

专题: 镍基超导研究进展

 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中近邻库仑相互作用诱导的电荷序*杜政忠¹⁾ 李婕¹⁾ 卢毅^{1)2)†}

1) (南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2025 年 5 月 8 日收到; 2025 年 5 月 27 日收到修改稿)

Ruddlesden-Popper 型双层镍酸盐材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压 (>14 GPa) 下表现出约 80 K 的超导转变温度 (T_c), 引起了广泛关注^[1]. 该材料独特的双层结构赋予其不同于铜基超导体的电子结构特性, 其超导机理具有重要的研究价值. 实验发现该体系中存在电荷密度波与自旋密度波序, 可能与超导态存在竞争关系, 深入探究其形成机制对于理解该体系的超导本质具有重要意义. 本工作结合密度泛函理论与动力学平均场理论 (DFT+DMFT), 在包含两个子格点 Ni- e_g 轨道的低能有效模型基础上, 引入 Hartree 平均场处理近邻格点间库仑相互作用, 系统研究了非局域库仑相互作用对电荷有序行为与电子关联效应的影响. 计算结果表明, 当 $V \leq V_{c1} \approx 0.46$ eV 时, 体系保持子格点对称性, 谱函数无显著变化; 当 $V > V_{c1}$ 时, 子格点对称性破缺, 体系进入电荷有序相, 且谱函数发生明显的重构. 进一步增大 V 至 $V_{c2} \approx 0.63$ eV 后, 体系进入完全极化态, 其中一个子格点近乎空, 占据主要集中于另一子格点, 后者接近 3/4 填充. 本研究揭示了近邻库仑相互作用在驱动电荷不均匀分布及调控电子关联中的关键作用, 为全面理解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的低能有序态提供了新的视角.

关键词: 镍基超导, 电荷序, 动力学平均场

PACS: 71.27.+a, 71.10.Fd, 74.70.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20250604

CSTR: 32037.14.aps.74.20250604

1 引言

近年来, 双层镍酸盐材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压条件下 (>14 GPa) 展现出约 80 K 的超导转变温度 (T_c)^[1], 引起了凝聚态物理领域的广泛关注^[2]. 与铜基或无限层镍基超导体相比, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具有本征的多层耦合与多轨道电子结构, 可能蕴含更丰富的电子关联行为与配对机制. 铜基超导体与无限层镍酸盐中, Cu/Ni 离子为 $3d^9$ 构型, 构成准二维的 $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ 平面, 且其费米面附近的低能电子态主要由单一的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道贡献^[3-5]. 相比之下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的 Ni 离子呈现名义上为 $+2.5$ ($3d^{7.5}$) 的价态, 其低能电子态同时涉及部分占据的 $3d_{x^2-y^2}$ 与 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 展现出明显的多轨道特征^[1,6]. 此

外, 该材料中双层 NiO_6 八面体通过内层顶点氧相连, 氧的 $2p_z$ 轨道与 Ni 的 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道发生强烈的 σ 型杂化, 形成具有显著层间耦合特性的电子结构. 这种多层耦合不仅改变了费米面的拓扑结构, 也引入了比铜基和无限层镍基体系更复杂的轨道自由度与空间维度. 深入理解这一多层耦合的多轨道电子结构对揭示 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子行为并探索其非常规超导机制具有重要意义. 目前, 已有大量理论研究聚焦于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中低能轨道的电子关联与超导配对机制^[7-28], 并根据不同的模型构建及关联强度提出基于 γ 带的 $s^\pm$ 波配对^[17-21] 或 α, β 带的 d 波或 d + is 波配对^[22-25].

另一方面, 在铜基^[4,29] 和无限层镍基^[30-32] 等强关联超导体中, 电荷密度波 (CDW) 和/或自旋密度波 (SDW) 等短程有序态常与超导态共存, 并

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403000) 和国家自然科学基金 (批准号: 12274207) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yilu@nju.edu.cn

在特定参数区间内呈现出明显的竞争关系. 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 早期的输运实验中 [33–36], 其电阻-温度曲线曾显示出明显的拐点行为, 可能与 CDW 或 SDW 序的形成有关. 光电导率测量也观察到该体系在低温下存在部分能隙打开的现象, 或与密度波序相关 [37]. 近期, 多项实验研究进一步为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波序的存在提供了更为直接的证据 [38]. 核磁共振 (NMR) 测量在不同样品中分别观测到明确的 SDW 序 [39] 以及 CDW 与 SDW 混合态的迹象 [40]; 缪子自旋弛豫 (μ^+ SR) 实验亦证实, 氧含量略低的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$ 样品在常压下可形成 SDW 序 [41]; 共振非弹性 X 射线散射 (RIXS) 则探测到动量为 $(\pi/2, \pi/2)$ 的准二维 SDW 序, 进一步支持密度波有序态的存在 [42]. 这些密度波序对外部压力高度敏感. 输运实验中, 与密度波相关的拐点结构在高压条件下显著减弱甚至完全消失 [1,43,44], 表明高压可能通过有效抑制这些竞争性有序态为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高温超导态的稳定提供关键的物理环境.

目前, 关于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波序的理论研究仍处于初步阶段. 早期工作提出, 费米面嵌套可能导致 CDW 的形成 [34]. 随后, 多项基于第一性原理与关联效应的计算指出, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系的磁化率在特定波矢附近增强, 暗示可能形成 SDW 或 CDW [13,18,21,45,46]. 基于完整 Ni-3d 和 O-2p 轨道的关联模型的研究进一步表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中可能存在周期为 2、源于高价态 Ni 氧化物中大量氧空穴短程涨落的 CDW, 且在高压与掺杂条件下受到抑制 [47]. 在对 O-2p 自由度进行积分、仅保留 Ni- $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的低能有效模型中, 研究表明非局域库仑作用对 CDW 形成具有关键作用 [20]: 约束随机相位近似 (cRPA) 计算也证实了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中存在显著的非局域库仑相互作用, 基于此的 EDMFT 计算进一步揭示了体系中周期为 2 的 CDW [8]. 然而, 目前对于 CDW 形成对非局域相互作用依赖性的理解仍缺乏系统性的探讨. 基于上述背景, 本工作在密度泛函理论与动力学平均场理论 (DFT+DMFT) 框架下, 结合 Hartree 平均场处理显著的非局域库仑相互作用, 系统考察了非局域库仑相互作用对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中可能存在的电荷序行为的影响. 特别地, 区别于此前 DMFT 研究中普遍采用的量子蒙特卡罗 (QMC) 杂质求解器, 本工作构建了基于矩阵乘积态 (MPS) 结合密度矩阵重整化群 (DMRG) [48] 与含时变分原理 (TDVP) [49,50] 方法的高效杂质求解器. 结合杂质模型的自然轨道基矢表

示 [51–54], 该方法能够高精度地获取实频谱函数, 为后续相关谱学实验提供可靠的理论参考.

