

# 关联电子体系中的轨道物理\*

邹良剑<sup>†</sup>

(中国科学院固体物理研究所 材料物理重点实验室 合肥 230031)

2014-04-22收到

<sup>†</sup> email: zou@theory.issp.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20140502

## Orbital physics in correlated electron systems

ZOU Liang-Jian<sup>†</sup>

(Key Laboratory for Materials Physics, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**摘要** 轨道自由度为凝聚态关联电子材料带来丰富多彩的新量子相的同时也导致了复杂性, 对理解强关联电子体系的本质带来了挑战。文章系统地介绍了多轨道关联电子体系的各种物理性质。首先简要地介绍了轨道自由度在过渡金属氧化物和稀土化合物中的重要作用和轨道序的物理图象; 其次论述了轨道极化、轨道序及其与晶格畸变的联系; 然后讨论了轨道序的理论研究及其在实验上的可能探测; 接着介绍了多轨道体系中的金属—绝缘体相变和多轨道超导电性的新特征; 最后简短讨论了目前轨道物理研究中面临的问题和挑战。

**关键词** 轨道序, 金属—绝缘体转变, 超导电性, 过渡金属氧化物, 关联电子体系, 电—声耦合

**Abstract** Orbital degrees of freedom bring about rich and colorful quantum phases in correlated electron systems of condensed matter, and lead to complexity, hence challenging our understanding of the nature of strongly correlated systems. In this review the various properties of multi-orbital correlated electron systems are introduced: we first briefly describe the important role of the orbital degrees of freedom and the scenario of orbital order; next we discuss the inter-relationship among orbital polarization, orbital ordering and lattice distortion in some classical orbital-ordered compounds, and outline the theories and experiments on detecting orbital order; then we introduce the magnetic modulation of multi-orbital metal-insulator transitions and multi-orbital superconductivity; finally we discuss the present problems and challenges in the research of orbital physics.

**Keywords** orbital order, multi-orbital metal-insulator transition, superconductivity, transition-metal oxides, correlated electron systems, electron-phonon coupling

## 1 庞磁阻(CMR)效应与轨道物理

现代半导体电子学技术通过调控电荷来实现各种特殊功能, 在器件尺寸发展到介观和微纳尺度时遇到了体系量子尺寸效应和散热问题, 达到了摩尔极限, 限制了现代电子学器件的进一步发

展。电子自旋作为一个独立于电荷的调控元素在近二三十年来受到了极大的重视, 铁磁多层膜中巨磁电阻(GMR)效应的发现为器件的小型化提供了坚实的基础<sup>[1]</sup>。在探索氧化物的磁电阻效应过程中, Holmet等<sup>[2, 3]</sup>发现, 早期合成的具有钙钛矿结构的过渡金属锰氧化物(通式可写为 $\text{RMnO}_3$ ,  $R$ 为稀土元素)在几个特斯拉的磁场下电阻率下降1—3个数量级, 具有比铁磁多层膜

\* 国家自然科学基金(批准号: 90303013, 10874186, 11074257, 11274310)资助项目; 中国科学院百人计划资助项目

中约百分之几的磁阻大得多的负磁电阻，形成庞磁阻(colossal magnetoresistance, 简称CMR)效应。CMR效应的发现及其相关物理引起了众多学者的极大研究兴趣，特别是争论什么样的微观机理导致了如此反常的CMR效应。直到A. J. Millis<sup>[4]</sup>指出，磁散射结合动力学杨—泰勒效应导致的极化子效应可以解释体系输运性质随磁场和温度的巨大变化，人们这才意识到，杨—泰勒效应不仅导致静态的晶格畸变，还能导致强的动力学效应<sup>[4]</sup>。随着越来越多的锰氧化合物的掺杂、温度、磁场相图实验结果的报道，人们发现，仅仅电荷、自旋及晶格效应仍然不足以解释锰氧化物复杂的相图(见图1)。与杨—泰勒效应相伴的电子的轨道自由度——一个在早期就被Goodenough<sup>[5]</sup>、Kanamori<sup>[6]</sup>和Khomskii<sup>[7]</sup>等人从理论上提出过的因素——和轨道序的影响必须考虑。人们开始意识到，过渡金属离子的d电子的不同轨道有序态和轨道涨落贡献了凝聚态物质最丰富多彩的物理现象，例如各种轨道序与磁有序、电荷序、金属—绝缘体转变、高温超导、超巨磁阻效应等等<sup>[8]</sup>。自从Tokura和Nagaosa<sup>[9]</sup>和Dagotto<sup>[10]</sup>在*Science*杂志上的文章论述了轨道物理的重要性后，轨道自由度在锰氧化物和其他过渡或稀土金属氧化物中的作用开始受到全面的重视。

那么为什么轨道自由度在关联电子体系，尤其是过渡金属氧化物中起着如此重要的作用呢？

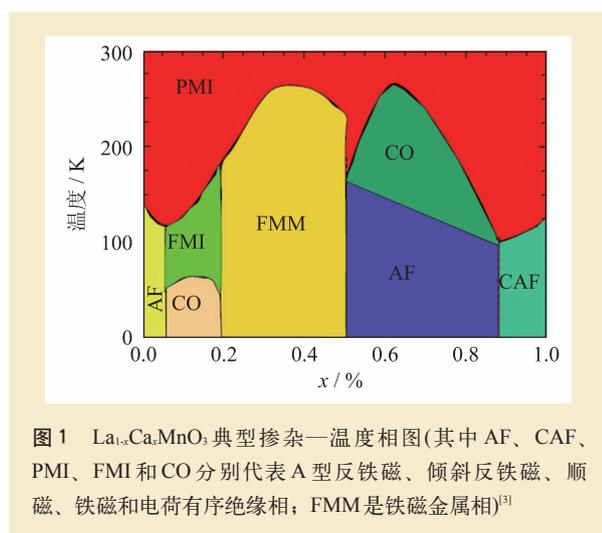


图1  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  典型掺杂—温度相图(其中AF、CAF、PMI、FMI和CO分别代表A型反铁磁、倾斜反铁磁、顺磁、铁磁和电荷有序绝缘相；FMM是铁磁金属相)<sup>[3]</sup>

