁性相变^[22, 23]。本文将集中介绍轨道选择性金属-绝缘体相变的起源以及与之相关的一些材料。

3 相关材料中的轨道选择性相变研究

3.1 钙锶钨氧材料中的轨道选择性相变

钙锶钨氧($\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$)材料是极具吸引力的多轨道体系，随着x的变化，该材料从手性的p波超导体(Sr_2RuO_4)过渡为莫特绝缘体(Ca_2RuO_4)，过渡期间展现出丰富的相图^[10, 24]。特别是在 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 的区域，磁化率的测量结果显示，该体系中存在着单个局域化的自旋，而电导测量显示，该体系仍处于金属态，并且表现重费米子行为^[25]。在不含f电子的体系中，这样的现象是极为罕见的。为了解释这一现象，轨道选择性相变应运而生^[9]。具体的物理图像是：在钙锶钨氧材料中4个4d轨道的电子占据3个简并的 t_{2g} 轨道(d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx})。由于晶格场的作用，这3个轨道形成的能带劈裂成一条带宽较宽的二类 d_{xy} 能带和两条带宽较窄的类一维 $d_{yz, zx}$ 能带。通过结合第一性原理和动力学平均场计算发现，随着在位的电子间相互作用的增强，体系确实出现了多个相变。也就是说，从金属态到绝缘态的转变是需要经历一个轨道选择性相，即 $d_{yz, zx}$ 轨道中出现了能隙，但 d_{xy}

轨道还是保持金属态。

虽然轨道选择性相变给出了形成局域和巡游电子共存的简单物理图像，但这一图像是否能应用于钙锶钨氧材料却还存在着大量的争论。方忠等人^[26]通过第一性原理计算指出，在钙替换锶的过程中，由钨周围的氧构成的八面体(RuO_6)的旋转和倾斜是理解实验的关键。研究表明，强烈的 RuO_6 的旋转将明显地减小 d_{xy} 轨道的带宽而不是 $d_{yz, zx}$ 轨道的带宽。这样的结果最终导致在 d_{xy} 轨道中的电子自旋方向被极化，同时出现一个无能隙，而 $d_{yz, zx}$ 轨道的电子仍然保持巡游性。该图像与轨道选择性相变理论有着本质的区别。为了解释 RuO_6 八面体畸变的效果，戴希等人^[27]提出了一个 d_{xy} 轨道带宽小于 $d_{yz, zx}$ 轨道带宽的多轨道哈巴德模型，同时引入一个负的晶格场劈裂 $\Delta = \epsilon_{yz/xz} - \epsilon_{xy}$ 。通过应用隶玻色子(slave boson)平均场计算(即引入一个与费米子耦合的玻色场但同时加上约束条件的平均场方法)，重新获得了轨道选择性相变，但 d_{xy} 轨道随着在位电子相互作用的增强，首先形成绝缘态。后来，Liebsch等人^[28]基于能带结构计算又提出了不同的看法。他们认为晶格场劈裂应该是正的。通过运用动力学平均场计算，他们发现在晶格场劈裂和在位电子排斥的共同作用下， d_{xy} 轨道全填满，形成能带绝缘体，而 $d_{yz, zx}$ 轨道同时发生莫特金属-绝缘体相变，也就是说，钙锶钨氧材料中没有轨道选择性相变。最近，又有局域密度近似加动力学平均场的理论研究^[29]指出，晶格场劈裂既不是正的，但又没有发现轨道选择性相变。

另外，除了理论上对是否可以用轨道选择性相变来描述钙锶钨氧材料在 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 区域的实验现象存在大量的争论外，实验上也有不同的看法。如在 $x=0.2$ 时，有的角分辨光电子谱实验支持轨道选择性相变的物理图像^[30]，而有的角分辨光电子谱实验却同时在费米面上观测到了三条能带，即没有出现轨道选择性相变^[31]。

3.2 铁基超导材料中的轨道选择性相变

近年来，铁基超导体的出现引起了人们对多

轨道哈巴德模型更多的关注。这是因为能带理论显示有多条能带同时穿越费米面，而且声子谱的计算^[32]表明，电子相互作用对高温超导电性起着决定性的作用。因此，包含了多个轨道的电子动能项以及轨道内和轨道间的库仑相互作用和洪特规则耦合的多轨道哈巴德模型，成为理解不同铁基超导体的相图的最基本模型^[33]。