2 计算方法

2.1 密度泛函计算及低能模型构建

首先, 我们采用 VASP 程序 [55] 对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 $P = 20.0$ GPa 下的高对称结构 $I4/mmm$ 相进行 DFT 计算. 计算过程中采用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换-关联泛函 [56], 平面波能量截断设置为 520 eV, 结构弛豫采用以 Γ 点为中心的 $13 \times 13 \times 3$ 的 k 网格, 原子受力和总能量的收敛标准分别为 0.001 eV/Å 和 10^{-6} eV. 图 1(a) 展示了 DFT 计算得到的能带图. 与文献 [1, 6–8, 10, 11, 18, 20] 研究一致, 在费米能级 E_F 附近分布的 4 条能带主要来源于原胞内两个 Ni 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 总电子占据数为 3/8. 从轨道分布特性定性分析, $d_{x^2-y^2}$ 轨道在晶体面内延展, 层间耦合较弱, 形成两条近似简并的能带 (在 $M-\Gamma$ 路径上严格简并), 且带宽较大. 而 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道则沿垂直方向延展, 与内顶点氧离子的 $2p_z$ 轨道发生强烈 σ 键杂化, 形成能量劈裂约为 1.5 eV 的成键与反成键态. 进一步的轨道杂化使这对劈裂态在费米面上下形成带宽相对较窄、由 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道主导的能带. 在原子极限近似下, 低能的 $d_{3z^2-r^2}$ 成键轨道被完全占据, 对应 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的 1/2 填充, 而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道则保留约 1/4 填充.

为了进一步刻画 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中多轨道电子关联行为, 我们基于原胞中双层上下两个 Ni 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道构建四轨道紧束缚模型, 并在此基础上开展 DMFT 计算. 利用 Wannier90 软件 [57] 生成最大局域化 Wannier 轨道 [58,59], 构建得到的紧束缚模型能带与原始 DFT 结果高度一致, 如图 1(a) 所示. 该模型计算得到的态密度分布如图 1(b) 所示, 其中每个 Ni 上 $d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的占据分别为 0.32 与 0.43, 受轨道杂化与能带展宽影响, 略微偏离前述原子极限下 1/4 与 1/2 的定性预期. 为得到该模型下的库仑相互作用参数进行了 cRPA [60] 计算, 使用以 Γ 点为中心的 $5 \times 5 \times 5$ 的 k 网格并考虑能量上限 59 eV 的未占据态以计算极化函数, 得到有效 Kanamori 型的旋转不变的库仑相互作用参数 $U = 3.4$ eV 以及 $J = 0.6$ eV. 值得注意的是, 可能由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 准

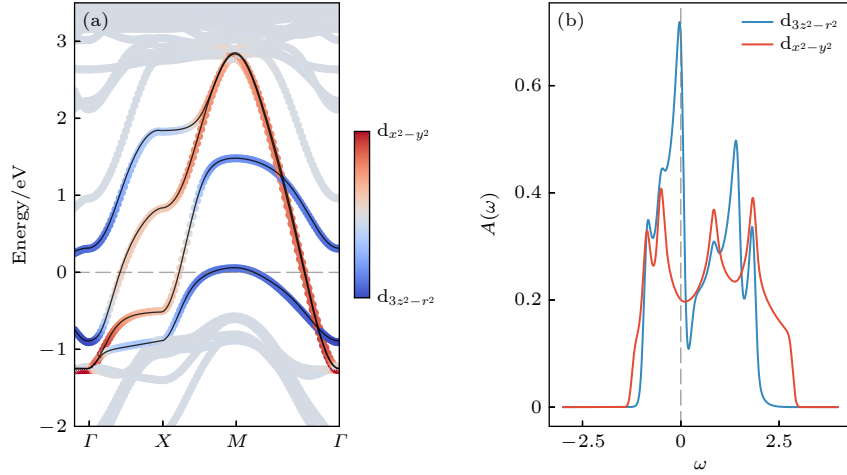


图 1 (a) DFT 能带结构与 Wannier 投影低能能带 (黑色实线) 对比; (b) 轨道分辨的态密度

Fig. 1. (a) Comparison between the DFT band structure and the low-energy Wannier-projected bands (black solid lines); (b) orbital-resolved density of states.

二维电子结构中较弱的电荷屏蔽效应, cRPA 计算还显示其存在显著的最近邻 Ni 原子间的库仑相互作用, 平均为 $V = 0.7$ eV, 与文献 [8] 报道的结果相当. 在后续计算中, 我们将 V 作为可调参数, 系统研究其对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 关联电子结构的影响.

2.2 结合 Hartree 平均场处理的非局域相互作用下的 DMFT 计算

我们考虑如下形式的相互作用哈密顿量:

$$H = H_0 + H_U + H_V, \quad (1)$$

其中, H_0 表示在 2.1 节中构建的四轨道紧束缚模型, H_U 是每个 Ni 格点上旋转不变的 Kanamori 型局域库仑相互作用项. 非局域库仑相互作用项 H_V 的具体形式为

$$H_V = V \sum_{\langle ij \rangle, \sigma\sigma'} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'}, \quad (2)$$

其中 $\hat{n}_{i\sigma}$ 为格点 i 上自旋为 σ 的总电子数算符, $\langle ij \rangle$ 表示在最近邻格点对之间求和, σ 和 σ' 表示自旋自由度. 为了简化讨论, 假设面内与面外最近邻 Ni-Ni 间的非局域库仑相互作用相同, 统一取为 V .

在传统的 DMFT 框架内, 非局域相互作用无法被直接处理. 为此, 采用 Hartree 平均场的方法对该项进行处理. 由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的双层镍氧结构构成了标准的二分晶格, 两个子晶格 (记为 A , B) 中每个 Ni 格点受到的平均场可表示为

$$zV\hat{n}_A\hat{n}_B \approx zV\langle\hat{n}_A\rangle\hat{n}_B + zV\langle\hat{n}_B\rangle\hat{n}_A - zV\langle\hat{n}_A\rangle\langle\hat{n}_B\rangle, \quad (3)$$

其中 $z = 5$ 为每个格点的配位数. 引入上述平均场

处理后, DMFT 自洽循环作相应调整. 我们以无相互作用格林函数 $G_0(\omega)$ 作为初始 Weiss 场 $\mathcal{G}(\omega)$ 开始自洽求解, 具体步骤如下.

