强关联材料的高效计算筛选——幽灵古茨维勒近似框架下的多轨道唯象学

Carlos Mejuto-Zaera* 和 Michele Fabrizio*International School for Advanced Studies (SISSA), Via Bonomea 265, 34136 Trieste, Italy*(日期：2023年7月10日)

强关联材料的理论描述依赖于一种能力：能够在平等的基础上同时捕捉彼此竞争的不同能标。遗憾的是，现有方法要么通常计算开销极大，使关联材料的系统性筛选颇具挑战，要么仅限于一部分感兴趣的可观测量。近期提出的 ghost Gutzwiller 拟设（gGut）有望解决这一两难问题。该方法围绕相对简单的静态单粒子约化密度矩阵建立自洽条件，但已证明能够在单带系统中提供准确的静态和动力学可观测量。在本研究中，我们将其应用于若干多轨道晶格模型，探究它在关联材料建模中的潜在作用。我们的结果证实，gGut 能以较低的计算成本实现准确计算，并展现出应用于材料研究的潜力。

arXiv:2305.03329v2 [cond-mat.str-el] 7 Jul 2023

I. 引言

具有强电子关联的材料为器件设计提供了令人振奋的途径，因为通过对温度或压力等外部参数进行微小变化，它们便能够在极为丰富的物质相谱系之间发生转变。实现这种在各种绝缘相、金属相、超导相或磁相之间转变的根本原理，在于存在并且至关重要的是，不同能标之间的竞争共同支配着电子动力学；其中最显著的是，能带能量促进电子离域，而库仑相互作用则抑制电子离域。因此，对具有目标性质的关联材料进行理论预测和设计，取决于能否在同等基础上准确地描述这些相互竞争的能标。这反过来排除了通常的平均场类模型，而强关联材料的描述仍然是物理学中的一项重大挑战。

可以说，描述材料中强关联最成功的方法都基于嵌入这一概念。它指的是将所关注的相互作用系统映射为一个辅助杂质模型：杂质继承了相互作用以及其他局域效应，而能带能量则由其与称为浴的非相互作用自由度之间的杂化来表示。嵌入过程所要求的自洽条件意味着，彼此竞争的能标会体现在浴参数的分布中，具体而言体现在其能级上。这类建模方法中最具代表性的是动力学平均场理论（动力学平均场理论） [1, 2], ，它已成功应用于多个领域 [3–10]。遗憾的是，动力学平均场理论中的自洽条件是围绕频率依赖的单体格林函数来表述的，而要对其进行准确近似通常很困难，因为它涉及完整的谱结构。

* cmejutoz@sissa.it

系统。因此，使用动力学平均场理论进行材料筛选或相空间探索可能并不切实际。尽管存在计算成本更低的替代近似方法 [11], ，但它们可能无法恢复完整的谱信息。因此，我们需要一种灵活、简化且准确的材料关联模型。

该领域近期一个颇具前景的 Ansatz 是 ghost Gutzwiller（gGut）变分方法 [12]。这是 Gutzwiller 近似 [13, 14], 的一种推广，可以被表述为一种嵌入策略。传统 Gutzwiller 方法中，浴的数量等于局域原子轨道的数量，而在 gGut 中，这一数量是一个自由参数，从而能够更灵活地描述相互竞争的能标。此外，该方法中的自洽是以静态单粒子约化密度矩阵为基础建立的，但它仍能准确地模拟完整的谱函数 [15–17]。因此，gGut Ansatz 满足以下条件：计算成本相对较低，同时能够可靠地近似关联效应的静态特征和谱特征。到目前为止，它主要应用于单能带模型，因此有必要评估其在多轨道系统中的准确性，以确定其在材料设计中的实际前景。本文对此进行了研究，并在若干基于多轨道的现象学问题上检验了 gGut 近似，包括轨道选择性莫特转变、莫特绝缘体到能带绝缘体的转变，以及能够承受高强度相互作用的洪德金属性。我们发现，gGut Ansatz 总体上表现出优异的性能，并为其在材料应用中的前景描绘了一幅光明图景。

II. ghost Gutzwiller 近似

A. Gutzwiller 近似回顾

在介绍 gGut 近似的基本结构之前，让我们先概述传统的 Gutzwiller

晶格模型 Gutzwiller 拟设 [13, 14, 18–20]。我们将所研究系统的哈密顿量称为物理哈密顿量 H_{phys}。形式上，我们将其拆分为非局域、非相互作用项 H_{latt}（取决于晶格几何结构）以及所有局域项 H_{loc}

$$\begin{aligned} H_{phys} &= H_{latt} + \sum_i H_{loc,i}, \\ H_{latt} &= \sum_{i\neq j,\alpha,\beta} t_{i,j}^{\alpha,\beta}\, c_{i,\alpha}^\dagger\, c_{j,\beta} = \sum_{\mathbf{k},\alpha,\beta} \epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha,\beta} c_{\mathbf{k},\alpha}^\dagger\, c_{\mathbf{k},\beta} \\ H_{loc,i} &= \sum_{\alpha,\beta} t_{i,i}^{\alpha,\beta}\, c_{i,\alpha}^\dagger\, c_{i,\beta} \\ &\quad + \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} U_{\alpha\beta\,\delta\gamma}\, c_{i,\alpha}^\dagger\, c_{i,\beta}^\dagger\, c_{i,\delta}\, c_{i,\gamma}\,. \end{aligned} \tag{1}$$

这里，我们使用拉丁字母索引（i，j）标识晶格格点，并使用希腊字母索引（α，β、.....）表示物理轨道，包括自旋量子数 $\sigma =\uparrow,\downarrow$，除非另有说明。在式（1）第二行的第二个等式中，我们利用了晶格的周期性，将实空间轨道（i，j）转换到了动量基底 $\mathbf{k}$。

在 Gutzwiller近似中，采用如下变分 Ansatz [20–23]：从物理哈密顿量 $|\psi_{qp}\rangle$的有效单粒子解（例如平均场解）出发，通过对其施加参数化投影算符P 来恢复关联效应。因此，该方法的变分自由度包括两部分： P 的参数，以及有效单粒子解 $|\psi_{qp}\rangle$的参数。这个“平均场”解完全由一个有效单粒子哈密顿量确定，我们将其称为准粒子哈密顿量 H_{qp}。与任何平均场近似一样，它的作用是通过一个有效的静态单体哈密顿量，捕捉部分二体相互作用 U。对于具有局域相互作用的晶格哈密顿量，这可以通过加入局域单体势 λ，以及使用某些系数 R对物理哈密顿量 $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 的非相互作用能带进行重标度来实现。因此，对于 H_{qp}，可采用如下形式的参数化表达式

$$H_{qp} = \sum_{\mathbf{k},a,b} \left(\sum_{\alpha,\beta} R_{a,\alpha}^\dagger\, \epsilon_{\mathbf{k}}^{\alpha,\beta}\, R_{\beta,b} - \lambda_{a,b} \right)\, d_{\mathbf{k},a}^\dagger\, d_{\mathbf{k},b}. \tag{2}$$

为区分准粒子哈密顿量中的轨道与物理轨道，我们使用拉丁字母指标（a、b）$\in [1, 2, \ldots, N_{phys}]$，并用 d 表示产生算符，而非 c。在式（2）的参数化中，可以直接建立缩放因子 $R^\dagger$、 R 与准粒子重整化因子 Z之间的联系。

投影算符 P 通常被定义为 H_{qp} 和 H_{phys}的希尔伯特空间之间的线性映射。因此，它涉及数量众多的变分参数，其数量随粒子数呈指数增长。

对于严格局域相互作用的情形，可通过将 P 分解为相同局域投影算符的乘积，在一定程度上降低这一复杂度。但准粒子轨道和物理轨道的数量仍会导致指数级增长，从而使优化过程极其繁琐。在无限维极限下，可以避免这种显式优化；此时，对 Gutzwiller 拟设试探波函数 $|\psi_0\rangle = P\,|\psi_{qp}\rangle$ 取期望值，等价于对局域杂质模型 H_{imp} 的波函数取期望值，该模型定义在物理轨道和准粒子轨道 [19]上。较多的轨道确保杂质模型的波函数具有与算符 P相同数量的自由度。因此，对 P 中参数的变分优化转而成为寻找 H_{imp}的基态波函数，其定义为

$$\begin{aligned} H_{imp} = H_{loc} &+ \sum_{\alpha,a} \left(V_{\alpha,a} d_a^\dagger\, c_\alpha + \text{h.c.} \right) \\ &- \sum_{a,b} \lambda_{a,b}^c\, d_a^\dagger\, d_b. \end{aligned} \tag{3}$$