我们知道，在一般的过渡金属氧化物中，过渡金属离子被氧离子或其他阴离子包围，氧离子2p轨道波函数和过渡金属离子3d轨道波函数的各向异性使3d轨道能级在晶体电场下发生劈裂，轨道磁矩全部或部分淬灭，而电子自旋贡献主要磁矩。稀土化合物中的4f电子也常常处于相似的情形。在周围氧离子的立方晶场或八面体配位场 $V(r)$ 的作用下，由于非球对称性导致的各向异性，过渡金属离子的3d电子所处的轨道波函数(角部分)由五重简并的球谐函数描述的轨道基函数 $|2m\rangle(m=-2, -1, 0, 1, 2)$ 根据立方晶场对称性重新组合成近似简并的新轨道波函数 $|\alpha\rangle(\alpha=xy, yz, xz, x^2-y^2$ 和 $3z^2-r^2)$ 。新轨道波函数(见图2)的各向异性尤其显著。由于新轨道波函数的电荷密度沿空间各个方向分布截然不同，过渡金属氧化物晶体中的3d<sup>n</sup>电子分别在这些轨道态时，由于受周围电子的关联，不能任意无序地排布，否则将造成部分空间局域电荷高度堆积，而另外一些地方电荷密度却很低，导致体系的库仑能和弹性能急剧升高，造成体系能量密度的高度不均匀分布。

为了避免这种能量上的不利状态，3d电子在轨道上将形成一种空间上有序排列的构型，以使体系总能量最低。这就是轨道简并的过渡金属氧化物等强关联电子体系中更容易形成轨道序的根本原因。

为了方便标识各个轨道态，我们可以将晶体中格点位置 $R_i$ 上电子所处的轨道态的几率用类似自旋的赝自旋/轨道算符 $\tau$ 来标记。因为有5个分量，显然轨道算符 $\tau$ 最大的本征值为 $\tau=2$ ， $\alpha=1$ 到5代表图2中的各个分量。与自旋相互作用导致的磁有序相似，根据关联电子体系轨道间相互作用的不同，过渡金属氧化物中3d电子的轨道序可以形成铁型轨道、反铁型轨道或其他各种复杂的轨道密度波状有序分布。改变外场将导致更复杂的轨道构型，读者可以参阅本期盛志高和孙玉平的文章中有关轨道序物理图像的详细论述，这里不再赘叙。

在氟化物( $\text{KCuF}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$ )、锰氧( $\text{RMnO}_3$ )、钒氧( $\text{V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RVO}_3$ )、钛氧( $\text{RTiO}_3$ )和铷氧( $\text{A}_2\text{RuO}_4$ )

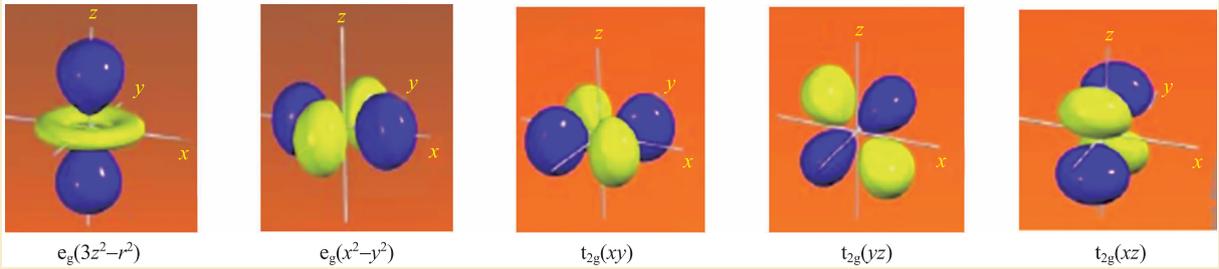


图2 立方晶场中3d轨道各个分量示意图

等族典型的过渡金属氧/氟化物中，各种复杂的磁基态结构需要用不同长程有序的轨道构型来解释。那么轨道关联究竟是如何起作用导致轨道序的？这些化合物中过渡金属离子3d电子的轨道序在实空间的分布能否像低能中子衍射探测晶体磁结构一样直接观察呢？在这些关联电子体系中轨道自由度是如何与其他序(如金属—绝缘体转变、超导和铁磁性等)相互耦合的？在最近几年新发现的铁基超导体中，轨道自由度起何种作用？等等。在这篇综述里，我们将一一加以介绍这些方面的研究进展，并在最后讨论该领域面临的问题和挑战，希望能为读者对轨道物理提供一个全景式的了解。

## 2 轨道序与磁性理论的历史与发展

### 2.1 早期轨道序理论

自从二十世纪五十年代固体物理发展的黄金时期以来，人们就发现和合成了大量的过渡金属氧化物，但是过渡金属氧化物复杂的磁性和丰富的相图在相当长的时间里困惑了众多的物理学家和化学家。显然，利用单轨道的海森伯(Heisenberg)模型或哈巴德(Hubbard)模型来解释过渡金属氧化物复杂的磁性和丰富的相图(如图1(a)中的锰氧化物)，即使不是完全不可能，也是非常勉强或需要繁复的相互作用。轨道自由度的引入可以使其物理图像特别简单。自旋与轨道间的相互耦合和相互关联最早主要是由理论先驱 Goodenough<sup>[5]</sup>、Kanamori<sup>[11]</sup>和 Khomskii<sup>[12]</sup>等人奠定了基础，尽管他们的早期理论工作没有引起足够的重视。基于

实验中观察到的过渡金属氧化物，尤其是锰氧化物的复杂磁性和相图，1956年左右 Goodenough<sup>[5]</sup>和 Kanamori<sup>[13]</sup>等分别提出了随后称为 Goodenough—Kanamori—Anderson 规则的一套经验规律来解释过渡金属离子间的各种磁性相互作用。

到了1970—1980年代，Kanamori<sup>[11, 13]</sup>和 Kugel 与 Khomskii<sup>[12]</sup>以  $\text{KCuF}_3$  为对象分别推导得到了具有两轨道简并的关联电子体系中磁性离子之间的超交换相互作用，即现在所称的 Kugel—Khomskii 模型，简称 K—K 模型。根据该模型可以明显看到，过渡金属氧化物3d轨道的磁性与轨道占据密切相关，也容易理解这些体系为什么有如此复杂的磁有序相和相图。