1) 以给定的 $\mathcal{G}(\omega)$ 分别求解两个 Ni 原子的杂质模型. 通过 DMRG 求解得到基态 $|\psi_0^l\rangle$, 其中 $l \in (A, B)$. 谱函数通过 TDVP 计算两个含时格林函数得到:

$$G_\tau^{>(l)}(t) = \langle\psi_0^l|\hat{c}_\tau e^{-i(H-E_0)t} \hat{c}_\tau^\dagger|\psi_0^l\rangle, \quad (4)$$

$$G_\tau^{<(l)}(t) = \langle\psi_0^l|\hat{c}_\tau^\dagger e^{-i(-H+E_0)t} \hat{c}_\tau|\psi_0^l\rangle, \quad (5)$$

其中 τ 集合了轨道与自旋自由度. 由此得到杂质格林函数:

$$G_\tau^l(\omega) = \frac{-i}{\sqrt{2\pi^{3/2}}} \int_0^\infty dt (G_\tau^{>(l)}(t) + G_\tau^{<(l)}(t)) e^{i\omega t} \quad (6)$$

及谱函数 $A_\tau^l(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_\tau^l(\omega)$. 系统的总格林函数即为两个杂质格林函数的直和 $G(\omega) = G_\tau^A(\omega) \oplus G_\tau^B(\omega)$. 由 $A(\omega)$ 可得到 A, B 两个子格点的占据数 $n_l = \sum_\tau \int_{-\infty}^\mu d\omega A_\tau^l(\omega)$, 以此获得格点间库仑相互作用平均场的自能:

$$\Sigma_V(\omega) = zV\langle\hat{n}_A\rangle\hat{n}_B + zV\langle\hat{n}_B\rangle\hat{n}_A - zV\langle\hat{n}_A\rangle\langle\hat{n}_B\rangle. \quad (7)$$

2) 通过 Dyson 方程解得局域 Kanamori 相互作用的自能:

$$\Sigma_U(\omega) = \mathcal{G}^{-1}(\omega) - G^{-1}(\omega). \quad (8)$$

3) 通过自能与 G_0 可得到新的局域格林函数:

$$G(\omega) = G_0[\omega + \mu - \Sigma_U(\omega) - \Sigma_V(\omega)]. \quad (9)$$

其中我们需要寻找合适的化学势 μ 以保证总占据 $n_A + n_B = 3$ 不变.

4) 由 Dyson 方程得到新的 $\mathcal{G}(\omega)$:

$$\mathcal{G}^{-1}(\omega) = G^{-1}(\omega) + \Sigma_U(\omega). \quad (10)$$

返回步骤 1) 开始新一轮的循环, 直至结果收敛.

需要注意的是, 在格林函数 (4) 式与 (5) 式的计算中, 系统的纠缠熵会随时间演化不断增长, 从而显著增加计算复杂度, 并限制对低频区域的计算精度. 为在保持高精度的同时提高计算效率, 本工作采用了复时间演化方法^[54]. 该方法通过在时间演化中引入部分的虚时分量将量子态投影至低能空间, 能够有效抑制系统纠缠增长, 从而降低准确描述时间演化态所需的键维度. 我们以复时间:

$$z \equiv \int_0^t e^{-i\alpha_0 \exp(-t'/(2\pi))} dt', \quad (11)$$

取代实时间 t 进行演化, 并可通过对 α_0 的微扰展开得到实时间 ($\alpha_0 = 0$) 的动态关联函数^[54]. 在本文的计算中, 以 $\alpha_0 = 0.2$ 、步长 $dt = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ 计算至 $t = 20 \text{ eV}^{-1}$, 并结合线性预测方法外推至 $t = 80 \text{ eV}^{-1}$. DMFT 自洽循环中采用的每轨道链长为 $N = 120$, 最大键维度设为 $\chi_{\max} = 150$. 在此设置下, DMRG 与 TDVP 的总截断误差分别控制在 $\epsilon_{\text{DMRG}} \sim 10^{-9}$ 与 $\epsilon_{\text{TDVP}} \sim 10^{-8}$ 以内. 下文中所有能量单位均采用 eV.

3 结果与讨论

3.1 无近邻相互作用下的电子结构特征

首先讨论 $V = 0$ 的情况, 其谱函数如图 2(a) 所示, 对应的轨道占据数分别为 $n_{3z^2-r^2} = 1.72$ 和

$n_{x^2-y^2} = 1.28$. 相较于图 1(b) 中的态密度, 电子关联显著重整化了谱函数的特征结构. 费米能级附近的准粒子能量被压缩, $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的范霍夫奇点变得更加尖锐. 而高能部分特征则因库仑散射而模糊化, 并在 ω 约为 -1.0 处与 2.0 以上出现了典型的 Hubbard 带. 值得注意的是, 两个轨道的上 Hubbard 带均显示出明显的多峰劈裂结构, 分别位于 $\omega \approx 2.8, 4.0, 5.6$, 而这一多峰特征在此前基于虚频轴的 DMFT 计算中尚未被解析^[8,11,13]. 这些峰位高于无相互作用态密度中相应结构的能量, 表明其来源并非源于单粒子谱的重叠, 而是强关联效应的体现. 该结构可通过相应的原子物理模型加以理解. 对于总占据数为 1.5 的双轨道系统, 其局域电子排布主要由单占据态与双占据态的叠加构成. 忽略晶体场劈裂的影响, 将每个 d 轨道单占据时的能量设为 $\epsilon_d = 0$. 在 Kanamori 相互作用下, 双占据态的能量分别为 $U - 3J$ (三重简并)、 $U - J$ (二重简并) 和 $U + J$ (非简并). 以参数 $U = 3.4$ 和 $J = 0.6$ 为例, 对于初始为单占据的基态构型, 添加一个电子将激发至双占据态, 对应的激发能量分别为 $1.6, 2.8$ 和 4.0 . 其中, 1.6 处的激发峰由于能量较低, 与准粒子能带重叠, 可能不易分辨. 类似地, 对于初始为双占据的构型, 若再加入一个电子变为三占据态, 总能量为 $3U - 5J$ (四重简并). 相对于双占据基态 $U - 3J$, 该激发过程的能量差为 $2U - 2J$, 对应谱函数中约 5.6 处的高能激发峰. 这些能量与图 2(a) 中观察到的激发峰位置大致一致, 微小的偏差可归因于 d 电子的在位能 ϵ_d 以及系统偏离原子极限所带来的修正. 上述原子极限下的分析同样适用于下 Hubbard 带的结构理解. 对于电子移除过程, 即从双占据基态激发至单占据态, 或从