这里， H_{loc} 对应于单个晶格格点上物理哈密顿量 H_{phys}中的局域相互作用项。正如预期的那样， H_{imp} 是一个包含 $2N_{phys}$ 个轨道的哈密顿量，同时涉及物理态（c_α）和准粒子态（d_a）。准粒子轨道具有自身的有效单体势 λ^c，它与 H_{qp}中的 λ 相关；这些轨道通过杂化 V与物理轨道耦合，其作用类似于 R。最后，需要确定 λ 和 R 参数，这通过自洽条件实现；该条件涉及杂质和准粒子基态的单体约化密度矩阵（1-RDM）。

$$\langle\, d_b\, d_a^\dagger \,\rangle_{imp} \overset{!}{=} \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\mathbf{k}} \langle\, d_{\mathbf{k},a}^\dagger\, d_{\mathbf{k},b} \,\rangle_{qp}\,. \tag{4}$$

其中 V_{BZ} 是布里渊区体积。综合考虑所有因素后，这种方法以一个自洽耦合的杂质问题与非相互作用晶格问题对，取代了原本具有指数级大量自由度的变分优化，并采用无限维近似。

尽管 Gutzwiller 近似广泛应用于描述扩展系统和分子系统中的强关联现象 [19, 24–32], ，但它仍存在一些明显的不足。以半填充单能带哈伯德模型中的莫特转变为例，Gutzwiller 拟设将大 U/t 时绝缘行为的出现描述为有效电子质量发散 [33]。虽然这种描述令人满意地解释了费米能级处相干金属能带的变窄并最终消失，却无法描述非相干的高能哈伯德能带；这些能带刻画了绝缘态的本质，并将其与原子极限联系起来 [34]。本质上，古兹维勒方法在这里无法

同时描述模型中相互竞争的低能和高能特征。在这种竞争对于理解各种可能相至关重要的多轨道情形下，这是一个严重的局限。ghost Gutzwiller公式正是针对这一问题提出的。

B. ghostGutzwiller启发式方法

从上述Gutzwiller近似方案出发，ghost Gutzwiller（gGut）扩展通过向准粒子（以及因此向杂质）哈密顿量中加入 N_g 额外轨道（通常称为*ghost*辅助浴），提高了变分灵活性 [12, 15–17]。从变分角度来看，没有必要像标准Gutzwiller方法那样，将准粒子轨道的数量限制为 N_{phys}。实际上，只要后续的投影算符 P 将Ansatz波函数限制在物理轨道上，准粒子轨道指标 a 原则上可以从1取到$N_{eff} > N_{phys}$。

除了纯粹的优化灵活性之外，这一推广还解决了同时描述多个相互竞争能标的问题：额外的辅助准粒子轨道承担起捕捉常规Gutzwiller近似所缺失的不同能标的作用。它们实质上发挥着与电子关联嵌入模型中的浴轨道相同的作用 [1, 35–39], ，因此我们也将它们称为浴。由此，标准Gutzwiller方法在描述半填充单带Hubbard模型中的莫特绝缘相时所面临的局限便不难理解：在这种情况下，单个准粒子自由度（浴）不可能同时描述绝缘相中的两个哈伯德能带 $\pm U/2$ 以及金属相中零能处的相干峰。但只需再增加两个辅助自由度，使准粒子轨道总数达到三个（$N_{eff} = N_{phys} + N_g = 1 + 2$），便可同时模拟金属能带（常规Gutzwiller近似已能捕捉到）和哈伯德能带。这样，幽灵古特威勒拟设便能对完整的金属-绝缘体莫特转变给出均匀的谱描述 [12, 15–17]。进一步增加浴的数量，则可捕捉更多相互竞争的能标，使这一推广尤其适用于多轨道模型和从头算 模拟。

C. 程序化表述

本小节将讨论 gGut 形式的核心方程，阐明其物理意义，并给出其实现所需的最简方案。更多专门的细节汇集在附录中。有兴趣的读者可参阅现有文献，以了解这些方程的形式推导 [12, 19]。

如上文以启发式方式所述，gGut 可以表述为一个自洽问题：通过各自的一体约化密度矩阵，将非相互作用晶格哈密顿量 H_{qp} 与相互作用的有限尺寸杂质哈密顿量 H_{imp} 联系起来。该近似的输入是感兴趣的系统哈密顿量 H_{phys}，以及要纳入 H_{qp} 和 H_{imp}中的辅助自由度数量 N_g 。收敛后，计算的输出是准粒子重整化因子 R 和势 λ ，它们定义了 H_{qp} （参见式 (2)）。随后可以计算 H_{qp}的相关物理量，例如一体和二体关联函数，并通过投影R来估算 H_{phys} 的相应性质。虽然这表明可以围绕变分最优的R 和 λ的自洽收敛来构建 gGut 的表述，但在计算上，更有利的做法是考虑 R 和准粒子一体约化密度矩阵 $\Delta_{ab} = \langle\, d_a^\dagger\, d_b \,\rangle_{qp}$的收敛。

在第 ℓ 次迭代中，给定一对参数 R^ℓ和 Δ^ℓ，gGut 方法的第一步是寻找准粒子势 λ^ℓ，使其在给定重整化因子 R^ℓ的情况下生成当前目标一体约化密度矩阵 Δ^ℓ。换言之，为了满足式（8）中的自洽条件，需要找到 λ^ℓ ，使得 H_{qp} 的基态$|\psi_{qp}\rangle$ 满足

$$\frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_{qp} | d^\dagger_{\mathbf{k},a}\, d_{\mathbf{k},b} | \psi_{qp} \rangle = \Delta^\ell_{a,b}. \tag{5}$$

这表示一个优化问题，本质上是对 λ^ℓ 的各个分量进行拟合。其实现细节见附录。

接下来，在获得 R^ℓ 和 λ^ℓ后，我们可以计算定义杂质哈密顿量的各项。我们从杂化项 V^ℓ开始，它描述了 H_{imp} 中的局域（物理）杂质轨道与浴的耦合。由于浴本质上取代了晶格的其余部分，因此 V^ℓ需要捕捉电子离开局域晶胞时的有效动能，其中包括由于与其他晶胞中的电子相互作用而产生的近似关联效应。与这一理解一致的是，该方法的形式推导给出了在第 ℓ 次迭代时 V^ℓ 的以下表达式，

$$\sqrt{\Delta^\ell \left(\mathbb{I} - \Delta^\ell\right)} \cdot V^\ell = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_{\mathbf{k}} \Delta^{\ell,t}_{\mathbf{k}} \cdot R^{\ell\dagger} \cdot \epsilon_{\mathbf{k}}, \tag{6}$$

其中，$\cdot$ 表示矩阵乘积，$\mathbb{I}$ 是单位矩阵，而 $\Delta^{\ell,\,t}{}_{\mathbf{k}}$ 是$\mathbf{k}$空间中准粒子一体约化密度矩阵的转置，即 $\Delta^{\ell,\,t}{}_{\mathbf{k}\,a,\,b} = \langle \psi_{qp} | d^\dagger{}_{\mathbf{k}\,b}\, d_{\mathbf{k},\,a} | \psi_{qp} \rangle$。我们发现，方程右侧确实包含有效晶格（准粒子）动能，其中一半投影到了物理自由度上，并带有 R^ℓ。注意，与方程（3）一致， V^ℓ 是一个（$N_{eff} \times N_{phys}$）矩阵。此外，由于 Δ^ℓ 的特征值介于 0 和 1 之间，平方根下的被开方项始终是半正定的。

接下来计算 $\lambda^{\ell c}$，即杂质哈密顿量中的浴势。该项应描述有效晶格关联，因此必须与同一次迭代中的准粒子势 λ^{ℓ} 直接相关。实际上，它等于 λ^{ℓ}，但还需加上一个修正项，该项源于局域杂质与晶格其余部分之间的反馈耦合，涉及重整化 R、杂化 V 以及以下矩阵导数

$$\begin{aligned}\lambda^{c\ell}{}_{a,b} &= -\lambda^{\ell}_{a,b} \\ &+ \left\{ \frac{\partial}{\partial \Delta^{\ell}_{a,b}} \left[R^{\ell} \cdot \sqrt{\Delta^{\ell}(\mathbb{I}-\Delta^{\ell})} \cdot V^{\ell} \right] + \text{h.c.} \right\} . \end{aligned} \tag{7}$$