从发现铁基高温超导体伊始，到底是从强耦合极限还是从弱耦合极限出发来理解超导电性和磁性一直是科学界争论的焦点^[34]。事实上，两种出发点都有一些实验和理论的支持^[35]。最近人们提出折衷的模型，即假定铁基超导体中同时存在局域电子和巡游电子，并由此来理解超导和磁性的起源^[36, 37]。但对为什么铁基超导体中会共存局域电子和巡游电子还没有解释。而以往为理解钙锶钒氧体系所提出的各种轨道选择性相变的机制已不再适用。原因是在低温下，多数铁基高温超导体母态都具有反铁磁性且轨道不简并，而钙锶钒氧材料在 $0.2 \leq x \leq 0.5$ 区域表现顺磁性且轨道简并；另外，在铁基超导体中，各个穿越费米面的电子轨道的带宽几乎相同，而在钙锶钒氧材料中，各个电子轨道的能带宽度有明显区别。这些差别意味着用来解释钙锶钒氧体系提出的轨道选择性相变的机制不适用于铁基超导体。因此，如果接受双交换模型，或者说接受铁基超导体中共存局域电子和巡游电子的观点，我们就需要一种新的引起轨道选择性相变的机制。最近，虽然有实验^[14]和理论^[11-13]同时表明，在钾铁硒材料中可能会有轨道选择性相，但具体机制还不确定^[8]。

3.3 过渡金属氧化物中的轨道选择性相变

除了上述热点材料中可能存在轨道选择性相变外，其他一些过渡金属氧化物中也有可能存在这样的相变。如氧化钴，高压实验发现有两个相变，一个在 60 GPa，另一个在 130 GPa。室温的 X 射线发射谱显示，在 140 GPa 时会发生从高自旋态到低自旋态的转变。因此第二个相变可以简单地与自旋状态的转变联系起来，但第一个相变就无法理解了。黄等人^[16]运用密度泛函理论加动

力学平均场计算指出，第一个相变可能与轨道选择性相变有关。这里钴的 3d 壳层中的 t_{2g} 轨道在 60 GPa 后形成金属态，而 e_g 轨道仍保持绝缘态。同样的情况也发生在氧化亚铁中。局域密度近似加动力学平均场理论计算显示，常压下氧化亚铁是绝缘体，但在压强高于 60 GPa 后，氧化亚铁就发生轨道选择性相变，即变成 e_g 轨道仍保持绝缘态而 t_{2g} 轨道却形成金属态^[15]。这一结果和高压 X 射线发射谱数据相吻合。

轨道选择性相变的物理图像也可应用于加压后的钛氧氟材料^[38]。第一性原理分子动力学研究预言，加压后该材料会发生两次相变，即在从莫特绝缘态过渡到金属态的过程中会经历一个中间态，这个中间态是 $d_{x^2-y^2}$ 轨道由于二聚化保持有能隙的状态，而 d_{yz} 轨道率先形成了金属态。当然这样的预言还需要进一步的实验验证。

3.4 其他体系中的轨道选择性相变

轨道选择性相变这一概念还被应用于双层的 ^3He 系统中。实验上^[18]， ^3He 薄膜生长在一个石墨和 ^4He 的双层衬底上。开始生长时，第一层 ^3He 先形成单层液体。随着 ^3He 的增加，第二层液体开始形成。这时双层的 ^3He 系统的底层是由近局域化的费米子构成，而顶层是由巡游的费米子构成。低于某个特征温度 T_0 时，该双层结构随着 ^3He 原子数密度的增加呈现有效质量逐渐增强的费米液体行为。当 ^3He 密度高于某个临界密度后，底层完全局域化而顶层还保持液体状态。这样的底层首先出现固化的现象可以用轨道选择性相变来描述^[17]。

4 轨道选择性相变的理论研究和理论模型

虽然实验上想要确认轨道选择性相变的存在还需要更多的证据，但这一现象早已引起了理论学家的强烈兴趣。下面我们将总结一下最近与探索轨道选择性相变机制相关的理论工作。

4.1 理论模型与方法

研究轨道选择性相变的最简模型是两轨道哈巴德模型^[8]:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle [ij] \sigma} t_{ij,\gamma} c_{i\gamma\sigma}^\dagger c_{j\gamma\sigma} + U \sum_{i\gamma} n_{i\gamma\uparrow} n_{i\gamma\downarrow} + (U' - J) \sum_{i\gamma > \gamma'} n_{i\gamma} n_{i\gamma'} - 2J \sum_{i\gamma > \gamma'} S_{i\gamma} \cdot S_{i\gamma'}, \quad (1)$$