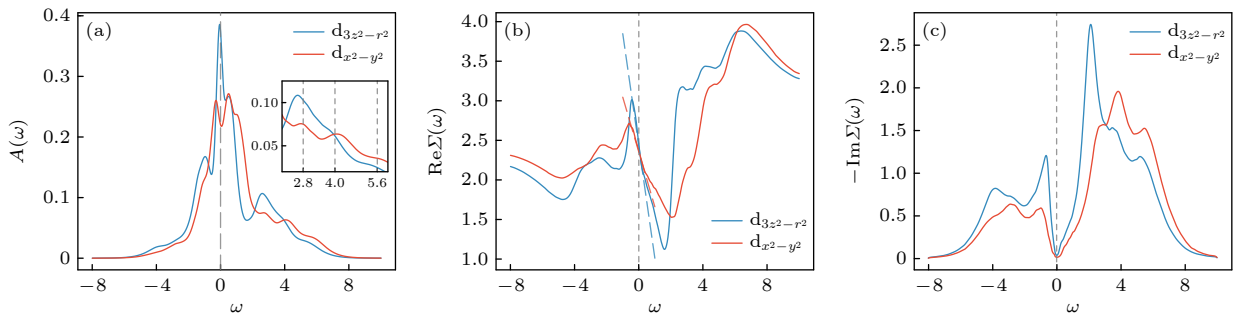


图 2 $V = 0$ 时 (a) 谱函数, 插图展示了谱函数中多重激发态特征结构的细节; (b) 自能实部; (c) 自能虚部; (b), (c) 虚线展示了两个轨道 $\text{Re}\Sigma(\omega) \sim \text{Re}\Sigma(0) + (1 - 1/Z)\omega$ 的线性拟合

Fig. 2. For $V = 0$: (a) Spectral function, inset shows the details of the multiplet excitations features; (b) real part of self energy; (c) imaginary part of self energy; dashed lines in (b), (c) show the linear fits of $\text{Re}\Sigma(\omega) \sim \text{Re}\Sigma(0) + (1 - 1/Z)\omega$.

单占据态激发至空态, 相关激发过程均对应唯一的能量跃迁, 因此理论上不会产生类似上 Hubbard 带中的多峰劈裂结构. 仅当基态具备更高占据数 (如三占据及以上) 时, 才可能出现源于多重最终态的能级劈裂. 然而, 在平均占据数为 1.5 的体系中, 高占据组态所占的谱权重本就较低, 削弱了下 Hubbard 带中激发结构的可分辨性. 计算结果也未呈现出明显的多峰结构.

电子关联特征还可通过自能进一步揭示, 如图 2(b), (c) 所示. 在费米能级附近, 自能实部 $\text{Re } \Sigma(\omega)$ 随 ω 呈线性变化, 虚部 $\text{Im } \Sigma(\omega)$ 则呈现出对 ω 的平方依赖, 两者均展现出典型的费米液体行为. 根据自能实部的重整化因子计算结果:

$$Z = \left(1 - \left. \frac{d\text{Re}\Sigma(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=0} \right)^{-1}, \quad (12)$$

$Z_{d_{3z^2-r^2}} \approx 0.41$ 显著小于 $Z_{d_{x^2-y^2}} \approx 0.59$, 表明前者受到更强的关联重整化. 相应地, 自能虚部显示, 在费米能级附近, $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的准粒子激发寿命明显短于 $d_{x^2-y^2}$, 进一步反映出轨道间关联强度的差异. $d_{3z^2-r^2}$ 更强的关联效应一方面源于其轨道接近半填充状态, 另一方面则与其在费米能级附近的范霍夫奇点有关. 此前研究指出, 费米面附近的高态密度特征可显著增强局域电子关联效应^[61,62].

3.2 近邻相互作用诱导的电荷序

在讨论了 $V = 0$ 情况下的关联电子结构之后, 我们进一步引入有限近邻库仑相互作用 V , 以探究其对电子态的影响. 图 3 展示了 A 与 B 两个子格点间的密度极化随近邻库仑相互作用强度 V 的演化, 其中密度差定义为 $n_{\text{diff}} = n_A - n_B$ (以下默认 $A(B)$ 为多数 (少数) 占据子格点, 即 $n_A \geq n_B$).

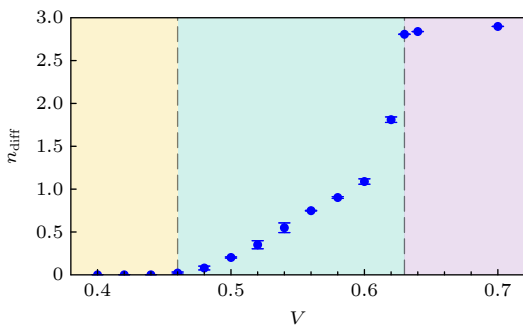


图 3 子格点密度极化 n_{diff} 随近邻相互作用强度 V 的变化

Fig. 3. Sublattice density polarization n_{diff} as a function of nearest-neighbor interaction V .

可以看出, n_{diff} 随 V 的变化大致可分为 3 个阶段. 在较小的 V 区间 ($V \leq V_{c1} \approx 0.46$) 内, 体系对密度扰动表现出较强的鲁棒性, 子格点间对称性仍然保持, 局域谱函数与 $V = 0$ 的结果在数值误差范围内一致 (图 4). 此时, 近邻库仑相互作用主要导致能带相对化学势的整体平移, 对电子关联性质影响甚微.

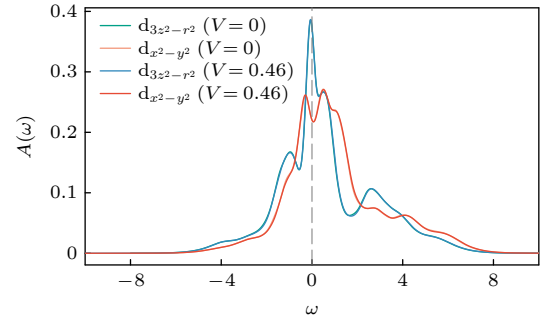


图 4 $V = 0$ 与 $V = 0.46$ 的谱函数对比

Fig. 4. Comparison of spectral functions for $V = 0$ and $V = 0.46$.