注意，导数仅作用于 $\Delta^{\ell}(\mathbb{I}-\Delta^{\ell})$ 上的平方根。

有了 V^{ℓ} 和 $\lambda^{c\ell}$ 矩阵，杂质哈密顿量 H_{imp} 就完全确定了，其基态一体约化密度矩阵 Δ^{ℓ}_{imp} 可通过数值方法求得。原则上，只要能忠实地表示 Δ^{ℓ}_{imp}，就可以使用任何杂质求解器。实际应用中，可以使用精确对角化（ED） [35, 40], ; 否则，也可以直接采用构型相互作用（CI） [41–48] 等截断近似，或张量网络方法 [49–57]。本文使用 ED。

最后，我们可以通过从杂质一体约化密度矩阵计算新的准粒子重整化 $R^{\ell+1}$ 和准粒子一体约化密度矩阵 $\Delta^{\ell+1}$，来闭合自洽循环:

$$\begin{aligned} \Delta^{\ell+1} &= \mathbb{I} - \Delta^{\ell}_{imp,bath-bath}, \\ R^{\ell+1} \cdot \sqrt{\Delta^{\ell+1}(\mathbb{I}-\Delta^{\ell+1})} &= \Delta^{\ell,t}_{imp,bath-imp}. \end{aligned} \tag{8}$$

这里，$\Delta^{\ell}_{imp,\ bath-bath}$ 表示第 ℓ 步中限制在浴自由度上的杂质一体约化密度矩阵，而$\Delta^{\ell}_{imp,\ bath-imp}$ 则是其混合浴轨道与杂质轨道的非对角分量。

重复上述迭代，直到矩阵（R, Δ）在某个阈值内收敛，或直到变分晶格能量收敛为止。该能量在每次迭代中计算为投影准粒子晶格的能量与杂质模型的局域能量之和

$$E_{var} = \langle \psi_{imp}|H_{loc}|\psi_{imp}\rangle + \langle \psi_{qp}|R \cdot H_{qp} \cdot R^{\dagger}|\psi_{qp}\rangle . \tag{9}$$

在讨论 gGut 近似在多轨道情形下的可靠性之前，下一小节将简要讨论它与动力学平均场理论的异同。顺便指出，如果 Δ^{ℓ} 或 $\Delta^{\ell+1}$ 的本征值恰好为 0 或 1，式 (6) 和式 (8) 中的第二个方程便没有定义。当某些有效轨道代表完全非关联的能带时，就可能出现这种情况；参见结果部分中晶场分裂较大时的能带绝缘体相。在这种情况下，可通过在哈密顿量中加入一些人为的单体耦合项来稳定迭代，从而确保所有能带都具有有限程度的部分占据。

D. 与动力学平均场理论的相似之处

在上述基于杂质模型的表述中，gGut 近似与另一种用于描述强电子关联的非微扰方法——动力学平均场理论（DMFT），尤其是其哈密顿量形式——有许多相似之处。本小节将简要讨论这些相似之处，并指出这两种互补框架之间的主要差异。

两者之间最明显的相似之处，或许在于无限维极限所发挥的核心作用。如上文所述，在 gGut 形式中引入这一极限，是为了能够利用 Gutzwiller 拟设 $P|\psi_{qp}\rangle$，通过完全局域的杂质模型计算期望值。无限维极限同样构成了 DMFT 公式的基础，但有一个关键区别需要指出：DMFT 在其单站点形式中，给出了无限维极限下多体问题的精确解；而 gGut 方法在其杂质模型形式中，给出的是变分波函数的精确解。然而，这一区别绝不意味着从一般意义上说 gGut inferior 于 DMFT，尤其是因为二者的应用都主要针对有限维系统，在这些系统中二者都是近似方法。在这一点上，gGut 的优势在于其基态能量具有（近似的）变分性质，因此为在自洽的相互竞争的不动点之间进行选择提供了一种更透明的方式。在这两种情况下，空间非局域近似都只在单粒子层面得到体现。

从建模角度来看，基于哈密顿量的动力学平均场理论和 gGut 的运作方式完全类似：它们都以一对相互作用杂质模型和非相互作用晶格取代完全相互作用晶格，并通过自洽条件将二者耦合起来。在这两种方法的自洽过程中，主要步骤都是求解杂质问题，并拟合非相互作用晶格模型的参数。gGut 中的杂质问题要简单得多，因为其关注的量是静态一体约化密度矩阵，计算和近似它所需的计算成本低于动力学平均场理论核心所涉及的频率依赖格林函数。在这方面，gGut 令人想起密度矩阵嵌入理论（DMET）方法 [38, 39]。令人惊讶的是，尽管 gGut 是围绕静态一体约化密度矩阵构建的，却能给出定性上极佳的格林函数，与动力学平均场理论的结果高度吻合 [12, 15–17]。因此，gGut 尤其适用于处理多轨道系统，甚至是材料的从头算模型；采用动力学平均场理论处理这些问题可能更具挑战性。

尽管 gGut 中的杂质问题相较于动力学平均场理论相对简单，但拟合步骤并非如此。如附录所述，gGut 优化问题中固有的动量求和使其比动力学平均场理论中的拟合步骤困难得多。此外，尽管数值策略能够

已有研究提出了简化 DMFT 拟合过程的方法 [58]，但这些方法能否应用于 gGut 框架尚不明确。不过，从计算复杂度的缩放角度来看，主要瓶颈在于杂质求解器，因此，gGut 在这方面带来的简化所产生的优势，超过了拟合过程复杂性增加所带来的负担。

综合考虑所有因素，gGut 是一种灵活且定性上准确的近似方法，可用于研究强关联系统的谱特征。与动力学平均场理论等成熟方法相比，其计算规模更小，因此非常适合对多轨道模型和 从头算系统进行大范围相空间探索。在下一节中，我们将展示这类研究的示例结果，涉及具有显著不同唯象特征的二带和三带模型。

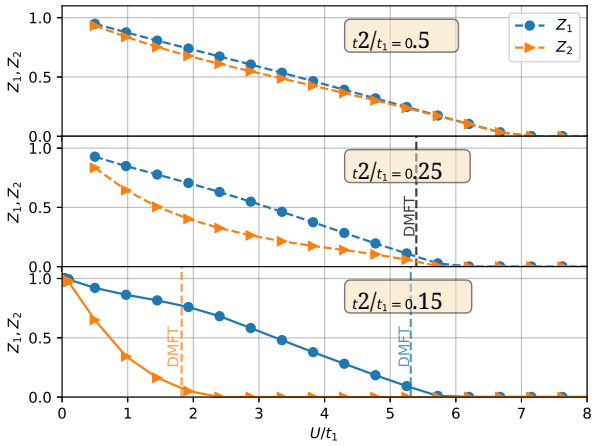


图 1. 式 (10) 中双带模型的准粒子重整化因子 Z_i，对应三种不同的带宽比 t_2/t_1。当带宽差异最大时 $t_2/t_1 = 0.15$，观察到轨道选择性莫特转变。对于已有数据的情况，图中以竖线标出了动力学平均场理论（DMFT）得到的临界值 U/t，数据引自参考文献 [59]。

III. GHOST GUTZWILLER 下的多轨道唯象学

为考察 gGut 近似在描述多轨道系统中的强关联时的可靠性，我们重点研究三种不同的、具有代表性且已得到充分确立的唯象特征。这些包括

- 具有轨道依赖带宽的二带哈伯德模型中的轨道选择性莫特转变 $D_i i = 1$，2（参见文献 [59, 60]）。
- 具有 Hund 耦合 J 和晶场分裂 Δ的双能带哈伯德模型中的莫特绝缘体到能带绝缘体的转变（参见文献 [61]）。
- Mott 绝缘行为与 Hund 绝缘行为之比较：在具有 Kanamori 相互作用的三能带哈伯德模型中，即使相互作用强度很高，中间的 Hund 金属相仍然存在（参见文献 [62]）。

这些模型中的竞争性能标由局域 Hubbard 排斥 U、带宽D_i、晶场项 Δ 和 Hund 耦合 J表征。单体项 D_i 和 Δ 使模型哈密顿量更加真实，即更贴近材料，分别有效地捕捉不同局域轨道之间不等价的空间重叠，以及电子运动与晶格畸变的耦合。Hubbard 排斥 U 能够以最简方式描述电子驱动的金属-绝缘体转变，连接离域极限与原子极限 [63]。最后，Hund 耦合 J反映原子电子组态中的多重态分裂，并已被证明对于描述铁基超导体中的电子性质至关重要 [11, 64–72]。