这里 $t_{ij,\gamma} = t_\gamma(t'_\gamma)$ 表示最近邻 $\langle ij \rangle$ (次近邻 $[ij]$) 格点间同一轨道内的电子跃迁, 下标 $\gamma = \alpha, \beta$ 表示轨道, $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 表示自旋。 U, U', J 分别代表轨道内、轨道间的库仑相互作用以及洪特规则耦合强度。我们取 $U = U' + 2J$, 以满足旋转不变的要求。由于配对跃迁项 $-J \sum_{i\gamma > \gamma'} c_{i\gamma\uparrow}^\dagger c_{i\gamma\downarrow}^\dagger c_{i\gamma'\uparrow} c_{i\gamma'\downarrow}$ 对轨道选择性相变影响较小, 因此并没有在(1)式中明确地给出。另外, $c_{i\gamma\sigma}^\dagger$ 和 $c_{i\gamma\sigma}$ 分别是 i 格点 γ 轨道具有 σ 自旋的电子产生和湮灭算符。 $n_{i\gamma} = n_{i\gamma\uparrow} + n_{i\gamma\downarrow}$ 及 $S_{i\gamma}$ 分别是粒子数和自旋算符。

通常人们运用动力学平均场来求解这一模型。动力学平均场是将一个格点模型映射到一个杂质模型的理论。这样的映射在配位数趋于无限的时候是严格的。通过引入本地格林函数和自能与杂质格林函数和自能分别相等的自洽条件, 再运用恰当的解杂质问题的方法, 就可以求解一个格点多体问题了。

不过, 动力学平均场理论虽然能精确地处理动力学关联, 但它却完全忽略了空间涨落。通常空间涨落在低维系统中比较重要。为了研究空间涨落的影响, 人们提出了动力学平均场方法的团簇拓展, 即将原先动力学平均场中的单个格点替换成团簇, 放入自洽求解的媒质中。这样就能部分考虑空间涨落。可以想象, 团簇越大, 对空间涨落的描述就越精确。动力学团簇近似的自洽条件可以写成

$$G_c(\mathbf{K}, i\omega_n) = \frac{N_c}{N_t} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n + \mu - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} - \Sigma(\mathbf{K}, i\omega_n)} = \frac{1}{G_0^{-1}(\mathbf{K}, i\omega_n) - \Sigma(\mathbf{K}, i\omega_n)}, \quad (2)$$

这里 G_c 既是格点模型又是杂质模型的团簇格林

函数, 下标 C 表示团簇, \mathbf{K} 表示团簇的波矢, 而 $\tilde{\mathbf{k}}$ 表示围绕着 \mathbf{K} 点的 Wigner—Seitz 原胞的波矢。 N_c 和 N_t 分别是团簇中的格点数和总的格点数。 $G_0(\mathbf{K}, i\omega_n)$ 是 Weiss 场。如果取 $N_c=1$, $\mathbf{K}=(0, 0)$, 以及在整个布里渊区对 $\tilde{\mathbf{k}}$ 求和, 该自洽条件就是动力学平均场的自洽条件。如果取 Bethe 格子并考虑 Néel 反铁磁序, 则自洽条件变为^[22]

$$G_{0,A,\sigma}^{-1} = i\omega_n + \mu - t_\gamma^2 G_{B,\sigma} - t_\gamma^2 G_{A,\sigma}, \quad (3)$$

$$G_{0,B,\sigma}^{-1} = i\omega_n + \mu - t_\gamma^2 G_{A,\sigma} - t_\gamma^2 G_{B,\sigma}, \quad (4)$$

这里 A 和 B 分别表示两个具有不同净自旋极化方向的子格子, $i\omega_n$ 是松原频率, μ 是化学势, 用来控制填充数, σ 表示自旋。

动力学平均场方法的关键是选取合适的杂质解, 这里仅简要介绍一下数值上严格的方法——弱耦合连续时间量子蒙特卡罗方法。该方法是将杂质模型的格林函数以相互作用 U 为小量作费曼图展开。它与强耦合连续时间量子蒙特卡罗方法相比, 在团簇比较大的情况下更有优势。由于不需要做 Suzuki—Trotter 分解, 所以能处理比 Hirsch—Fye 量子蒙特卡罗方法^[52]更低的温度。而相对于数值重整化群方法, 它能同样精确地处理上下哈巴德带和准粒子峰。