当 $V > V_{c1}$ 时, 相邻格点之间交替的高低电荷密度分布所带来的 V 项能量增益, 超过了克服局域 U 排斥所需的能量, 从而引发体系电荷密度极化, 标志着电荷有序态的形成. 随着 V 的进一步增大, 极化程度单调增强, 最终在临界值 $V_{c2} \approx 0.63$ 处达到完全极化状态. 此时一个子格点几乎处于空态, 另一子格点的电子占据数约为 3.0, 其轨道占据分别为 $n_{3z^2-r^2} = 1.65$, $n_{x^2-y^2} = 1.35$, 相比 $V = 0$ 时两轨道的占据更为接近.

图 5 展示了在电荷极化程度较低的区间 $0.48 \leq V \leq 0.56$ 内谱函数的演化行为. 随着 V 的增大以及极化程度的增强, 多数占据的子格点 A 上的谱函数在 $\omega < 0$ 区域的权重逐渐增大, 整体呈现向低能方向移动的趋势 (图 5(a), (b)). 与之相对, B 子格点的谱函数 (图 5(c), (d)) 则表现出相反的演化特征. 与此同时, $A(B)$ 格点上对应的 Hubbard 带及其多峰劈裂结构也随 V 增大而整体向低能 (高能) 方向偏移, 反映出不同子格点上激发能量在 V 增强下的重整化效应. 相较于 $V = 0$ 的情形 (参见 3.1), 对于给定的密度极化 n_{diff} , 在 A 和 B 子格点上添加一个电子所需的激发能量之差为 $\delta\omega = -zVn_{\text{diff}}$. 以 $V = 0.56$, $n_{\text{diff}} \approx 0.75$ 为例, 对应能量差为 $\delta\omega \approx 2.1$, 这与图 5(a), (c), 图 5(b), (d) 中所观察到的 Hubbard 峰之间的相对能量位移呈良好的一致性.

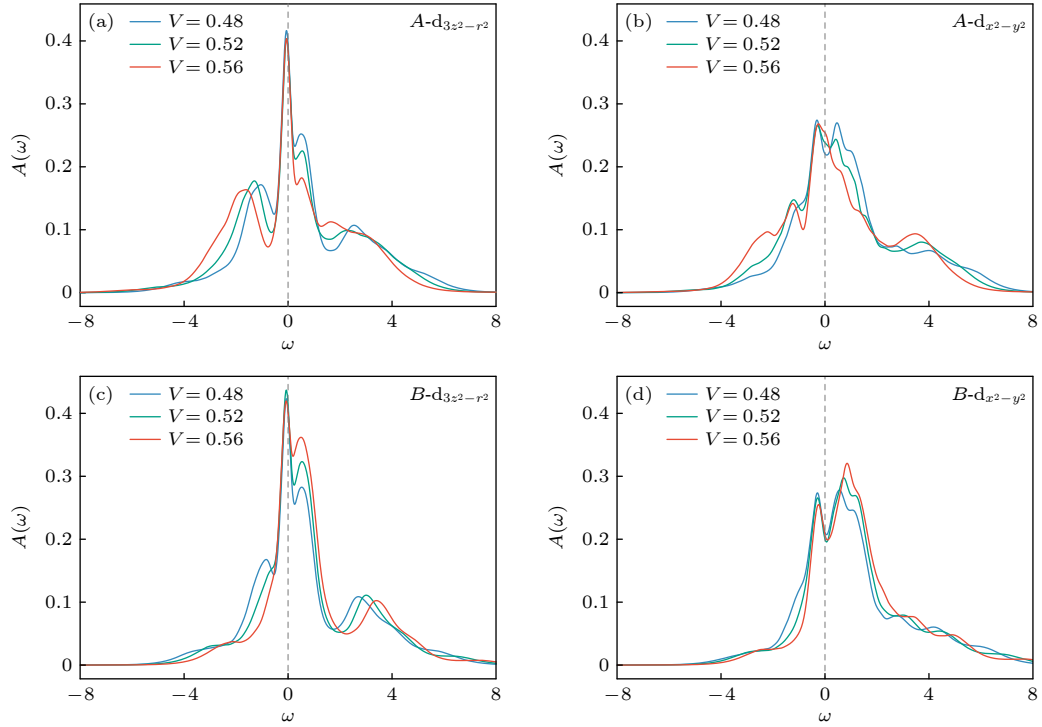

 图 5 谱函数在参数区间 $0.48 \leq V \leq 0.56$ 内的演化

 Fig. 5. Spectral functions in the parameter range $0.48 \leq V \leq 0.56$.

图 6(a)–(c) 展示了在更大 V 值范围内谱函数的演化行为. 随着 V 及密度极化 n_{diff} 的进一步增强, 谱函数相较于 $V = 0$ 时发生了显著重构. 与较小 V 情况下主要表现为谱权重平滑转移不同 (图 6(a)), 当 $V = 0.6$ 时, 谱函数结构本身已发生明显变化 (图 6(b)), 特别是在下 Hubbard 带中也出现了清晰的多峰特征. 此时体系的密度极化达到 $n_{\text{diff}} \approx 1.1$, 多数子格点 A 上的电子数接近 $n_A \approx 2.05$, 基态中三占据等高占据组态的权重显著上升. 根据前述原子极限分析, 从三占据态移除一个电子将产生一组能量间隔为 $2J = 1.2$ eV 的激发峰, 这可能对应于下 Hubbard 带中观察到的 $\omega \approx -2.5$ 和 $\omega \approx -1.3$ 的双峰结构. 两峰之间另一个相对清晰的激发峰则可能来源于受 V 重整化后的双占据组态的电子移除过程. 相比之下, 上 Hubbard 带中的多峰结构更为复杂, 反映出多个基态占据组分的协同激发所引起的多重能量结构. 对于少数占据格点 B , 其占据数 $n_B \approx 0.95$, 因而电子移除过程观察不到明显的下 Hubbard 带. 当 V 进一步增强时, 其引入的有效晶体场作用驱动体系进入完全电荷极化态. 从图 6(c) 中的谱函数可以看出, B 子格点的谱权重从费米能附近完全移除, 表明该子格点

处于近乎空态. 与此同时, A 子格点在费米能附近的谱权重也发生变化, 由此前主要由 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道主导转变为由 $d_{x^2-y^2}$ 轨道占主导地位. 同时, 下 Hubbard 带中的多峰结构 (分别位于 $\omega = -4.1, -2.9, -1.7$) 变得更加清晰, 表明 A 子格点上的电子关联强度进一步增强, 体系行为更接近局域的原子极限.