在所有模拟中，我们将有效轨道的数量 N_{eff} 设为物理轨道数量 N_{phys}的三倍；如上所述，这是在 gGut 中准确描述莫特转变所需的最小比例

因此，2 带和 3 带模型中的杂质模型分别包含 8 个和 12 个轨道，并通过精确对角化（ED）求解。此外，除非另有说明，均假设采用贝特晶格以简化动量求和。

A. 轨道选择性莫特转变

偏离莫特转变的单带图像时，首先面临的一个直接问题是：在现实系统中，涉及多个性质可能各不相同的能带。这可以体现为不同的带宽，甚至是不同的位点能量（参见下一小节）。前一种情况下，可能会出现轨道选择性金属—绝缘体转变，即一些电子处于巡游态（金属态），而另一些则处于局域化态（绝缘态）。在 $Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$ 被提出具有这种行为后，这种可能性引起了特别关注 [73]，；后来，研究者最终利用不同模型证明了这种行为在理论上是可能的 [59, 60, 74, 75]。因此，研究 gGut 框架下对轨道选择性莫特转变的描述颇有意义。本文聚焦于文献 [59]中的双能带哈伯德模型。局域哈密顿量

此处读取

$$
\begin{aligned}
H_{loc,i} = &-\mu \sum_{a,\sigma} n_{ia\sigma} + U \sum_{a} n_{ia\uparrow}\, n_{ia\downarrow} \\
&+ (U - 2J) \sum_{\sigma} n_{i1\sigma}\, n_{i2\bar{\sigma}} \\
&+ (U - 3J) \sum_{\sigma} n_{i1\sigma}\, n_{i2\sigma} \\
&- J \left[c^{\dagger}_{i1\uparrow} c_{i1\downarrow} c^{\dagger}_{i2\downarrow} c_{i2\uparrow} + c^{\dagger}_{i1\uparrow} c^{\dagger}_{i1\downarrow} c_{i2\uparrow} c_{i2\downarrow} + \text{h.c.} \right] ,
\end{aligned}
\tag{10}
$$

在晶格哈密顿量中隐含具有轨道依赖的跃迁振幅 t_a 。我们在半填充条件下，使用六个浴（四个ghost辅助浴）进行 gGut 模拟，其中$J = 0$ 以及不同的比值 $t_2/t_1 = 0.5$，0。25，0。15。图 1 展示了两个能带的准粒子重整化因子Z_a 随局域库仑排斥强度 U/t_1变化的结果。如对$t_2/t_1 = 0.25$已经可以看到的，gGut 捕捉到了两个能带之间准粒子重整化的显著不同，这种差异源于它们带宽的不同。随着进一步减小跃迁振幅比值，gGut 近似还能够令人满意地再现预期的轨道选择性莫特转变，呈现出这样的相空间区域：两个能带中的一个为金属态，而另一个变为莫特绝缘态。轨道选择性莫特转变的起始点以及 Z_a 随 U/t_1 变化的总体数值，与文献 [59]中的动力学平均场理论计算结果吻合良好。在金属到绝缘体转变发生时的临界相互作用强度，在 gGut 描述中略有高估；鉴于其相较于动力学平均场理论具有更强的平均场特征，这是合理的。

B. 莫特绝缘体到能带绝缘体的转变

绝缘体到绝缘体的转变，是理解若干材料中电子驱动的晶格几何转变时常见且核心的主题，例如铁电钙钛矿 [76]和有机电荷转移化合物 [77, 78]。这在多轨道模型中尤为重要，因为晶格畸变可能导致不对称的晶体场，从而打破轨道简并。基于这一思路，我们在文献 [61]中研究了双能带 Hubbard-Kanamori 模型中由晶体场驱动的莫特绝缘体到能带绝缘体的转变。此处的局域哈密顿量为

$$
\tilde{H}_{loc,i} = H_{loc,i} + \Delta \sum_{\sigma} \left(n_{i1\sigma} - n_{i2\sigma} \right) , \tag{11}
$$

其中 $H_{loc,\,i}$ 在式（10）中定义，我们引入了晶场分裂项 Δ。我们针对不同的 Δ/t 与 J/U之比，在半填充条件下使用六个浴（四个 ghost辅助浴）进行 gGut模拟。上能带的最终局域轨道占据数 $\langle n_{1\sigma} \rangle$ 如图 2 所示。当晶场分裂较大且 J/U适中时，上能带的局域轨道占据数趋于零

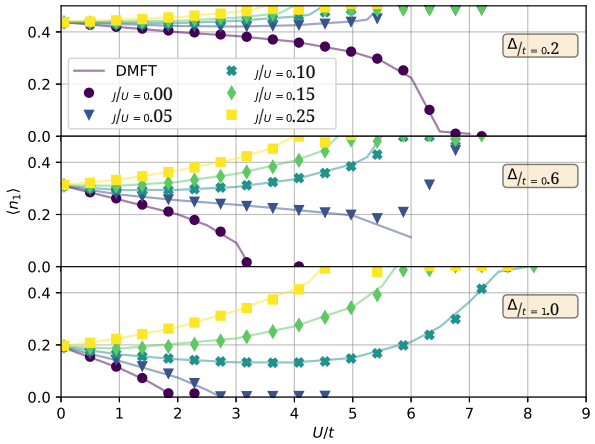


图 2. 对于式（11）中具有晶体场劈裂的双能带模型，在不同参数区间下第一能带的平均电荷密度。不同子图展示了晶体场劈裂值 $\Delta/t = 0.2$，0。6，1。0。对于每个晶体场劈裂值，针对不同的 J/U，以渐变配色和不同标记展示了不同的 $\langle n_1 \rangle$ 与 U/t 。能带绝缘体（其中 $\langle n_1 \rangle \to 0$）与莫特绝缘体（其中 $\langle n_1 \rangle \to 0.5$）之间存在明显差异。作为比较，文献 [61] 中的 CTQMC-DMFT 结果以实线表示。

在较大的 U/t下。根据粒子-空穴对称性，在这种情况下，另一条能带完全填满，因此该系统本质上成为一个简单的能带绝缘体 [79]。当晶场分裂较小，或洪德耦合足够大时，上能带的局域占据数则趋近于 0.5，下能带也同样如此。这对应于常规的莫特绝缘体。

考察轨道分辨谱函数 $A_i(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im G_{ii}(\omega)$ 时，能带绝缘体与莫特绝缘体之间的差异尤为明显；我们在图 3 中展示了这些谱函数。在图 3 上方各面板所示的“莫特区间”中，也就是说，在洪德相互作用较强且晶场劈裂 Δ 较小时，谱函数随 U/t 的变化呈现出通常的莫特 – 哈伯德行为：相互作用较弱时，完整的 $A(\omega) = \sum_i A_i(\omega)$ 由费米能级处的一个金属穹顶构成，而该穹顶又由每个轨道各自的单个穹顶组成，彼此相差 Δ。随着相互作用强度增加，费米能级处的金属能带逐渐变窄，同时形成高能哈伯德能带。值得注意的是，这些哈伯德能带同样由两个轨道的贡献构成，且彼此存在位移。最后，超过某个临界相互作用后，$\omega = 0$ 处的金属特征消失，只剩下哈伯德能带。图 3 下方各面板展示的是“能带区间”，对应洪德相互作用较弱、晶场劈裂较大的情况。在 Hubbard相互作用较弱时，情况与“莫特区间”中的相似，只是各轨道能带之间的劈裂更大。然而，随着