从 K—K 模型来看，不同磁离子之间的轨道关联和相互作用主要来自库仑作用导致的超交换耦合。然而细致研究发现，不同磁构型的 Hartree—Fock 自洽场总能量几乎简并<sup>[14]</sup>，即便是高精度的动力学平均场理论(DMFT)的结果<sup>[15]</sup>也显示，单纯库仑相互作用导致的轨道序在稳定态时序参数非常小。因此仅仅依靠 K—K 模型不足以解释很多过渡金属氧化物强的长程轨道序。实际上，由于轨道的空间各向异性，体系在形成轨道序的同时将导致与轨道自由度对称破缺相应的晶格畸变，并导致对称性降低，电荷密度将自发地在各轨道间重新分布，导致体系的基态能量显著降低，此即 Jahn—Teller 效应(Jahn—Teller effect)<sup>[18]</sup>。因此，一个自洽的轨道序理论必须在考虑自旋—轨道超交换作用的同时，也需要计入相应的晶格畸变的弹性能。Kanamori<sup>[16]</sup>和 Kugel 与 Khomskii<sup>[17]</sup>后来的研究也考虑了晶格畸变导致的效应。弹性能的引入使得体系晶格产生一个有限的畸变，体系的

总能量变化到新平衡位置处更低的极小值。过渡金属氧化物中杨—泰勒效应的强弱与体系的对称性和电子填充数密切相关，详细内容可参阅维基百科。

## 2.2 轨道序理论的新发展

近十多年来，除了针对  $\text{LaMnO}_3$  和  $\text{KCuF}_3$  等经典体系中轨道构型进行深入的研究外，轨道物理的进一步发展主要是发现和合成了更多的新型轨道序化合物，例如  $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$  和  $\text{NaMnO}_2$ <sup>[19, 20]</sup> 等，同时人们发展了  $\text{V}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  等三轨道体系的轨道序理论<sup>[21, 22]</sup>，以及利用共振 X 射线散射来测量轨道序构型的理论和实验<sup>[23, 24]</sup>。

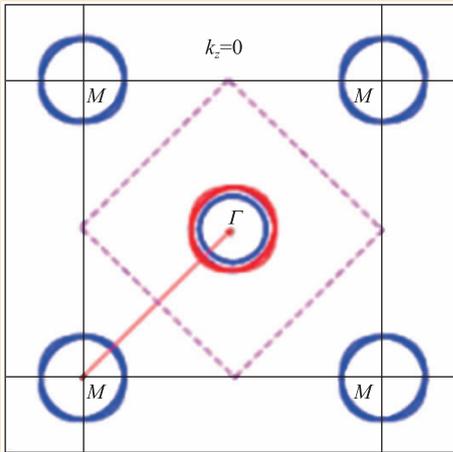


图3  $\text{LaFeAsO}$  的费米面( $k_z=0$ )<sup>[38, 39]</sup>

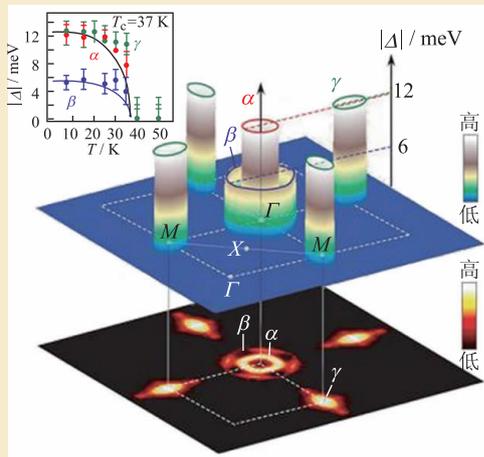


图4  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  的角分辨光电子谱的费米面和能隙<sup>[40]</sup>

### 2.2.1 新型两轨道化合物中的轨道序

对与高温铜氧化物  $3d^9$  构型相似的钙钛矿化合物  $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$ <sup>[19]</sup> 中的铁磁基态和轨道序的起源，我们基于超交换相互作用和杨—泰勒效应，利用发展的团簇自洽平均场方法，确定了晶格结构、畸变大小、轨道序和磁有序等，发现非简谐杨—泰勒畸变在  $\text{Cs}_2\text{AgF}_4$  体系中对铁磁耦合起着重要的作用。

在与  $\text{LaMnO}_3$  的  $3d^3$  电子构型相同的三角格子化合物  $\text{NaMnO}_2$ <sup>[20]</sup> 中，我们发现，杨—泰勒畸变时  $\text{MnO}_6$  八面体的简正模式主要是  $Q_3$ ,  $(Q_4+Q_5)/2$  和  $Q_6$ ，根据自洽场方法确定的这些模式的静态畸变量获得畸变后，八面体各个边长的理论值接近实验值<sup>[25]</sup>。这证明杨—泰勒畸变稳定了  $\text{NaMnO}_2$  体系处在  $3z^2-r^2$  的铁型轨道序，并部分消除了反铁磁三角格子中自旋间的磁阻挫，形成稳定的条纹反铁磁长程序<sup>[25, 26]</sup>。

### 2.2.2 三轨道化合物 $\text{V}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ 中的轨道序

由于通过改变温度、压力、掺杂等很容易在  $\text{V}_2\text{O}_3$  中实现金属—绝缘体相变，近四十年来  $\text{V}_2\text{O}_3$  及其掺杂化合物一直作为研究单轨道金属—绝缘体相变的典型化合物和范例<sup>[27]</sup>。尽管在 1978 年 Castellani, Natoli 和 Ranninger<sup>[28]</sup> 提出了一个有效的三带紧束缚模型，认为  $\text{V}_2\text{O}_3$  的 zigzag 型铁磁—反铁磁耦合共存需要用特殊的三轨道分布来说明，但是大部分文献仍然还是把  $\text{V}_2\text{O}_3$  作为单轨道模型的典型例子进行研究；直到锰氧化物的轨道物理吸引了人们的极大兴趣后，人们才重新考虑多轨道简并对  $\text{V}_2\text{O}_3$  的基态和金属—绝缘体相变的影响<sup>[29]</sup>，以及钙钛矿结构的  $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$  体系中晶格畸变对轨道序的影响<sup>[30]</sup>。1998 年，Fabrizio 和 Altarelli 等人提出了利用共振 X 射线散射 (RXS) 来探测 Castellani 等人建议的轨道序，并预测了  $\text{V}_2\text{O}_3$  中轨道序导致的共振散射截面随方位角的变化<sup>[23]</sup>；随后不久，Paolasini 等人<sup>[24]</sup> 利用同步辐射光源的硬 X 射线测得 V 离子的 K 吸收边 (即从 1s 到 3d 轨道的激发) 共振散射截面随方位角的变化，与理论预测的基本相符。

2000 年，Mila 和张富春等人根据  $\text{V}_2\text{O}_3$  中  $c$  轴方向 V—V 间距要比平面的 V—V 间距小得多的实