最后, 由于动力学平均场方法的团簇拓展运算量庞大, 无法较全面地考虑多种磁性状态。而引入次近邻跃迁后, 恰恰存在多种磁序竞争的情况, 因此, 我们将运用简单的 Hatree—Fock 近似, 对不同的磁序进行统一处理^[8]。当然, 我们也同时运用动力学平均场方法对部分结果进行了验证, 发现简单的平均场近似从定性上可以准确地描述轨道选择性相变。我们考虑的磁性状态如图 1 所示。

4.2 轨道选择性相变的机制

在为钙锶钒氧材料首次提出轨道选择性相变之后, 人们开始致力于理解这一相变的起源以及它的性质^[7]。其中涉及了多种理论方法, 如动力学平均场方法、Gutzwiller 变分方法、行列式量

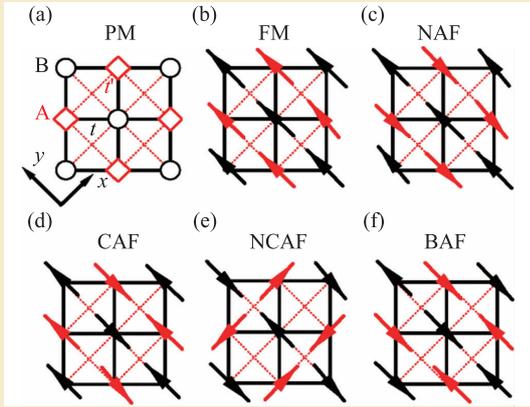


图1 不同磁性状态的卡通图^[8] (a)顺磁态(PM)。坐标系和子格子的选取也显示在图中；(b)铁磁态(FM)；(c)Néel反铁磁态(NAF)；(d)共线反铁磁态(CAF)；(e)非共线反铁磁态(NCAF)；(f)双共线反铁磁态(BAF)

子蒙特卡罗方法、以及把费米算符写成隶自旋与自旋子的形式同时引入约束的隶自旋(slave spin)平均场方法等等。其中动力学平均场方法还可以按解杂质问题的手段不同分为动力学平均场加严格对角化方法、动力学平均场加Hirsch-Fye量子蒙特卡罗方法和动力学平均场加连续时间量子蒙特卡罗方法。下面我们回顾一下通过以上理论方法提出的5种可能诱导轨道选择性相变的机制。

4.2.1 不同的轨道具有不同的带宽

不同轨道具有不同带宽这一机制是由 Anisimov 等人基于动力学平均场加无交叉近似的计算结果首次提出来的^[9]，但很快受到了 Liebsch 的质疑^[39]。Liebsch 认为，两轨道模型((1)式)在不考虑自旋翻转项时应该没有轨道选择性相变，相变只是无交叉近似或是忽略轨道间的电子相互作用造成的假象。但 Koga 等人又否定了 Liebsch 的结论^[40]。他们认为，自旋翻转和配对跃迁项是形成轨道选择性相变的关键。不过后续大量的基于不同理论方法的研究发现，只要两个轨道的带宽比足够小，洪特规则耦合足够大，无论是零温还是有限温度，轨道选择性相变一定存在，且与自旋翻转和配对跃迁项无关^[41]。

但以上的研究均基于 Bethe 格子，没有考虑

空间涨落的效果。Bouadim 等人虽然运用行列式量子蒙特卡罗方法证实了在考虑量子涨落后轨道选择性相变依然存在，但他们是基于简化了的铁磁近藤格点模型得出的结论^[42]。因此究竟空间涨落对二轨道哈巴德模型有什么影响还需要进一步研究。我们运用动力学团簇近似加弱耦合连续时间量子蒙特卡罗方法，在方格子上取4个格点作为一个团簇，对非定域的关联效应进行研究，发现所得到的相图(见图2)远比已知的相图要复杂^[43]。这里 $J/U=0.25$ ， $U'/U=0.5$ 。温度取 $T/t=0.1$ ，带宽比为 $W_2/W_1=0.5$ 。

整个相图显示有5个不同的相，其中两个是不同状态下共存的相。第一个共存相是从 $Ult=2.8$ 到 $Ult=3.4$ ，是窄带中局域化电子和宽带中的巡游电子共存的状态。有趣的是，宽带中的电子已不再显示费米液体行为，而是非费米液体行为。这可以从电子自能在费米面附近的趋势来进行分辨。非费米液体在费米面附近电子自能趋于一个有限值，也就是说，费米面上的准粒子寿命并不是无限长的。第二个共存相比较新颖，在 $Ult=1.4$ 到 $Ult=1.8$ 之间，是窄带中的非费米液体和宽带中的费米液体共存的状态。除了这2个共存相外，还有3个非共存的相，它们分别是费米液体金属相、非费米液体金属相以及莫特绝缘相。