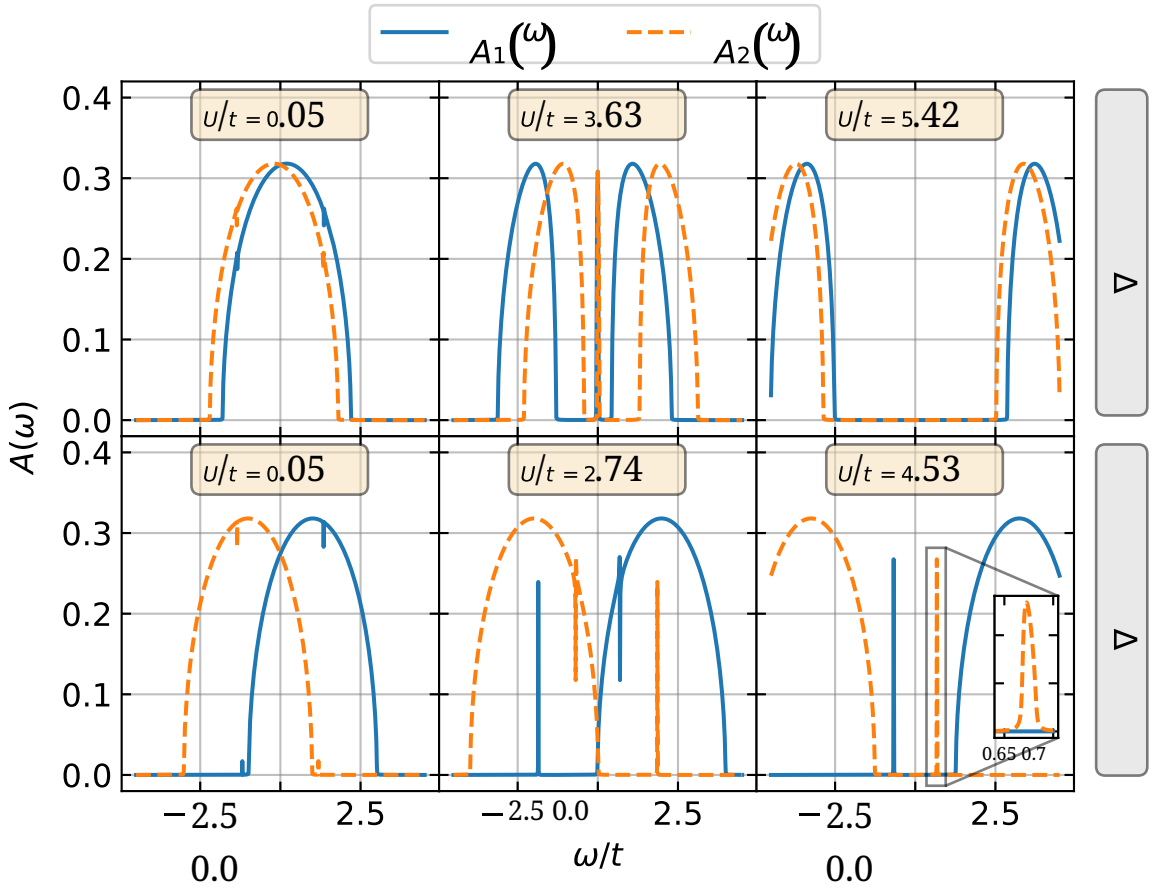


图 3. 具有式（11）晶场分裂的双带模型的轨道分辨谱函数 $A_i(\omega) = -\frac{1}{\pi}\Im G_{ii}(\omega)$。上图展示了莫特区间（高 J/U、小 Δ/t），下图展示了能带区间（低 J/U、大 Δ/t）在不同 U/t 取值下的结果。右下图中的插图显示，所有特征都具有有限宽度。

Hubbard相互作用强度的增加，并不会产生高能哈伯德能带，而只会增大两条能带之间的位移，直至二者最终完全分离，形成绝缘体能隙。这显然是一种简单的单体能带绝缘体，与图 3 上方各面板所示的莫特绝缘体形成对比。

gGut 描述准确预测了这一转变，与使用连续时间量子蒙特卡洛求解器的 DMFT 结果高度一致 [61]，；值得注意的是，该求解器并未对浴进行离散化。事实上，在这种情况下，图 2 中的局域占据数与 DMFT 结果在定量层面上相符。这部分是因为，与重整化因子等动力学量相比，占据数等静态性质更容易得到准确描述 Z。尽管如此，如此高的一致性仍彰显了 gGut 近似的巨大价值：它既可靠，又具有较低的计算成本，可用于探索多轨道系统相空间中的强关联现象。

在这一具有晶场分裂的双能带模型中，介于莫特相和能带绝缘相之间，系统重新-保持金属态。然而，对于任意场强 Δ/t 和 Hund 耦合 J/U，都存在某个 Hubbard 排斥 U/t，使晶格转变为绝缘态。在具有 Hubbard-Kanamori 相互作用的三能带模型中，可以观察到一种截然不同的现象，即金属相在强相互作用下仍能存续 [62, 80]。因此，我们转而用 gGut 描述这种所谓的 Hund 金属。

C. Hund 金属

Hund 耦合 J 在形式上负责选择分子和固体中最稳定的原子多重态，在理解铁基关联材料的电子性质方面发挥着核心作用。或许，这种相互作用所促成的最引人注目的现象之一，是即使在强 Hubbard U 和 Hund J 相互作用 [62] 开始显著增强后，金属相仍能存在。这源于两种性质不同的绝缘相之间的精妙平衡：一方面是莫特绝缘体，另一方面是 Hund 绝缘体

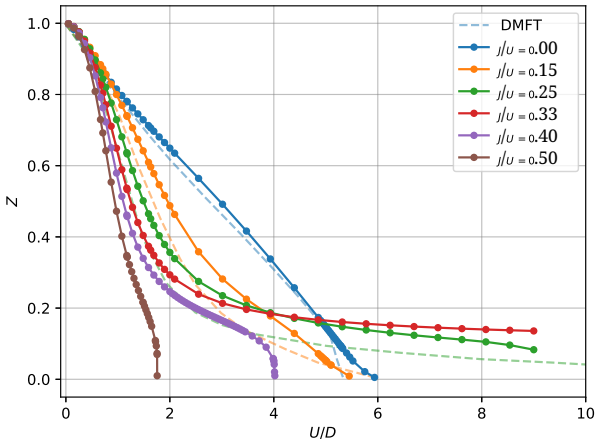


图4. 三带 Kanamori 模型（式（12））中，准粒子重整化因子 Z 随 Hubbard 排斥 U 的变化。图中给出了每个原子的电子数为2时，不同 Hund 耦合与 Hubbard 排斥之比 J/U下的结果。可以观察到常规莫特绝缘体（$J/U < \frac{1}{3}$）、Hund 金属（$J/U = \frac{1}{3}$）和 Hund 绝缘相（$J/U > \frac{1}{3}$）之间存在明显差异。作为比较，图中以虚线展示了文献 [80] 中动力学平均场理论计算的参考结果。

另一方面。与前述模型中的莫特绝缘体到能带绝缘体情形不同，这里的两种绝缘相都具有电子关联，并且可以通过原子极限来理解。从这一角度看，莫特绝缘体是由高自旋原子构成的空间均匀态，而 Hund 绝缘体则是不同原子多重态混合形成的、空间不均匀且电荷歧化的状态。

我们研究 gGut 近似能否在每个原子的电子数为 $n = 2$ 、三个轨道处于部分填充的最简单情形下，捕捉相关绝缘态之间的微妙平衡，从而形成抗相互作用金属。具体而言，此时的局域哈密顿量可以简洁地写为

$$H_{loc,i} = -\mu \sum_{a=1}^{3} \sum_{\sigma} n_{ia\sigma} + (U - 3J)\,\frac{n^2}{2} - J\left(2\mathbf{S}^2 + \frac{1}{2}\,\mathbf{L}^2\right), \tag{12}$$

其中，n 是总粒子数算符，$\mathbf{S} = \frac{1}{2}\sum_{a\sigma\sigma'} c^{\dagger}_{a\sigma}\boldsymbol{\tau}_{\sigma\sigma'}c_{a\sigma'}$ 是给定原子上的局域自旋算符（其泡利矩阵为 $\boldsymbol{\tau} = \{\tau_x, \tau_y, \tau_z\}$）。算符$\mathbf{L} = \sum_{ab\sigma} c^{\dagger}_{a\sigma}\boldsymbol{\ell}_{ab}c_{b\sigma}$ 是原子角动量，其中 $\boldsymbol{\ell} = \{l_x, l_y, l_z\}$ 及 l_α、$\alpha = x,\ y,\ z$是投影到三轨道基底上的角动量算符。我们假定它们描述 p 轨道，但也可以代表 t_{2g} 轨道。局域组态可用电子数 n、总自旋 S 和总角动量 L 标记，其能量为E_{loc}（n，S，L）。对于 $n = 1$，2，3，最低能态的能量为

gies

$$E(1, 1/2, 1) = -\mu + \frac{1}{2}(U - 3J) - \frac{5}{2}J\,,$$
$$E(2, 1, 1) = -2\mu + 2(U - 3J) - 5J\,,$$
$$E(3, 3/2, 0) = -3\mu + \frac{9}{2}(U - 3J) - \frac{15}{2}J\,,$$