验数据, 提出沿  $c$  轴的两个 V 离子将构成一个铁磁的二聚体, 形成一个自旋为 1 的有效三轨道模型和轨道序的图像, 很好地解释了低温  $V_2O_3$  的磁学和轨道性质<sup>[21]</sup>。Di Matteo 等人<sup>[22]</sup>也在三轨道 Hubbard 模型的基础上导出了  $V_2O_3$  的有效自旋—轨道相互作用模型, 并研究了该体系的可能轨道序构型。另外, 新合成的 4d 过渡金属氧化物  $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$  体系随着 Ca 掺杂的增加, 导致氧八面体的晶场发生畸变<sup>[31]</sup>, 使得  $d_{xz}, d_{yz}$  轨道窄于  $d_{xy}$  轨道, 故而可能会导致  $d_{xz}, d_{yz}$  轨道先绝缘, 而宽的  $d_{xy}$  轨道仍然保持金属传导性, 从而导致发生轨道选择的莫特转变<sup>[32]</sup>。本期张宇钟的文章中仔细讨论了这个话题, 这里不再赘述。

然而, 由于轨道序形成导致的晶格畸变将引起  $V_2O_3$  体系中的磁弹变化, 但是在实验中却没有观察到<sup>[33]</sup>。同时, Natoli 等人<sup>[34]</sup>论证了 Paolasini 等人观察到的 RXS 峰完全可以来自磁有序导致的散射, 排除了来自轨道序的散射。因此,  $V_2O_3$  中的轨道序究竟是不存在还是没有能从实验上探测到, 还需要进一步的澄清。

### 2.2.3 铁基超导体的轨道序与磁性

以  $LaFeAsO$  为代表的铁基超导体被日本东京工业大学的 Hosono 等人发现后<sup>[35]</sup>, 陈仙辉和赵忠贤等小组将超导转变温度提高到 40—55 K<sup>[36, 37]</sup>, 随后, 方忠和戴希等人通过第一性原理的电子结构计算, 很快就发现这些超导化合物未掺杂的母相是反铁磁的自旋密度波(SDW)金属, 有多个能带跨越费米能级、形成多个费米面(见图 3)<sup>[38]</sup>, 并被王楠林小组的光电导实验证实<sup>[39]</sup>; 随后丁洪等人的角分辨光电子谱(ARPES)实验显示, 体系具有多个超导能隙和多个费米面(见图 4)<sup>[40]</sup>; 更进一步的 ARPES 实验数据显示  $LaFeAsO$  (1111 相)、 $BaFe_2As_2$  (122 相)、 $NaFeAs$  (111 相) 和  $FeTe$  (11 相) 等典型的超导母相化合物都是具有多轨道特征的 SDW 型反铁磁金属。铁基高温超

导体的多轨道特征成为它区别于铜氧化物的主要标志。

铁基超导体的相图显示出伴随 SDW 磁转变温度( $T_N$ )或者稍微高于磁相变温度, 存在着转变温度为  $T_s$  的结构相变, 这似乎暗示这些新型铁基超导化合物与经典的轨道序体系相似, 具有一个与磁相变相伴的轨道有序—无序转变。那么, 这些铁基化合物的基态是否是轨道有序相? 如果是, 由于基态是金属相, 它们又是怎样的轨道序图像? van den Brink 等人和姚道新等人提出, 铁基超导体母相具有经典局域图像的轨道序<sup>[41, 42]</sup>。由于实验上发现铁基超导母体材料是金属, 基于局域电子图像的轨道序显然不适用于金属性的铁基化合物。不久, 顾威等提出了基于巡游图像的轨道序<sup>[43]</sup>。我们也首次将铁基超导体母相化合物中的晶格畸变与电子关联都考虑在内, 通过引入电—声相互作用, 自洽地得到低温正交相下  $xz/yz$  轨道间的晶场劈裂和轨道极化, 证实正交畸变稳定了体系的轨道极化, 从而形成了铁型轨道序或轨道密度波<sup>[44]</sup>, 并驱动了磁相变, 形成了低温下轨道密度波和自旋密度波的有序基态。图 5 显示了在有效的五轨道模型下  $LaFeAsO$  的费米面随库仑相互作用  $U$  的演化。 $U=1.25$  eV 时的费米面(见图 5(c))和角分辨光电子谱与 De Haas-van Alphen 实

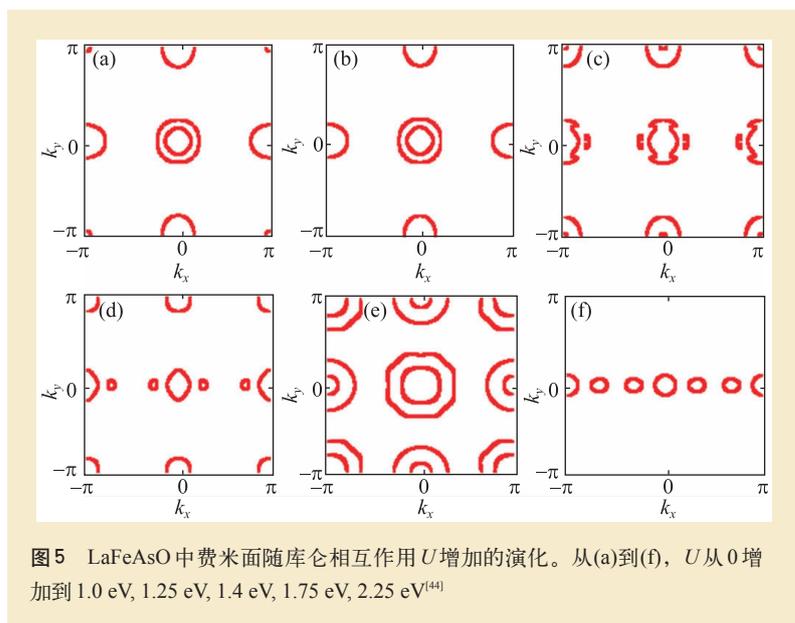
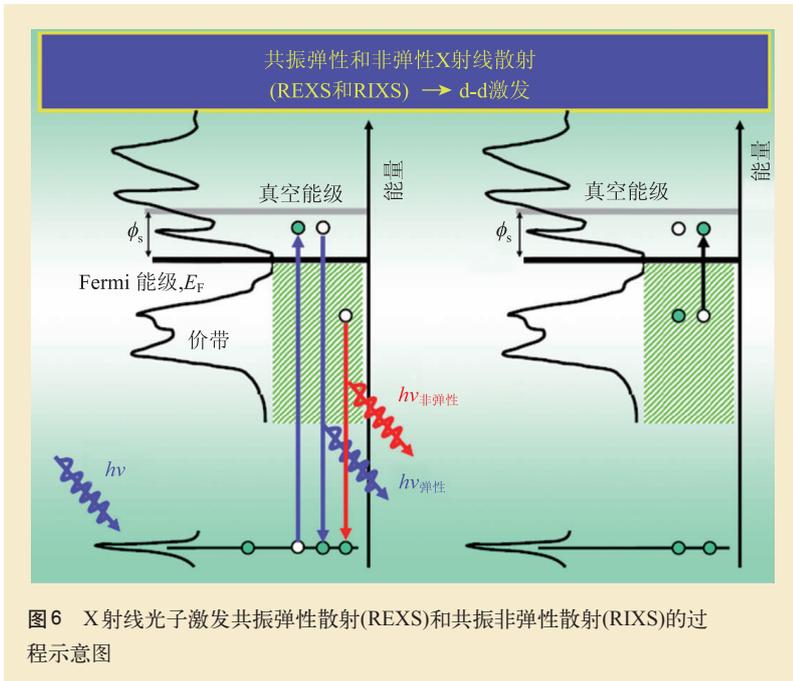