图 6(d)–(f) 展示了与图 6(a)–(c) 中谱函数相对应的自能, 进一步揭示了 V 对不同子格点轨道关联效应的调制作用. 在体系进入完全极化、导致少数占据格点 B 的自能趋近于零之前, 在数值误差范围内, 各轨道自能的虚部 $\text{Im} \Sigma(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 附近均呈现出典型的 ω^2 频率依赖, 表明 A 与 B 子格点在不同 V 条件下均保持费米液体行为. 总体而言, 多数占据格点 A 上的准粒子激发寿命始终短于 B , 且该差异随极化程度增强而进一步扩大. 这一趋势与 A 格点比 B 始终更接近半填充状态相一致, 符合关联效应在轨道接近半填充时最为显著的一般预期^[63].

图 7 总结了不同子格点、不同轨道的准粒子重整化因子 Z 随 V 的演化行为. 随着 V 的增大, 少数占据层中两个轨道的重整化因子呈单调增加趋势, 表明关联效应逐渐减弱. 而多数占据层的轨道

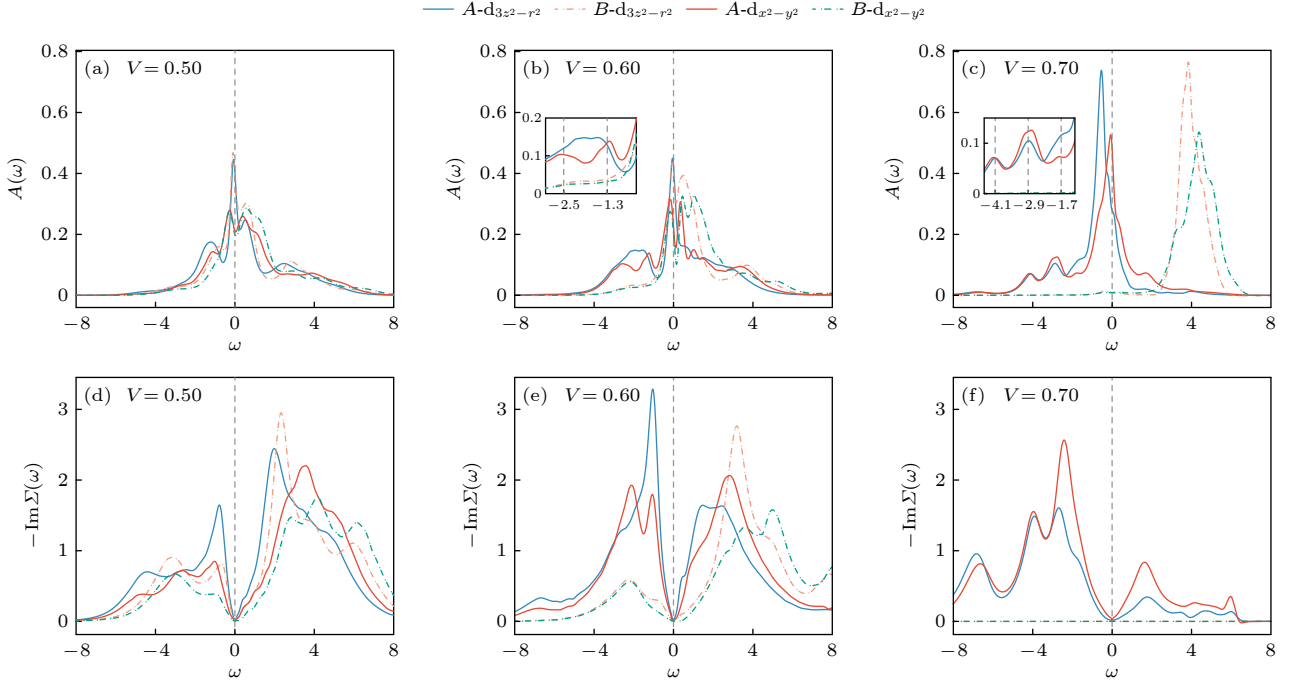


图6 代表性 V 值的谱函数(上)与自能(下), 其中 $A(B)$ 为多数(少数)占据格点, 内嵌图展示了下 Hubbard 带多峰结构的细节
Fig. 6. Spectral functions (top) and self energies (bottom) for representative values of V , where $A(B)$ denotes the majority (minority) occupied sublattice. Insets show the details of the lower Hubbard band features.

则表现出非单调变化, 在极化初期, Z 随 V 增大而减小, 反映出关联效应的增强, 而在 $V \geq 0.6$ 后, Z 值开始回升, 显示出关联程度有所减弱。

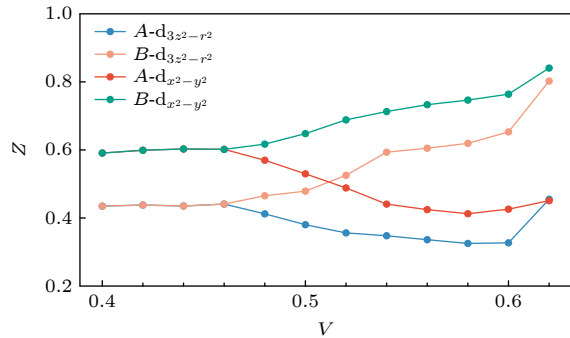


图7 重整化因子 Z 随 V 增大的演化
Fig. 7. Evolution of renormalization factor with increasing V .