因此，投影到该子空间中的有效 Hubbard 相互作用为

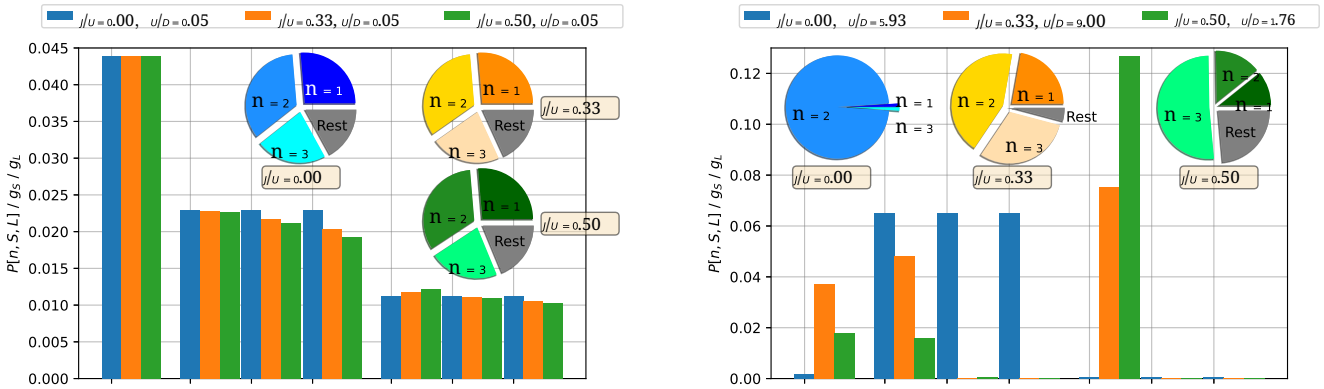
$$U_{\text{eff}} = E(1, 1/2, 1) + E(3, 3/2, 0) - 2E(2, 1, 1) = U - 3J\,. \tag{13}$$

由此可知，$J > 0$ 有效地将 U 降低到如此程度，以至于在 $J > U/3$时，模型更倾向于形成具有 $n = 1$ 和 $n = 3$ 的格点，而不是平均的 $n = 2$。尽管这种极端情况在晶格情形下或许不现实，但 a$J < U/3$ 的总体效应仍是让金属态比预期存续得更久，并呈现出反常性质：每个格点最有可能处于洪特规则所偏好的构型，这与小 J时的常规金属相反。

我们在三分之一填充下，针对不同的比值 J/U，使用九个浴（六个 ghost辅助浴）对该三带哈密顿量进行 gGut模拟。在图4中，我们给出了其中一个等价能带的准粒子重整化因子随 U/D变化的情况。如图所示，gGut 近似完美地再现了文献 [62, 80] 中呈现的定性图像。从 $J/U = 0$处常规的莫特转变开始，随着洪德耦合比增大，先出现典型的初始 Z 衰减，随后形成金属平台，最终转入高角动量莫特绝缘相。在较大的 $J/U > \frac{1}{3}$ 下，随着 U/t增大，晶格表现出类似行为，但最终的绝缘态则是 Hund 绝缘体。

除了正确描述两种关联绝缘相外，gGut 近似也成功捕捉到了洪特金属行为。在精确比值$J/U = \frac{1}{3}$ 处，即方程（13）中的 $U_{\text{eff}} = 0$，该模型呈现有限的 Z，也就是金属相；这一金属相在很宽的相互作用强度范围内基本维持平台状态，直至相互作用强度超过晶格带宽的九倍。与轨道选择性莫特转变的情况一样，准粒子重整化因子 Z 系统性地高于动力学平均场理论得到的结果 [80]，；不过，图4中的结果清楚表明，gGut 近似能够完美描述洪特金属现象学。

通过考察 $n = 1$、2、3扇区中不同原子多重态对应的局域电子构型概率分布，我们可以进一步分析 gGut 数据，从而更清楚地展示 Mott 绝缘相、Hund 绝缘相和 Hund 金属相之间的差异。具体而言，可以将 gGut Ansatz 中收敛的杂质模型波函数投影到所关注的 $|n$、S、$L\rangle$多重态上，这些多重态由其粒子数（n）、总自旋角动量（S）以及



(a) 低相互作用区间（$U/D = 0.05$）。

(b) 高相互作用区间。

图 5. 三分之一填充下，三能带 Hubbard-Kanamori 模型中收敛的杂质模型的杂质多重态结构，针对不同的 Hubbard 相互作用强度和三种 Hund 相互作用与 Hubbard 相互作用之比 $J/U = 0$（蓝色）、0.33（橙色）和 0.5（绿色）。图中展示了不同杂质多重态的概率 $|n,\ S,\ L\rangle$ 这些多重态由杂质粒子数 n、总自旋 S 和总轨道角动量 L 定义。柱状图所示的这些概率按各多重态的简并度倒数加权（$g_S = (2S+1),\ g_L = (2L+1)$）。插图中的饼图展示了每种 J/U 之比对应的单独粒子数概率分布。

总轨道角动量（L）确定。对于 $n = 1$，唯一可能的多重态是 $|1、1/2、1\rangle$；对于 $n = 2$，局域电子构型可以是 $|2、1、1\rangle$、$|2、0、2\rangle$，也可以是$|2、0、0\rangle$；最后，对于 $n = 3$，可能的多重态为$|3、3/2、0\rangle$、$|3、1/2、2\rangle$ 以及 $|3、1/2、1\rangle$。在三分之一填充，即局域平均粒子数为 $n = 2$时，Hubbard 排斥会偏好 $n = 2$ 多重态，其中所有不同的 S 和 L 量子数出现的可能性相同。与此同时，Hund 项会选择自旋最大的多重态，即 $S = 3/2$，因此最终会偏好一种电荷歧化构型：一半原子具有 $n = 3$，另一半具有 $n = 1$。这种不同的多重态选择方式，也提供了另一种理解方程（13）中有效 Hubbard 相互作用 U_{eff} 的途径。

在图 5 中，我们以柱状图展示了上述多重态在三带模型的 gGut 解所对应的收敛杂质模型中的概率分布，涵盖不同的相互作用区间。为了分析莫特绝缘体、Hund 绝缘体和 Hund 金属之间的差异，我们考察了三种不同 Hund-Mott 比下的 gGut 解：$J/U = 0$（纯 Hubbard 情形）、$J/U = 0.33$（Hubbard 与 Hund 竞争势均力敌）以及 $J/U = 0.5$（Hund 占主导的情形）。为了便于直观比较，我们将每个多重态的概率除以其简并度，简并度由 $(2S+1)(2L+1)$ 给出。此外，我们还在每个 J/U 比对应的饼图插图中展示纯占据数概率分布（即对 S 和 L 量子数求和）。我们考察了两种相互作用强度区间：较弱的相互作用区间（$U/D = 0.05$，左图），此时在所有 J/U 比下，系统均为弱关联金属；以及高相互作用区间（右图），其中对于 $J/U \neq 0.33$，我们将 Hubbard 排斥强度调至金属-绝缘体转变前的临界值；对于 $J/U = 0.33$，则将相互作用逐渐增强至 $U/D = 9$。

在低相互作用区间（左图，$U/D = 0.05$），所有 J/U 之比对应的多重态分布都非常相似。恰好在 $J/U = 0$ 时，给定 n 的所有（S，L）多重态出现的概率相同，正如预期；而在这些较小的相互作用强度下，开启 J/U 并不会显著改变这一点。考察插图饼图中的 n 概率分布，$n = 2$ 扇区似乎略占优势，这符合三分之一填充下正值U的预期；但 $n = 1$，2，3 对应的分布大致相同。由于 Hubbard 排斥，$n = 0$ 或$n > 3$的占据相对较不利。对于所有 J/U 之比而言，这与弱关联金属的情形一致。

与此相反，在高相互作用区间（右图）中，J/U 比值之间的差异，以及因此 Hubbard 能标与 Hund 能标之间竞争的结果，都更加显著。对于$J/U = 0$，在略低于莫特转变的 U/D 相互作用下，杂质几乎完全处于 $n = 2$ 扇区（参见右图最左侧的插图饼图），而对应的三个（S, L）多重态仍然具有相同的概率。这与 $J/U = 0.5$处略低于 Hund 绝缘体转变的金属态截然不同：此时$n = 3$ 占主导地位，而 $n = 1$,2 对原子电子组态仍有相当大的贡献（参见右图最右侧的插图饼图）。此外，在 $J/U = 0.5$处的 $n = 3$ 扇区内，杂质几乎完全处于 $S = 3/2$ 多重态，表明其完

全遵循第一洪特规则。在 Hubbard 能标与 Hund 能标均衡的区间，即 $J/U = 0.33$， n 概率分布与弱关联金属最为相似（参见右图中央的饼图，并与左图中的饼图对比）。两者存在明显的定量差异，其中最重要的是 $n = 3$ 扇区的权重增加，以牺牲 $n = 1$ 和 $n > 3, n = 0$ 的贡献为代价，但 $n = 2$ 扇区仍占主导地位。这并不完全令人意外，因为在此区间内，图4中的准粒子重整化因子趋于金属态数值。然而，尽管存在这些相似之处，这一 Hund 金属相与图5左图中的弱关联金属相，其详细的多重态分布在本质上有所不同。事实上，每个 n 扇区基本上都由单个（S, L）多重态主导，恰好是总自旋最大的那个，因此满足第一洪特规则。