4.2.2 不同的轨道具有不同的能带色散关系

从上文我们知道，不同的带宽机制已被人们广泛地讨论了，但不同轨道具有不同色散关系的情况却鲜有人问津。直到铁基超导体出现后，它的重要性才逐渐被意识到^[22]。如表1所示，铁基

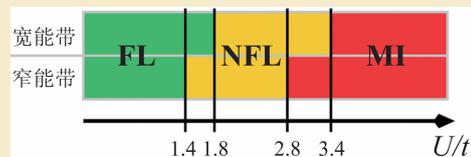


图2 在不同轨道具有不同带宽机制下考虑空间涨落后的相图^[43](图中缩写FL, NFL, MI分别表示费米液体金属态、非费米液体金属态、莫特绝缘态。垂直的黑线表示相边界， U 表示轨道内电子相互作用强度)

表1 通过能带理论计算得到的铁基超导体LaOFeP的同一轨道内、最近邻(t_γ)和次近邻(t'_γ)格点间电子的跃迁能量

γ	d_{xy}	d_x	$d_{x^2-y^2}$	d_z	$d_{z^2-y^2}$
t_γ/meV	-342	231	130	231	-257
t'_γ/meV	106	268*	22	268*	156
$ t'_\gamma/t_\gamma $	0.31	1.16	0.17	1.16	0.61

*该次近邻格点间电子跃迁能量 t'_γ 取的是沿[100]和[010]方向相应的次近邻格点间电子跃迁能量的平均值

超导体每条轨道的次近邻和最近邻跃迁能量的比值 t'_γ/t_γ 差别巨大^[44]，这意味着铁基超导体每条轨道的能带色散关系完全不同。正如我们前面提到的，铁基超导体可能处于巡游电子和局域电子共存的状态，而现有的轨道选择性相变的机制又不适用于铁基超导体，那么，不同轨道的能带色散关系具有差别是否会诱导轨道选择性相变就成了理解铁基超导体可能发生轨道选择性相变的关键。

为了抓住基本的物理，我们基于两个轨道具有不同的 t'_γ/t_γ 比值的二轨道哈巴德模型，运用双子格子动力学平均场加弱耦合量子蒙特卡罗方法进行研究^[22]。相互作用参数依然选取 $J/U=0.25$ ， $U'/U=0.5$ 。为了简化自治方程，我们选用 Bethe 格子，并只考虑 Néel 反铁磁序。 t'_α/t_α 和 t'_β/t_β 分别取 0.65 和 0。

从图3我们可以看到，填充数为半满时，如此简单的模型会导致非常复杂的相图。图中纵坐标是温度 T ，横坐标 U 是轨道内电子相互作用强度。在每个轨道中都会依次发生从顺磁金属到反铁磁金属再到反铁磁绝缘态的相变，但不同轨道具有不同的临界值，这就导致了共存相的出现。例如取定 $T/t=0.5$ ，我们会发现，随着相互作用的增强，会接连地发生如下的相变：首先从两个轨道都是顺磁金属到第一个共存相，即一个轨道是顺磁金属，另一个是反铁磁金属；再到两个轨道都是反铁磁金属；然后进入另一个共存相，即一个轨道保持反铁磁金属态，而另一个则形成反铁磁绝缘体；最终到达两个轨道都是反铁磁绝缘体的状态。

以上的研究虽然肯定了轨道选择性相变的存

在，但由于过度的简化(如选用 Bethe 格子，并只考虑 Néel 反铁磁序和多种因素的并存，如带宽和 t'_γ/t_γ 比值都不同等等)，导致无法肯定这一相变在层状材料中是否真的能发生以及是否真的是由不同轨道具有不同 t'_γ/t_γ 比值引起的。为了克服以上困难，我们选用 Hartree—Fock 近似求解两轨道哈巴德模型((1)式)，并考虑多种不同的磁序^[8]。