图 5  $LaFeAsO$  中费米面随库仑相互作用  $U$  增加的演化。从(a)到(f),  $U$  从 0 增加到 1.0 eV, 1.25 eV, 1.4 eV, 1.75 eV, 2.25 eV<sup>[44]</sup>



验得到的结果相符<sup>[44]</sup>。但是铁基超导体母相中的轨道极化和轨道序都很弱，测量起来更困难。

#### 2.2.4 稀土化合物中的多极轨道序

重费米子化合物是天然的多轨道强关联电子体系。在重费米子体系中，由于4f轨道在金属离子的晶场中产生劈裂，导致至少有2—3个轨道卷入了4f电子基态的形成中。与3d过渡金属氧化物截然不同，除了和导带电子的很弱的混杂效应，4f电子的轨道波函数在空间高度局域化，这导致电子的双重占据在4f轨道基本被排除，从而产生强得多的轨道关联效应<sup>[45]</sup>。由于4f电子的轨道序更难以观察，有时也把它称为隐藏的轨道序。

### 2.3 轨道序探测的理论实验

磁性长程序可以与低能中子携带的自旋1/2的磁矩相互作用，从而使中子发生散射，进而确定磁有序的结构因子和磁结构。但是由于过渡金属氧化物中3d电子的各种轨道态没有轨道矩，只有电荷在空间分布的各向异性导致的电四极矩，使得中子的散射截面很小。因此，轨道序的直接实验探测到现在仍然不容易。目前探测轨道序主

要有两种方法：一是利用同步辐射的高亮度硬X射线(能量大于1 keV)光子激发过渡金属氧化物中过渡金属离子中1s轨道的电子到空占据3d跃迁的K吸收边弹性过程，然后回到1s轨道的共振X射线散射(resonant X-ray scattering, 简称RXS或REXS)。该方法由于是四极散射，通常可以排除电偶极导致的磁激发的贡献。其优点在于RXS峰具有独特性，缺点在于RXS的峰强度弱；第二种方法是，光子激发1s-3d跃迁，然后弛豫到4p能级后跃迁回1s能级的L吸收边非弹性的共振散射(resonant inelastic X-ray scattering, 简称RIXS)，参见图6所

示过程<sup>[46]</sup>。由于是通过4p轨道与3d轨道的杂化来推定3d轨道的电子占据情况，因此该方法的物理结果不是直接的，需要排除磁的贡献。其优点在于偶极作用导致的散射峰强度高。最近的研究表明，RIXS方法似乎可以成为探测轨道序和轨道激发的完美工具<sup>[47]</sup>。值得注意的是，这些方法都利用了由同步加速器产生的同步辐射光源的方向性好、亮度高、频谱宽等特点来探测凝聚态关联电子材料中新型有序相，因此同步辐射光源逐步成为凝聚态物理学研究的一个强有力的工具。

凝聚态物理中有序相的一个特点是，序参数具有连续对称的有序相可以存在低能集体激发(Goldstone模)，因此，我们有另一种探测轨道序的方法：测量轨道序体系的集体激发——类似探测铁磁体的自旋波——我们称之为轨道子或轨道波。详细内容可参阅本期盛志高和孙玉平文章中对轨道波的问题讨论。

## 3 轨道简并体系中的金属—绝缘体相变

近些年来，多轨道哈巴德(Hubbard)模型中的Mott—Hubbard金属—绝缘体相变(metal—insulator transition, MIT)是强关联体系中电子性质研究

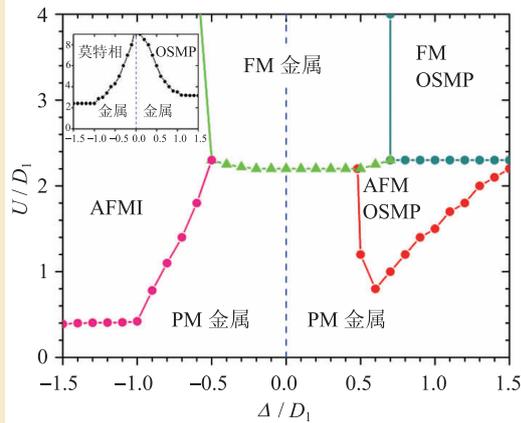


图7 三轨道 Hubbard 模型粒子数为 2 时的  $U-\Delta$  磁相图 (其中  $U$ 、 $D_1$  和  $\Delta$  分别表示库仑关联、1 轨道的带宽和晶场劈裂; AFMI、PM、FM 和 OSMP 分别代表反铁磁绝缘体、顺磁、铁磁和轨道选择莫特相)

的重点和中心课题。然而由于受限于 DMFT 方法应用于复杂磁构型时需要很长的计算时间和巨大的计算机资源, 因此到目前绝大多数基于 DMFT 方法的研究都仅限于顺磁情形。然而, 正如绝大多数实验所发现的, 关联电子体系中金属—绝缘体相变发生时常常伴随着磁相变。例如对于典型的 MIT 材料  $V_2O_3$ , 随着温度的降低, 体系从顺磁金属转变为反铁磁绝缘体<sup>[48]</sup>。进一步的 X 射线吸收谱也证实, 伴随着 MIT, 轨道的占据形式有明显变化<sup>[49]</sup>。那么, 自旋关联如何调制多轨道体系的 MIT? 轨道序对 MIT 有何影响? 轨道序会引起晶格畸变, 晶格畸变引起的额外弹性能对 MIT 如何影响? 这些问题都值得深入探索和研究。