值得注意的是, $V = 0.58$ 和 $V = 0.6$ 时体系的密度极化分别达到 $n_{\text{diff}} \approx 0.9$ 与 $n_{\text{diff}} \approx 1.1$, 即 A 子格点占据分别为 1.95 和 2.05, 最接近半填充状态, 两者的 Z 值在误差范围内相当接近, 对应的关联效应达到最大. 这一结果也与图6中的自能的表现一致. 在完全极化后, A 格点自能虚部在 $\omega = 0$ 附近相较 $V = 0.6$ 时变得更加平缓, 表明准粒子激发寿命随之延长。

4 结 论

本文基于 DFT+DMFT 的理论框架, 并结合 Hartree 平均场处理近邻格点间库仑作用, 系统研究了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中非局域库仑相互作用驱动的电荷序行为及其对轨道选择性电子关联效应的影响. 在不包含非局域库仑相互作用时, 体系呈现典型的多轨道强关联费米液体特征, 谱函数与自能均表现出显著的轨道依赖性重整化行为, 揭示了由顶点氧诱导的 $d_{3z^2-r^2}$ 成键轨道相较于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道具有更强的关联效应. 此外, 通过高精度的实轴谱函数计算, 我们首次解析出源于原子多重态结构导致的 Hubbard 能带劈裂. 引入近邻库仑作用 V 后, 体系从子格点对称态逐步演化为电荷极化态, 最终进入完全极化相, 伴随谱函数结构的显著重构与局域关联强度的重新分布. 在 $V \leq V_{c1} \approx 0.46$ eV 区间内, 体系保持子格点对称性, 电子关联特性基本不变; 当 $V > V_{c1}$ 时, 对称性被打破, 体系进入电荷有序相, 极化程度随 V 增大而持续增强, 并在 $V_{c2} \approx 0.63$ eV 时达到完全极化状态. 值得注意的是, 计算得到的临界值 V_{c2} 与此前 cRPA 方法估算的近邻相互作用强度相当; 但鉴于 Hartree 平均场往往

高估有序态的稳定性, 计算中出现的完全极化电荷序在真实材料中实现的可能性较低, 其实际存在性仍有待进一步检验. 计算结果显示, 在极化演化过程中, Hubbard 带的能量位置及其多峰结构随 V 呈现系统性变化, 这一特征有望为后续实验提供谱学判据, 以反演材料中实际的非局域相互作用强度与电荷序程度.

本研究明确揭示了近邻非局域库仑作用在驱动电荷序形成与调控电子关联中的关键作用, 为理解高压条件下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中超导的竞争序态提供了新视角. 需要指出的是, 受限于本工作采用的原胞尺寸, 我们得到的电荷序周期为 2, 对应波矢为 (π, π) 的棋盘状或者 $(\pi, 0)/(0, \pi)$ 的条纹状电荷序, 尚无法探讨更长周期电荷序的稳定性与竞争态势, 未来工作可进一步扩展至包含更大周期或非平凡对称破缺的有序构型, 以全面揭示该体系中密度波与超导态之间的相互作用与调控机制.

参考文献

- [1] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [2] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [3] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [4] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [5] Botana A S, Norman M R 2020 *Phys. Rev. X* **10** 011024
- [6] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [7] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** L180510
- [8] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501
- [9] Oh H, Zhang Y H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174511
- [10] LaBollita H, Pardo V, Norman M R, Botana A S 2024 arXiv: 2309.17279 [cond-mat.str-el]
- [11] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, Eremin I M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201121
- [12] Qu X Z, Qu D W, Chen J L, Wu C J, Yang F, Li W, Su G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036502
- [13] Shilenko D A, Leonov I V 2023 *Phys. Rev. B* **108** 125105
- [14] Wu W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
- [15] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [16] Cao Y Y, Yang Y F 2024 *Phys. Rev. B* **109** L081105
- [17] Gu Y H, Le C C, Yang Z S, Wu X X, Hu J P 2023 arXiv: 2306.07275 [cond-mat.supr-con]
- [18] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [19] Shen Y, Qin M P, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [20] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [21] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [22] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [23] Fan Z, Zhang J F, Zhan B, Lv D S, Jiang X Y, Normand B, Xiang T 2024 *Phys. Rev. B* **110** 024514
- [24] Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017402
- [25] Xia C L, Liu H Q, Zhou S J, Chen H H 2025 *Nat. Commun.* **16** 1054
- [26] Wang Y X, Zhang Y, Jiang K 2025 *Chin. Phys. B* **34** 047105
- [27] Yang Y F 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 017301
- [28] Xue J R, Wang F 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 057403
- [29] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, BlancoCanosa S, Mazzoli C, Brookes N, De Luca G, Frano A, Hawthorn D, He F Z, Loew T, Moretti Sala M, Peets D, Salluzzo M, Schierle E, Sutarto R, Sawatzky G, Weschke E, Keimer B, Braicovich L 2012 *Science* **337** 821
- [30] Krieger G, Martinelli L, Zeng S, Chow L E, Kummer K, Arpaia R, Moretti Sala M, Brookes N B, Ariando A, Viart N, Salluzzo M, Ghiringhelli G, Preziosi D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 027002
- [31] Tam C C, Choi J, Ding X, Agrestini S, Nag A, Wu M, Huang B, Luo H Q, Gao P, GarcíaFernández M, Qiao L, Zhou K J 2022 *Nat. Mater.* **21** 1116
- [32] Rossi M, Osada M, Choi J, Agrestini S, Jost D, Lee Y, Lu H, Wang B Y, Lee K, Nag A, Chuang Y D, Kuo C T, Lee S J, Moritz B, Devereaux T P, Shen Z X, Lee J S, Zhou K J, Hwang H Y, Lee W S 2022 *Nat. Phys.* **18** 869
- [33] Taniguchi S, Nishikawa T, Yasui Y, Kobayashi Y, Takeda J, Shamoto S i, Sato M 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 1644
- [34] Seo D K, Liang W, Whangbo M H, Zhang Z, Greenblatt M 1996 *Inorg. Chem.* **35** 6396
- [35] Wu G, Neumeier J J, Hundley M F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [36] Liu Z J, Sun H L, Huo M W, Ma X Y, Ji Y, Yi E K, Li L S, Liu H, Yu J, Zhang Z Y, Chen Z Q, Liang F X, Dong H L, Guo H J, Zhong D Y, Shen B, Li S L, Wang M 2023 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [37] Liu Z, Huo M W, Li J, Li Q, Liu Y C, Dai Y M, Zhou X X, Hao J H, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [38] Shen Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 197104 (in Chinese) [沈瑶 2024 物理学报 **73** 197104]
- [39] Zhao D, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Yang Y, Ying J J, Wang M, Wu T, Chen X H 2025 *Sci. Bull.* **70** 1239
- [40] Kakoi M, Oi T, Ohshita Y, Yashima M, Kuroki K, Kato T, Takahashi H, Ishiwata S, Adachi Y, Hatada N, Uda T, Mukuda H 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 053702
- [41] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [42] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, García-Fernández M, Sun H L, Huang X, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L 2024 *Nat. Commun.* **15** 9597
- [43] Wang G, Wang N N, Shen X L, Hou J, Ma L, Shi L F, Ren Z A, Gu Y D, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Guo H Z, Sun J P, Zhang G M, Calder S, Yan J Q, Wang B S, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011040
- [44] Zhang Y N, Su D J, Huang Y N, Shan Z Y, Sun H L, Huo M