通过计算发现，不同轨道具有不同的能带色散关系，这确实是引起轨道选择性相变的关键因素。图4是在 $U-t'_\alpha$ 平面内的相图，这里 $t_\alpha=1$ ， $t_\beta=1$ ， $t'_\beta=0$ 。相互作用仍然取 $J/U=0.25$ ， $U'/U=0.5$ 。填充数仍为半满。我们发现，轨道选择性相占据

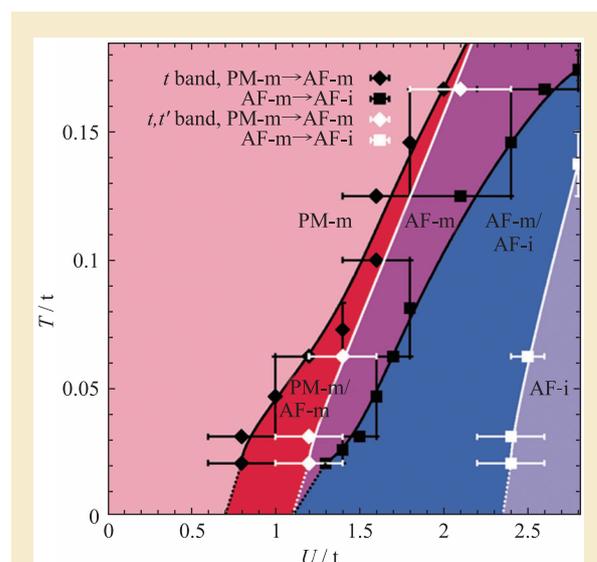


图3 在不同轨道具有不同 t'/t 机制下，在 Bethe 格子上运用双子格子动力学平均场得到的相图^[22]。 t band 表示 $t_\beta=1$ ， $t'_\beta=0$ 的轨道， t ， t' band 表示 $t_\alpha=1$ ， $t'_\alpha=0.65$ 的轨道(下标 α ， β 分别代表两条不同的轨道)。确定相边界时的误差也已显示在图中。缩写 PM，AF 分别表示顺磁和反铁磁，m 和 i 代表金属和绝缘体，t 是跃迁能量单位

了一个非常大的区域。相图中从 Néel 反铁磁序到非共线反铁磁序以及从顺磁金属到 Néel 反铁磁绝缘体的相变是一阶相变，其余都是二阶相变。另外，我们发现，剔除能带宽度不同的影响，轨道选择性相变依然存在；但剔除色散关系不同的因素，轨道选择性相变就消失了。我们接着调节洪特规则耦合强度，发现与不同轨道具有不同带宽的机制相反，洪特规则耦合强弱在色散关系不同

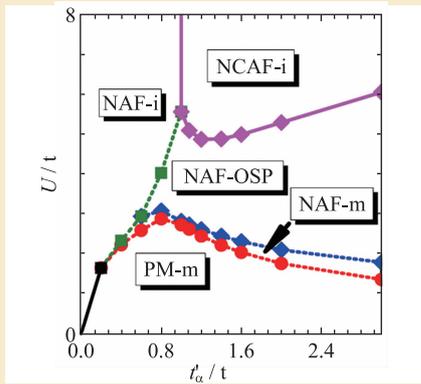


图4 不同轨道具有不同机制下在方格子上运用平均场得到的相图^[8]。 U 表示轨道内电子相互作用强度， t 是跃迁能量单位。 t'_α 为 α 轨道的次近邻格点间电子跃迁能量。不同的物态已在图中用缩写标明，如PM，NAF，NCAF，OSP，m，i分别表示顺磁态、Néel反铁磁态、非共线反铁磁态、轨道选择性状态、金属态、绝缘态。实线和虚线分别表示一阶和二阶相变

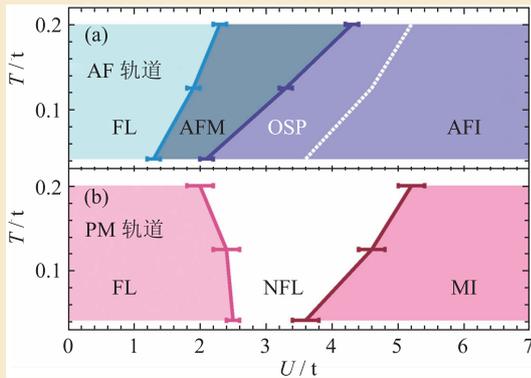


图5 在不同轨道具有不同磁性状态机制下，在方格子上运用动力学团簇近似得到的相图^[45]。 T 表示温度， U 表示轨道内电子相互作用强度， t 是跃迁能量单位。AF轨道表示允许反铁磁态的轨道。PM轨道表示只允许取顺磁态的轨道，该限制可等效地看作是引入了较强的次近邻跃迁后引起强自旋阻挫的情况。FL，NFL，MI，AFM，AFI，OSP分别表示费米液体、非费米液体、莫特绝缘体、反铁磁金属、反铁磁绝缘体和轨道选择性相