### 3.1 自旋关联对 MIT 的调制

我们发现在半填充的对称和非对称两轨道哈巴德模型中, 考虑到自旋自由度对体系金属—绝缘体转变的影响时, 不同洪特耦合的体系表现出截然不同的相图。在洪特耦合强度  $J_H$  比较小时, 体系只存在顺磁金属相、反铁磁绝缘相和只在洪特耦合较小时存在的能带/轨道绝缘体相; 晶场劈裂和洪特耦合的竞争会导致体系从高自旋的反铁磁相转变为轨道绝缘体相。这个轨道绝缘相虽然没有

磁性, 但是它的形成与磁性相关<sup>[50]</sup>。当  $J_H$  比较大时, 自旋关联和磁性压制了轨道选择的莫特相 (orbital selective Mott phase, 简称 OSMP) 的形成。我们发现, 在原来顺磁的 OSMP 相的中间关联区形成了 Slater 反铁磁绝缘体, 而在大的库仑作用  $U$  下是莫特—海森伯绝缘体。

在三轨道体系中, 自旋调制对金属—绝缘体转变的这种影响只会进一步加强。图 7 是我们最新获得的自旋对三轨道体系 MIT 影响的数值结果: 在半填充的三轨道体系中, 晶场劈裂会驱动体系出现非常丰富的量子相: 顺磁金属、铁磁金属、反铁磁绝缘体、铁磁 OSMP 相和反铁磁 OSMP 相等。其中铁磁的 OSMP 相与多轨道体系中双交换铁磁相的物理机制一致。

### 3.2 铁基超导化合物中的 OSMP

针对新型的  $K_xFe_{2-y}Se_2$  铁基超导材料, 我们基于三轨道 Hubbard 模型, 利用多轨道 Kotliar—Ruckenstein 赝玻色子方法研究了  $K_xFe_{2-y}Se_2$  体系在不同的能带填充和电子关联情况下的电子结构和磁性。发现在半填充情况下, 除条纹反铁磁相之外, 还存在 Néel 反铁磁金属相; 在中间关联时, 体系存在轨道选择的莫特相, 并伴随着从中间自旋 ( $S=1$ ) 到高自旋态 ( $S=3/2$ ) 的转变, 如图 8 所示<sup>[51]</sup>。最近 Yu 和

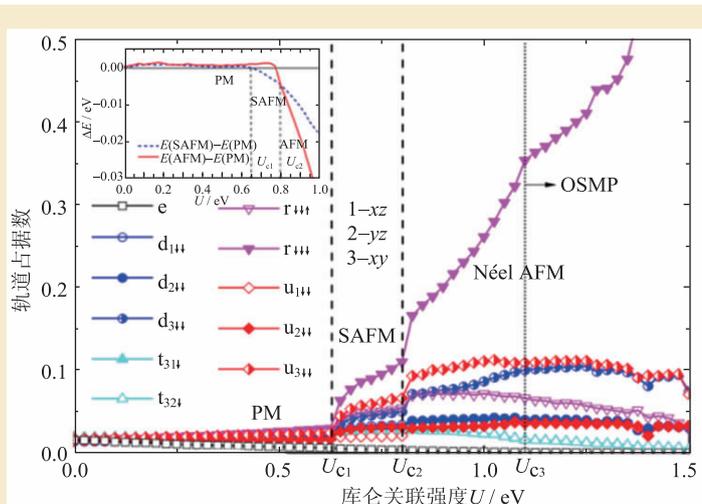


图8 半填充  $K_xFe_{2-y}Se_2$  基态随电子关联增加的相图 (PM, SAFM 和 OSMP 分别代表非磁态、条纹反铁磁和轨道选择莫特相)<sup>[51]</sup>

Si也提出了铁基化合物中OSMP的可能性<sup>[52]</sup>。

我们还利用拟合的有效三轨道模型研究了LaFeAsO材料轨道分辨的电子性质,得到各轨道在费米面各个方向上费米速度分布和权重分布随电子关联的演化。

### 3.3 轨道有序—无序转变驱动的MIT

在关联电子图像下,我们提出磁场、温度或掺杂驱动的轨道有序—无序相的转变会导致电子体系从绝缘体到金属的相变。其原因在于,电子

在轨道态上的有序分布引起准粒子能谱出现一个能隙,使体系变为轨道绝缘体;磁场、掺杂或温度的变化破坏轨道有序使能隙消失,导致轨道序相变与金属—绝缘体相变共存的现象。在此图像下,体系除了轨道波能隙外,还存在轨道序相关的绝缘能隙,由此可以解释为什么许多过渡金属氧化物中的运输能隙与光激发能隙间会有显著不同。体系在发生金属—绝缘体相变时的共振X射线散射(RXS)截面也将发生明显变化<sup>[53]</sup>。

## 4 多轨道电子体系的超导电性

早期发现的多带超导体有传统的MgB<sub>2</sub><sup>[54]</sup>和4d过渡金属氧化物Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub><sup>[55]</sup>,由于其超导转变温度都相当低,而且衍生的超导化合物又很少,因此人们对这方面甚少关注。直到在掺杂的LaFeAsO(1111相)、BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(122相)、LiFeAs(111相)和FeSe(11相)中发现转变温度高达56 K的高温超导电性,为多带/多轨道超导体的研究注入了极大的活力。铁基超导体的多轨道特征主要有如下三个方面的强力支持:多个超导能隙、多重费米面和多个跨越费米能级的能带。这些结果和随后大量的理论计算和实验测量数据奠定了铁基超导体多轨道特征的基础。

### 4.1 铁基超导体超导配对对称性

迄今为止,人们对铁基高温超导体的微观机理和电子对的配对对称性做了大量的研究。尽管对铁基高温超导电性是否来自自旋涨落还存在一定争议,人们对该体系超导电子对波函数的对称性基本上还是形成了共识,即电子对波函数具有s<sub>±</sub>波的对称性。Mazin等人证明,针对铁基超导体的参数区,空穴带和电子带间的超导序参数具有相反符号的超导态最稳定<sup>[56]</sup>,如图9所示;这种对称性的能隙具有弱的各向异性,没有明显的节点,与已知的其他超导体的配对对称性截然不同。对于一般的耦合参数,胡江平等人<sup>[57]</sup>和我们<sup>[58]</sup>从两轨道t-t'-J-J模型出发,发现其超导对称性一般是由d波和s波混合组成,如图10所示。其中的S<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>波即是通