- W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [45] Wang Y X, Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C, Hu J P 2024 *Phys. Rev. B* **110** 205122
- [46] Yi X W, Meng Y, Li J W, Liao Z W, Li W, You J Y, Gu B, Su G 2024 *Phys. Rev. B* **110** L140508
- [47] Chen X J, Jiang P H, Li J, Zhong Z C, Lu Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 014515
- [48] Schollwöck U 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 259
- [49] Haegeman J, Cirac J I, Osborne T J, Pižorn I, Verschelde H, Verstraete F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 070601
- [50] Haegeman J, Mariën M, Osborne T J, Verstraete F 2014 *J. Math. Phys.* **55** 021902
- [51] Lu Y, Höppner M, Gunnarsson O, Haverkort M W 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085102
- [52] Lu Y, Cao X D, Hansmann P, Haverkort M W 2019 *Phys. Rev. B* **100** 115134
- [53] Cao X D, Lu Y, Hansmann P, Haverkort M W 2021 *Phys. Rev. B* **104** 115119
- [54] Cao X D, Lu Y, Stoudenmire E M, Parcollet O 2024 *Phys. Rev. B* **109** 235110
- [55] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [56] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [57] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, Souza I, Vanderbilt D, Marzari N 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 685
- [58] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [59] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035109
- [60] Aryasetiawan F, Imada M, Georges A, Kotliar G, Biermann S, Lichtenstein A I 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195104
- [61] Mravlje J, Aichhorn M, Miyake T, Haule K, Kotliar G, Georges A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 096401
- [62] Kugler F B, Zingl M, Strand H U R, Lee S S B, von Delft J, Georges A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 016401
- [63] Georges A, Medici L d, Mravlje J 2013 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4** 137

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

Charge order driven by nonlocal coulomb interactions in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ *DU Zhengzhong¹⁾ LI Jie¹⁾ LU Yi^{1)2)†}¹⁾ (National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)²⁾ (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 8 May 2025; revised manuscript received 27 May 2025)

Abstract

The bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, a member of the Ruddlesden–Popper series, has recently received significant attention due to its superconductivity under high pressure (above 14 GPa) with a transition temperature of approximately 80 K. Its unique bilayer structure results in an electronic configuration significantly different from those observed in cuprates and infinite-layer nickelates. Consequently, understanding its correlated electronic structure and superconducting mechanism has become a topic of major scientific importance. Recent experimental observations have further identified the coexistence of charge and spin density wave orders in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, suggesting a complex interplay between various competing electronic phases and superconductivity.

In this work, the charge order in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ is investigated using a low-energy effective model that explicitly includes the Ni- e_g orbitals. By employing a combined density functional theory and dynamical mean-field theory (DFT+DMFT) framework, the influences of the nearest-neighbor Coulomb interaction V on charge ordering and electronic correlation effects are investigated, with nonlocal interactions treated at the Hartree approximation level. Our computational method features a newly developed tensor-network impurity solver, in which a natural-orbital basis and complex-time evolution are utilized, facilitating efficient and accurate evaluation of the Green's function on the real-frequency axis.

Our analysis indicates that for interaction strengths below a critical value ($V \leq V_{c1} \approx 0.46$ eV), the system retains sublattice symmetry, resulting in minimal changes of the spectral function. Several high-energy fine structures identified within the Hubbard bands correspond to the residual atomic multiplet excitations, enabling the extraction of effective Hubbard parameters. When $V > V_{c1}$, the sublattice symmetry is disrupted and the system transitions to a charge-ordered state. Spectral features systematically evolve with the increase of charge order, providing a clear benchmark for quantitatively evaluating the degree of charge disproportionation based on experimental data. The quasiparticle weight Z exhibits a nonmonotonic behavior with the increase of V , reaching a minimum value of nearly $V \approx 0.60$ eV in the more populated sublattice as it approaches half-filling. When the interaction further increases beyond $V_{c2} \approx 0.63$ eV, the system becomes fully charged polarized, characterized by one sublattice becoming almost empty and the other substance being nearly three-quarters filled.

These findings underscore the critical role of nonlocal Coulomb interactions in driving charge disproportionation and regulating electron correlation, thereby providing new insights into the low-energy ordering phenomena of bilayer nickelates.

Keywords: nickelate superconductors, charge ordering, dynamical mean-field theory**PACS:** 71.27.+a, 71.10.Fd, 74.70.-b**DOI:** 10.7498/aps.74.20250604**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250604

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1403000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274207)

† Corresponding author. E-mail: yilu@nju.edu.cn



$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中近邻库仑相互作用诱导的电荷序

杜政忠 李婕 卢毅

Charge order driven by nonlocal coulomb interactions in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

DU Zhengzhong LI Jie LU Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 177103 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250604

CSTR: 32037.14.aps.74.20250604

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250604>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

镍基超导体中电荷序的实验研究进展

Experimental research progress of charge order of nickelate based superconductors

物理学报. 2024, 73(19): 197104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240898>

铜氧化物超导体电荷序的共振X射线散射研究进展

Research progress of resonant X-ray scattering of charge order in cuprate superconductors

物理学报. 2025, 74(8): 087402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241402>

双轨道Hubbard模型的动力学平均场理论研究

Dynamical mean-field theory of two-orbital Hubbard model

物理学报. 2022, 71(14): 147103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220286>

基于动力学平均场的光晶格超冷原子量子模拟

Quantum simulation of ultracold atoms in optical lattice based on dynamical mean-field theory

物理学报. 2023, 72(18): 183701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230701>

无限层镍基超导薄膜界面结构的电子显微学研究

Electron microscopy study of interface structure in infinite-layer nickelate-based superconducting thin films

物理学报. 2025, 74(12): 128701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250171>

平均场反馈下全局耦合Stuart-Landau极限环系统的可解集体动力学

Solvable collective dynamics of globally coupled Stuart-Landau limit-cycle systems under mean-field feedback

物理学报. 2023, 72(20): 200502 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230842>