的机制下对轨道选择性相变影响不大。最后，调节 t'_β 以及改变填充数虽然都会最终压制轨道选择性相变，但它不会立即消失。也就是说，由不同轨道具有不同的能带色散关系引起的轨道选择性相变非常稳定。

4.2.3 其他三种机制

虽然在上节我们揭示了轨道选择性相变的新机制，但空间涨落对该机制的影响还并不清楚，因此，我们运用4格点的动力学团簇近似加强耦合连续时间量子蒙特卡罗方法，在方格子上研究二轨道哈巴德模型^[45]。但这时如果考虑次近邻跃迁会导致比较严重的负号问题。为了避开这一问题，我们对该模型做了简化。众所周知，次近邻跃迁的增强会在一定范围内形成自旋强阻挫现象，从而出现自旋液体状态。因此，我们在实际计算中，取两个轨道都没有次近邻跃迁的情况，但限定一个轨道只能取顺磁态，即等效地看作这一轨道内有较强次近邻跃迁的情况，而另一轨道由于没有次近邻跃迁，因而易于形成反铁磁态。

我们对上述系统做了研究，图5是 $U-T$ 平面内的相图。这里 $J/U=0.125$ ， $U'/U=0.75$ 以及半满填充。 U 、 U' 、 J 分别表示轨道内电子相互作用、轨道间电子相互作用、洪特规则耦合强度。我们可以发现，在限定顺磁态的轨道中，发生了从费米液体到非费米液体再到莫特绝缘体的相变。在允许反铁磁态的轨道中，发生了从费米液体到反铁磁金属再到反铁磁绝缘体的相变。综合这些相的边界，我们可以清楚地看到，在所研究的温度范围内，存在着一个很明显的金属与绝缘体共存的轨道选择性相。这样的共存状态，我们也可以认为是由不同轨道具有不同磁性状态导致的。

最后，我们介绍另外两种，分别由 Medici 等人^[46]和 Werner 等人^[47]提出的机制。通过运用动力学平均场加强耦合连续时间量子蒙特卡罗方法研究二轨道哈巴德模型，Werner 等人发现，在偏离半满填充时，晶格场劈裂将导致轨道选择性相变。因为当化学势升高时，电子会首先填充其中

一个能量较低的轨道，而另一个轨道保持莫特绝缘体状态。

Medici 等人提出了另一个完全不同的轨道选择性相变的机制。但这时轨道数必须大于 3 条。具体图像是在一个多轨道系统中，例如一个三轨道系统，受到晶格场的作用劈裂为两条简并或近简并能级和一条独立的能级，由于简并度越大，意味着电子的动能越大，就需要更高的电子相互作用来驱动莫特金属—绝缘体相变，因此就会诱发轨道选择性相变。

5 结束语

以上我们回顾了可能存在轨道选择性相变的几种材料以及与该相变起源相关的理论研究。虽然要确认轨道选择性相变的存在还需要进一步的实验，但理论工作表明，能引起轨道选择性相变的机制很多，条件也不苛刻，如(1)在整数填充

时，不同轨道具有不同的带宽；(2)体系具有不同的轨道简并度，且存在恰当的晶格场劈裂。在以上两种机制中洪特规则耦合起到了关键作用；(3)存在晶格场劈裂且填充数偏离半满；(4)在整数填充时，不同轨道具有不同的磁性状态；(5)不同的轨道具有不同的能带色散关系。最后两种机制与洪特规则耦合以及带宽比无关。特别是最后一种机制，填充数偏离半满时，轨道选择性相变也不会立即消失，而且不同轨道具有不同色散关系在自然界较为普遍。这是因为除了 s 轨道空间电子云分布是各向同性外，其他轨道都呈空间不均匀分布，这就容易导致相邻格点间不同轨道的杂化强度随电子云的空间分布不同而不同，最终形成不同轨道具有不同的能带色散关系。因此，虽然目前还没有清晰的实验毫无争议地证实轨道选择性相变的存在，但由于轨道选择性相变的机制非常普遍，也易于实现，我们相信轨道选择性相变应普遍存在于自然界。