因此，对图 5 中多重态概率分布的分析清晰地展示了相关金属相如何通过两种截然不同的绝缘相之间的竞争而形成，同时又与两者都保留了一定程度的相似性。此外，我们的研究表明，gGut Ansatz 完美地捕捉了这种竞争及其背后的现象学。尽管 gGut 是围绕计算上和物理上都简单得多的一体约化密度矩阵构建的，但其结果与动力学平均场理论（DMFT）等成熟方法高度一致。

IV. 结论与展望

我们在多轨道系统中广泛考察了幽灵 Gutzwiller（gGut）近似在各种强关联现象中的可靠性，包括轨道选择性莫特转变、莫特绝缘体到能带绝缘体的转变，以及在强相互作用下仍具有韧性的 Hund 金属性。通过引入数量极少的额外自由度（浴/ghost辅助浴），我们证明，gGut 只需适中的计算成本，便能给出可与动力学平均场理论（DMFT）等成熟方法相媲美的精确结果，并正确呈现其背后的物理现象学。其主要优点在于，尽管该方法以计算成本低廉的静态单体约化密度矩阵（1-RDM）为基础进行自洽求解，却能准确描述谱函数。因此，该方法非常适合在模型哈密顿量中快速而可靠地探索相空间，描绘可能存在的物质相，再利用更精确的方法对其进行研究。

gGut 近似的变分性质及其围绕一体约化密度矩阵的表述，使其在两个方面的扩展上尤具吸引力，这两个方面超越了模型哈密顿量的平衡性质。首先，一体约化密度矩阵是在$ab\ initio$ 计算中，准确近似单体格林函数要容易得多。这一点与 gGut 中精度令人瞩目的格林函数（其精度可与动力学平均场理论相媲美）相结合，使得通过 LDA+gGut 方案对真实材料进行建模尤具前景。最后，gGut 的变分形式使其特别适合推广到非平衡情形，标准Gutzwiller方法 [81–83]便是如此。尽管与非平衡动力学平均场理论 [84], 相比，其结构大幅简化，但基于 Gutzwiller 的形式体系同样能够可靠地描述淬火后的电子动力学。鉴于引入幽灵自由度后平衡态结果显著改善，将 gGut 推广至非平衡区域是一条令人振奋的研究方向，初步结果也十分令人鼓舞 [85, 86]。综上所述，gGut 近似有望成为一种灵活可靠的工具，用于研究平衡态及非平衡态下的关联材料。

补充说明：在审稿过程中，已有两篇论文发表，分别研究了多轨道情形下 gGut 随浴数量增加的收敛性 [87]，以及 gGut 与密度矩阵嵌入理论（DMET）之间的形式联系 [88]。

致谢

我们衷心感谢 Adriano Amaricci、Massimo Capone、Jan Skolimowski 和 Daniele Guerci 的真知灼见。

附录 A：准粒子势 λ

每次gGut迭代的第一步都涉及寻找一个准粒子势 λ，该势对于给定的重整化 R，定义一个准粒子哈密顿量 H_{qp}，使其局域一体约化密度矩阵（1-RDM）与上一次迭代中的杂质一体约化密度矩阵相匹配。从本质上讲，这个问题可以表述为针对矩阵 λ 的优化问题，或拟合问题。在我们当前的实现中，我们将其视为一个多根求解问题，其代价函数是

$$\vec{f}(\lambda) = \Delta^I[\lambda] - \Delta^{I-1} \stackrel{!}{=} \vec{0}. \tag{14}$$

其中，$\vec{f}$ 是右侧矩阵差的向量化表示。我们使用 GSL 的混合 Powell 方法实现 [89], ，通过迭代求解这个多根问题。该方法要求提供代价函数关于优化参数的雅可比矩阵表达式。换言之，我们需要计算$\vec{f}$ 各分量关于 λ中各元素的导数，这也意味着需要计算基态一体约化密度矩阵关于

局域准粒子势的导数。这些导数可以解析地表示，并以与一体约化密度矩阵本身相同的计算成本和精度进行数值求值。为此，我们假设 λ由某组厄米展开矩阵 $\{L_i\}$参数化，因此可以写成

$$\lambda[\{l_i\}] = \sum_i l_i \; L_i, \tag{15}$$

为简便起见，假设展开系数 l_i 为实数。这种记法有助于表示Δ^I 导数，因为我们将用实系数 l_i 来表示它们。此外，恰当地选择展开矩阵 $\{L_i\}$，可以简化模型中相关对称性的实现，大幅提高拟合的收敛速度以及整个 gGut 自洽过程的收敛速度。

1. *Derivatives of* Δ

由于准粒子哈密顿量是非相互作用的，局域一体约化密度矩阵 Δ^I 可以用准粒子势 λ 表示为

$$\Delta^I[\{l_i\}] = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_k \; F(R^\dagger \cdot \epsilon_k \cdot R - \lambda[\{l_i\}]), \tag{16}$$

其中， F 表示所关注温度下的费米分布。上述方程给出了 Δ^I 关于展开系数 l_i的形式函数依赖关系。由于动量求和是线性算符，它与关于 l_i 的导数可交换，因此我们只需考虑费米分布的导数。现在， F 是在矩阵上求值的，因此我们通过转换到其自变量 $R^\dagger \cdot \epsilon_k \cdot R - \lambda$ 的本征基底来计算。设本征矢和本征值分别为$|v_{k,n}[\{l_i\}]\rangle$ 和$\beta_{k,n}[\{l_i\}]$，满足

$$\left(R^\dagger \cdot \epsilon_k \cdot R - \lambda\right) |v_{k,n}\rangle = \beta_{k,n} |v_{k,n}\rangle , \tag{17}$$

为使记号清晰，我们省略了其对 $\{l_i\}$的显式依赖。对式（17）关于给定的 l_i求导，并基本沿用推导瑞利–薛定谔微扰理论时的论证方法，我们可以求得在不存在简并时本征矢量和本征值的导数表达式。具体如下

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial l_i}\beta_{k,n} &= -\langle v_{k,n}| \frac{\partial}{\partial l_i}\lambda |v_{k,n}\rangle , \\ \frac{\partial}{\partial l_i}|v_{k,n}\rangle &= \sum_{m\neq n} \frac{\langle v_{k,m}|\frac{\partial}{\partial l_i}\lambda|v_{k,n}\rangle}{\beta_{k,m}-\beta_{k,n}} |v_{k,m}\rangle . \end{aligned} \tag{18}$$

因此，将给定动量矢量 k处的 1-RDM（记为 Δ_k^I）在 $R^\dagger \cdot \epsilon_k \cdot R - \lambda$的本征基底中写作$\Delta_k^I = \sum_n F(\beta_{k,\ n})|v_{k,\ n}\rangle \langle v_{k,\ n}|$，其导数可表示为

$$\frac{\partial}{\partial l_i}\Delta_k^I = \sum_{n,m} \tilde{\delta}^k_{n,m} \; |v_{k,n}\rangle \langle v_{k,m}| , \tag{19}$$

其中我们将 $\tilde{\delta}^k$ 矩阵定义为

$$\tilde{\delta}^k_{n,m} = \begin{cases} -F'(\beta_{k,n}) \langle v_{k,n}|\frac{\partial}{\partial l_i}\lambda|v_{k,n}\rangle , & n = m \\ \frac{F(\beta_{k,n})-F(\beta_{k,m})}{\beta_{k,m}-\beta_{k,n}} \langle v_{k,n}|\frac{\partial}{\partial l_i}\lambda|v_{k,m}\rangle , & n \neq m \end{cases} \tag{20}$$

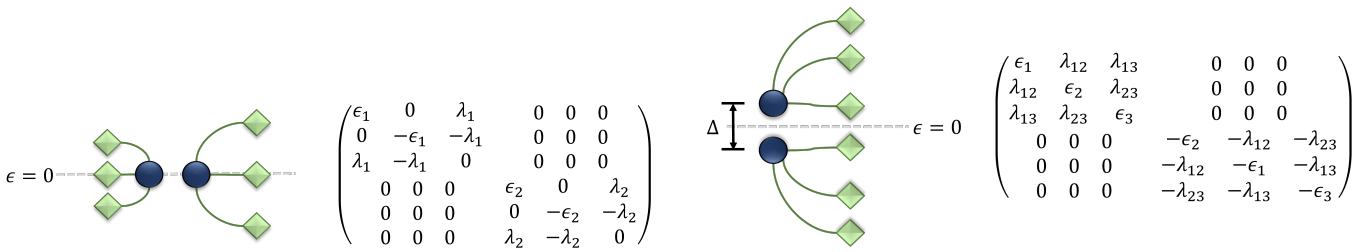
在前一个方程中，我们按照公式 (15) 将 λ的导数计算为 $\frac{\partial}{\partial l_i}\lambda = L_i$，而 $F'(E)$ 是费米分布对能量的导数。为了使后者的数值保持稳定，我们在计算这些导数时赋予温度一个较小但非零的值。最后，对公式 (19) 关于 k 积分，即可计算局域准粒子一体约化密度矩阵的导数。对于 k-哈密顿量 $R^\dagger \cdot \epsilon_k \cdot R - \lambda$ 的简并能谱，我们可以用 F 的导数近似 $\tilde{\delta}^k$ 非对角分量中的商。