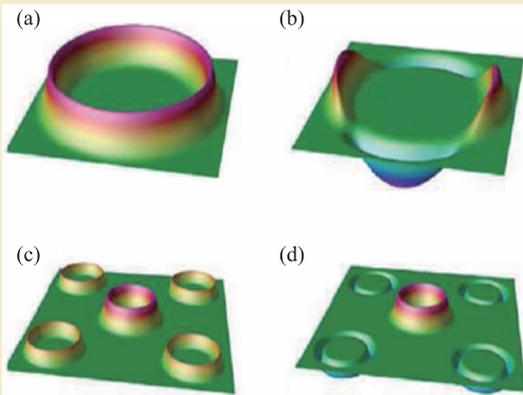


图9 不同对称性下超导序参数对称性示意图。(a)—(d)分别为传统的s波对称,d波对称,MgB<sub>2</sub>的s波对称和铁基超导体的s<sub>±</sub>波对称<sup>[56]</sup>

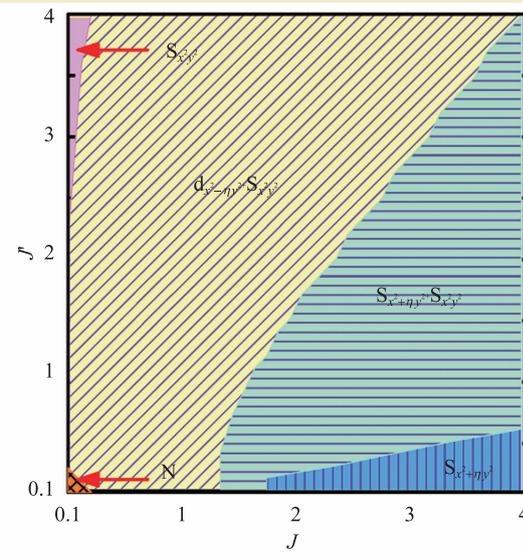


图10 两轨道t-t'-J-J模型的超导配对对称性相图(图中字母N代表非超导的正常相区)<sup>[58]</sup>

常的 $s_{\pm}$ -波, 只有当次近邻磁耦合 $J'$ 显著大于最近邻的磁耦合 $J$ 时,  $s_{\pm}$ -波配对超导才是稳定的。

## 4.2 轨道涨落交换的超导电性

除了通常的电声耦合和自旋涨落交换导致的配对形成超导电性(前者有如 $MgB_2$ 等, 后者有如 $Sr_2RuO_4$ 等)之外, 多轨道体系是否存在通过交换轨道涨落——类似交换自旋涨落——导致的电子间吸引力超过库仑排斥而形成库珀对的可能性呢? Das Sarma等人<sup>[59]</sup>在铁基超导体发现不久就提出, 用轨道交换的超导电性的理论来解释铁基化合物的超导起源, 他们发现, 耦合的自旋—轨道涨落导致了轨道内配对; 另外, 日本科学家在以轨道涨落为媒介的超导电性方面也做了不少工作, 如Kontani等人<sup>[60]</sup>发现, 中等程度的电声耦合将极大地增强轨道涨落, 从而给出很强的配对力; 等等。从目前的研究来看, 以单独的轨道涨落为吸引中介的超导电性的稳定性似乎没有得到强有力的支持, 一个可能的原因在于, 我们对轨道涨落谱的了解不是很清楚, 因此值得开展进一步研究。

## 4.3 多轨道超导体的新量子相

多轨道超导体除了表现出通常的超导体可能有的典型物性(如超流的零电阻和完全抗磁性的迈斯纳效应(Meissner effect))外, 是否还表现出一些其他方面的反常性质和新的量子相呢? 人们在理论上进行了很多探讨, 我们仅举几例来说明。在多轨道超导体中, 由于轨道间的电子结构的拓扑性质与单带性质不同, 超导体可能出现任意的分数磁通相<sup>[61]</sup>; 而且在多轨道电子体系中, 由于带间跃迁导致的带间配对, 体系可以存在非零动量的库珀电子对, 形成Fulde—Ferrel—Larkin—Ovchinnikov相, 简称FFLO相<sup>[62]</sup>; 多轨道铁基超导体在高温区自旋—轨道涨落引起的短程序, 可以形成弱的液晶有序相的电子向列相<sup>[63]</sup>; 我们<sup>[64]</sup>和Si等人<sup>[65]</sup>证明, 在非对称的多带体系中存在轨道选择超导体(即窄带先配对超导、宽带后配对超导的量子相)等众多新奇量子相, 这里不一一列举。

## 5 轨道物理面临的挑战和展望

经过近十多年的发展, 特别是受近几年发现的铁基超导体研究热潮的推动, 轨道物理取得了很大的进展, 人们对各种过渡金属氧化物为代表的关联电子体系丰富物性和复杂相图的认识达到了一个全新的高度。但是, 轨道物理仍然存在很多重要问题有待解决。比如几个重要的尚未有清晰答案的问题有: 是否能发展一种新的探测方法直接测量出 $d/f$ 轨道的占据态的轨道分布? 由于 $d$ 轨道序通常导致电四极矩序, 为了唯一性地确定轨道序的构型, 也许有必要引入电四极矩的测量方法。

其次, 伴随着拓扑绝缘体理论和实验的发展, 具有强自旋—轨道耦合的 $4d$ 和 $5d$ 过渡金属氧化物, 典型的有 $Sr_2RuO_4$ 和 $Na_2IrO_3$ 等体系, 最近几年吸引了人们的极大兴趣。这类体系除了电子动能和库仑关联的竞争可以导致轨道序之外, 自旋—轨道耦合作用也将对体系的轨道序有重要影响, 尤其是在 $5d$ 化合物中, 由于自旋—轨道耦合大小与库仑关联的强度可以相比拟, 大约为 $eV$ 量级, 可以预料这类体系的轨道和磁性相图将更加丰富。

轨道物理中另一个至关重要的问题是, 是否存在轨道涨落导致的高温超导电性? 我们知道, 由于轨道涨落具有比自旋涨落较宽的频谱, 使得轨道涨落作为吸引力导致的配对电子可以具有较大的凝聚能, 那么能否产生室温的高温超导电性? 铁基化合物的高温超导电性与轨道涨落是否有联系? 目前已经有一些初步的研究工作, 广泛而深入的研究还比较缺乏。