参考文献

- [1] Imada M, Fujimori A, Tokura Y. *Rev. Mod. Phys.*, 1998, 70: 1039
- [2] Tokura Y, Nagaosa N. *Science*, 2000, 288: 462
- [3] Sakakibara H, Usui H, Kuroki K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 057003
- [4] Zhang Y Z, Foyevtsova K, Jeschke H O *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 146402
- [5] Dagotto E, Moreo A, Nicholson A *et al.* *Frontiers of Physics*, 2011, 6: 379
- [6] Ding M C, Lin H Q, Zhang Y Z. *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 125129
- [7] Yao Y, Zhang Y Z, Lee H *et al.* *Mod. Phys. Lett. B*, 2013, 27: 1330015
- [8] Zhang Y Z, Lee H, Lin H Q *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 035123
- [9] Anisimov V I, Nekrasov I A, Kondakov D E *et al.* *Eur. Phys. J. B*, 2002, 25: 191
- [10] Nakatsuji S, Maeno Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 84: 2666
- [11] Bascones E, Valenzuela B, Calderon M J. *Phys. Rev. B*, 2012, 86: 174508
- [12] Yu R, Si Q. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110: 146402
- [13] de'Medici L, Giovannetti G, Capone M. arXiv:1212.3966
- [14] Yi M, Lu D H, Yu R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110: 067003
- [15] Shorikov A O, Pchelkina Z V, Anisimov V I *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82: 195101
- [16] Huang L, Wang Y, Dai X. *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 245110
- [17] Beach K S D, Assaad F F. *Phys. Rev. B*, 2011, 83: 045103
- [18] Neumann M, Nyeki J, Cowan B *et al.* *Science*, 2007, 317: 1356
- [19] Pépin C. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 206401
- [20] De Leo L, Civelli M, Kotliar G. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 256404
- [21] Vojta M. *J. Low Temp. Phys.*, 2010, 161: 203
- [22] Lee H, Zhang Y Z, Jeschke H O *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 220506(R)
- [23] Caron J M, Neilson J R, Miller D C *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 85: 180405(R)
- [24] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K *et al.* *Nature*, 1994, 372: 532
- [25] Nakatsuji S, Hall D, Balicas L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90: 137202
- [26] Fang Z, Nagaosa N, Terakura K. *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 045116
- [27] Dai X, Kotliar G, Fang Z. *cond-mat/0611075*
- [28] Liebsch A, Ishida H. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98: 216403
- [29] Gorelov E, Karolak M, Wehling T O *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 226401
- [30] Neupane M, Richard P, Pan Z H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103: 097001

- [31] Shimoyamada A, Ishizaka K, Tsuda S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102:086401
- [32] Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 026403
- [33] Kuroki K, Onari S, Arita R *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 087004
- [34] Ding M C, Lin H Q, Zhang Y Z. J. Low Temp. Phys., 2014, 40: 113
- [35] Dai P, Hu J, Dagotto E. Nat. Phys., 2012, 8: 709
- [36] Yin W G, Lee C C, Ku W. Phys. Rev. Lett., 2010, 105: 107004
- [37] You Y Z, Yang F, Kou S P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107: 167001
- [38] Zhang Y Z, Jeschke H O, Valenti R. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 136406
- [39] Liesch A. Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 226401
- [40] Koga A, Kawakami N, Rice T M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 92: 216402
- [41] Knecht C, Blümer N, van Dongen P G J. Phys. Rev. B, 2005, 72: 081103(R)
- [42] Bouadim K, Batrouni G G, Scalettar R T. Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 226402
- [43] Lee H, Zhang Y Z, Jeschke H O *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 026402
- [44] Miyake T, Nakamura K, Arita R *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2010, 79: 044705
- [45] Lee H, Zhang Y Z, Jeschke H O *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 020401(R)
- [46] de' Medici L, Hassan S R, Capone M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 126401
- [47] Werner P, Millis A J. Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 126405



第16届 中国国际光电博览会



精密光学展

2014年9月2-5日

深圳会展中心

同期展会



光通信展



激光红外展



LED Technia
技术及应用展



电子工程盛会

同期论坛



中国国际光电高峰论坛 CHINA INTERNATIONAL OPTOELECTRONIC CONFERENCE



了解更多精彩活动
添加CIOE官方微信

观众预登记优先启动

登录 WWW.CIOE.CN

马上有礼

了解更多展会信息, 请详询:  +86-755-8629 0901 CIOE@CIOE.CN