另一方面, 非对称的两带哈巴德模型在不同的参数范围内可以分别近似等价于一系列关联电子体系的理论模型, 从而显示多带哈巴德模型本质上的一般性。例如, 当非对称的两个能带中宽的能带呈现巡游特征且库仑作用可显著被屏蔽, 而窄带仍然具有很强的库仑作用时, 两带哈巴德模型等价于安德森杂化的晶格模型; 此外, 当体系发生轨道选择莫特转变且具有磁性时, 在不同的洪特耦合下, 体系可以分别近似等价于双交换

模型或近藤(Kondo)格点模型;在巡游电子磁性情形下,多轨道的哈巴德模型还可以近似于多轨道的斯托纳(Stoner)模型,等等。这表明多轨道的哈巴德模型比其他多体模型更具一般性,那么一个自然的问题是,在不同的理论模型之间的过

渡参数区是否存在新的量子相与量子相变?对磁性的多轨道物理的深入研究也许会为人们认识新的量子相和物理现象开辟道路,因此值得更多的凝聚态物理学工作者在这方面开展深入和持久的研究。

## 参考文献

- [1] Baibich M N *et al.* Phys. Rev. Lett., 1988, 61:2472
- [2] von Helmolt R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71:2331
- [3] Cheong S W, Hwang H Y. Colossal Magnetoresistive Oxides(edit-ed by Tokura Y). Amsterdam: Gordon and Breach, 2000
- [4] Millis A J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1996, 77: 175; Millis A J. Phys. Rev. B, 1996, 53:13
- [5] Goodenough J B. Phys. Rev., 1955, 100:564
- [6] Kanamori J. J. Appl. Phys. Suppl., 1960, 31:5
- [7] Kugel K I, Khomskii D I. Sov. Phys. JETP, 1973, 37:4
- [8] Tokura Y. Rev. Mod. Phys., 1998, 70:1039
- [9] Tokura Y, Nagaosa N. Science, 2000, 288:462
- [10] Dagotto E. Science, 2005, 309:257
- [11] Kanamori J. J. Phys. Chem. Sol., 1959, 10:87
- [12] Kugel K I, Khomskii D I. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1973, 64:1429
- [13] Kanamori J. Prog. Theor. Phys., 1957, 17:177
- [14] Liu D Y *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84:064435
- [15] Song Y, Zou L J. Phys. Rev. B, 2005, 72:085114
- [16] Kanamori J. J. Appl. Phys., 1960, 31:S14
- [17] Kugel K I, Khomskii D I. Sov. Phys. Uspekhi, 1982, 25:231
- [18] Jahn H A, Teller E. Proc. Roy. Soc. London A, 1937, 161:220
- [19] McLan S E *et al.* Nature Mater., 2006, 5:561
- [20] Giot M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99:247211
- [21] Mila F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85:1714
- [22] Di Matteo S, Perkins N B, Natoli C R. Phys. Rev. B, 2002, 65:054413
- [23] Fabrizio M, Altarelli M, Benfatto M. Phys. Rev. Lett., 1998, 80:3400
- [24] Paolasini L *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 82:4719
- [25] Liu D Y, Zou L J *et al.* J. Phys.:Conden. Matt., 2009, 21:026014
- [26] Ouyang S D, Zou L J *et al.* J. Appl. Phys., 2011, 109:07D716
- [27] McWhan D B, Rice T M, Remeika J P. Phys. Rev. Lett., 1970, 23:1384
- [28] Castellani C, Natoli C R, Ranninger J. Phys. Rev. B, 1978, 18:4945, 4967, 5001
- [29] Held K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86:5345
- [30] Nakatsuji S, Maeno Y. Phys. Rev. Lett., 1998, 84:12
- [31] Fang Z, Nagaosa N, Terakura K. Phys. Rev. B, 2004, 69:045116
- [32] Anisimov V I *et al.* Euro. Phys. J. B, 2002, 25:191
- [33] Di Matteo S, Jansen A G M. Phys. Rev. B, 2002, 66:100402
- [34] Joly Y, Di Matteo S, Natoli C R. Phys. Rev. B, 2004, 69:224401; Phys. Rev. B, 2003, 67:195105
- [35] Hosono H *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130:3296
- [36] Chen X H *et al.* Nature, 2008, 453:761
- [37] Zhao Z X *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25:2215
- [38] Xu G *et al.* Europhys. Lett., 2008, 82:67002
- [39] Dong J *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83:27006
- [40] Ding H *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83:47001
- [41] van den Brink J *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79:054504
- [42] Yao D X *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 81:180514 (R)
- [43] Ku W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103:267001
- [44] Liu D Y, Zou L J. Phys. Rev. B, 2011, 84:064435
- [45] Chandra P, Coleman P, Mydosh J A *et al.* Nature, 2002, 417:831
- [46] Furrer A. Complementarity between Neutron and Synchrotron X-ray Scattering. World Scientific, 1998.169
- [47] Schlappa J *et al.* Nature, 2012, 485:82
- [48] McWhan D B, Rice T M, Remeika J P. Phys. Rev. Lett., 1969, 23:1384
- [49] Park J H *et al.* Phys. Rev. B, 2000, 61:11506
- [50] Quan Y M *et al.* Euro. Phys. J. B, 2012, 85:55
- [51] Liu D Y, Zou L J. J. Phys.:Conden. Matter, 2013, 25:125601
- [52] Yu R, Si Q M. Phys. Rev. Lett., 2013, 110:146402
- [53] Chen D M, Zou L J. Inter. J. Mod. Phys. B, 2007, 21:691
- [54] Nagamatsu J *et al.* Nature, 2001, 410:63
- [55] Maeno Y *et al.* Nature, 1994, 372:532
- [56] Mazin I I. Nature, 2010, 464:183
- [57] Seo K J, Bernevig B A, Hu J P. Phys. Rev. Lett., 2008, 101:206404
- [58] Lu F, Zou L J. J. Phys.:Conden. Matt., 2010, 22:355603
- [59] Stanescu T D, Galitski V, Das Sarma S. Phys. Rev. B, 2008, 78:195114
- [60] Kontani H, Onari S. Phys. Rev. Lett., 2010, 104:157001
- [61] Babaev E, Ashcroft N W. Nature Physics, 2007, 3:530
- [62] Ptok A. Euro. Phys. J. B, 2014, 87:2
- [63] Fang C *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77:224509
- [64] Lu F, Zou L J *et al.* J. Phys.:Conden. Matt., 2010, 22:355603
- [65] Yu R, Zhu J X, Si Q M. arXiv:1306.4184