2. Δ *parametrization*

如上所述，在 λ 的展开中选择展开矩阵 L_i （参见公式 (15)），可以显著提高拟合和整体 gGut 自洽的收敛性。对于前者，它决定了参数空间中混合 Powell 方法所沿的方向；对于后者，它有助于确保系统具有正确的系统对称性。这些对称性直接施加于 λ，当然也会直接影响 Δ^I 的各个元素。

在相空间中不保留任何特定对称性的区域，对 λ 唯一可以施加的限制就是其厄米性。在本工作中，我们在这种情况下选择广义 Gell-Mann 矩阵 [90] 作为基底。当所研究的系统具有特定对称性时，展开矩阵的数量还可以进一步减少。在我们当前研究中，最常见的情形是粒子-空穴对称性。在这种情况下，可以形式上将所有浴轨道两两配对；若有效轨道的数量为奇数，则可能剩下一个轨道，并由其与自身配对。根据粒子-空穴对称性，任一浴轨道的位点能量等于其配对轨道能量的相反数。此外，在 λ 中，不存在将某个轨道与其粒子-空穴对称伙伴耦合的跃迁项；如果 a 以某个振幅 $\lambda_{a,\ b}$ 跃迁至 b，那么它们的粒子-空穴对称伙伴之间也必须具有相同的跃迁振幅。

另一种值得关注的浴参数化涉及多轨道情形。在局域哈密顿量中的轨道彼此等价时，这种情况并不少见，



(a) 不同的能带宽度。 (b) 晶场分裂

图 6. 正文研究的双带模型的浴参数化。左图：半填充双带模型中两个能带具有不同的带宽。右图：具有晶场分裂的半填充双带模型。

此时一种自然的 λ 参数化方式是将浴轨道分配给所有局域杂质轨道，使每个杂质都与一个等价的浴相耦合。此外，如果杂质中不存在显式的轨道间跃迁，还可以进一步限制这些独立的浴组，使它们彼此保持解耦。

总之，选择合适的 λ参数化对于确保 gGut 自洽合理收敛至关重要。正文中双带模型所采用的参数化汇总并以图示形式呈现在图 6 中；这两个模型均在半填充下进行研究，因此具有粒子-空穴对称性。对于三带模型，由于我们考虑的是三分之一填充情形，除了各能带之间的等价性和解耦之外，不存在其他对称性。因此，浴参数化对应于 $\lambda \in \begin{pmatrix} h & 0 & 0 \\ 0 & h & 0 \\ 0 & 0 & h \end{pmatrix}$，其中 h 是一个一般的厄米 3×3 矩阵。

附录 B：$\sqrt{\Delta^I(\mathbb{I}-\Delta^I)}$ 的导数

为完整起见，我们简要回顾一下 $\sqrt{\Delta^I(\mathbb{I}-\Delta^I)}$ 的导数的计算，该导数用于式（7）中 λ^c 的计算。计算此导数的一个实用技巧是定义辅助矩阵 $X = \sqrt{\Delta^I(\mathbb{I}-\Delta^I)}$，并写出

$$\begin{aligned} \mathrm{d}(X\cdot X) &= \mathrm{d}(\Delta^I(\mathbb{I}-\Delta^I)), \\ X\cdot \mathrm{d}X + \mathrm{d}X\cdot X &= \mathrm{d}(\Delta^I(\mathbb{I}-\Delta^I)). \end{aligned} \tag{21}$$

现在，右侧可以轻松求值，因为其中不涉及矩阵的平方根。式（21）是一个 Sylvester 方程，将矩阵 $\mathrm{d}X$ 向量化后即可将其作为线性方程组求解，而这恰好就是我们所求的导数。向量化后的方程为

$$\left(\mathbb{I}\otimes X + X^t\otimes\mathbb{I}\right)\cdot \mathrm{d}\vec{X} = \vec{b}, \tag{22}$$

其中，$\otimes$ 表示一个张量积，而 $\vec{b}$ 是 $\mathrm{d}(\Delta^I(\mathbb{I}-\Delta^I))$ 的向量化形式。

[1]A. Georges、G. Kotliar、W. Krauth 和 M. J. Rozenberg，《强关联费米子系统的动力学平均场理论与无限维极限》，《现代物理评论》**68**，13（1996）。[2] G. Kotliar、S. Y. Savrasov、K. Haule、V. S. Oudovenko、O. Parcollet 和 C. Marianetti，《基于动力学平均场理论的电子结构计算》，《现代物理评论》**78**，865（2006）。[3] G. Kotliar 和 E. Abrahams，《动力学平均场图景下的 δ-钚关联电子》，Nature **410**，793（2001）。[4] R. Arita、K. Held、A. V. Lukoyanov 和 V. I. Anisimov，《掺杂莫特绝缘体是 liv_2o_4，中重费米子行为的起源》，《物理评论快报》**98**，166402（2007）。[5] J. H. Shim、K. Haule 和 G. Kotliar，《重费米子系统 CeIrIn 中局域化—巡游电子转变的建模》，Science **318**，1615（2007）。[6] M. Takizawa、M. Minohara、H. Kumigashira、D. Toyota, M. Oshima, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, M. Lippmaa, M. Kawasaki, H. Koinuma, G. Sordi, and M. Rozenberg, SrVO d 中的相干与非相干能带色散，《物理评论B》**80**，235104（2009）。[7] K. Haule、C.-H. Yee 和 K. Kim，采用全势方法的动力学平均场理论：$CeIrIn_5$，、$CeCoIn_5$，和 $CeRhIn_5$，的电子结构，《物理评论B》**81**，195107（2010）。[8] H. Park、A. J. Millis 和 C. A. Marianetti，利用电荷自洽 DFT + DMFT 计算复杂材料的总能量，《物理评论B》**90**，235103（2014）。[9] K. Haule 和 T. Birol，基于 DFT+DMFT 泛函驻定实现的自由能，《物理评论快报》**115**，256402（2015）。[10] A. Paul 和 T. Birol，DFT+ DMFT 在材料科学中的应用，《材料研究年度评论》**49**，31（2019）。[11] L. de' Medici 和 M. Capone，多体物理建模

采用从自旋奴隶平均场处理物理问题：铁基超导体中的莫特物理与洪特物理，载于 *The Iron Pnictide Superconductors: An Introduction and Overview*，F. Mancini 和 R. Citro 编（施普林格国际出版公司，施普林格，2017），第115–185页。[12] N. Lanat`a、T.-H. Lee、Y.-X. Yao 和 V. Dobrosavljevi´c，莫特物质中涌现的布洛赫激发，《物理评论B》96，195126（2017）。[13] M. C. Gutzwiller，关联对过渡金属铁磁性的影响，《物理评论快报》10，159（1963）。[14] M. C. Gutzwiller，窄能带中电子的关联，《物理评论》137，A1726（1965）。[15] D. Guerci、M. Capone 和 M. Fabrizio，重新审视激子莫特转变，《物理评论：材料》3，054605（2019）。[16] M. S. Frank、T.-H. Lee、G. Bhattacharyya、P. K. H. Tsang、V. L. Quito、V. Dobrosavljevi´c、O. Christiansen 和 N. Lanat`a，采用 ghost Gutzwiller近似对安德森晶格模型进行量子嵌入描述，《物理评论B》104，L081103（2021）。[17] T.-H. Lee、N. Lanat`a 和 G. Kotliar，ghost旋转不变从玻色子方法与动力学平均场理论的精度随杂质模型浴大小的变化，arXiv预印本 arXiv:2212.07515（2022）。[18] J. B¨unemann、W. Weber 和 F. Gebhard，适用于一般位点内相互作用的多带古茨维勒波函数，《物理评论B》57，6896（1998）。[19] N. Lanat`a、Y. Yao、C.-Z. Wang、K.-M. Ho 和 G. Kotliar，镨和钚的相图与电子结构，《物理评论X》5，011008（2015）。[20] M. Fabrizio，超越 Gutzwiller近似的量子涨落，《物理评论B》95，075156（2017）。[21] H. Yokoyama 和 H. Shiba，哈伯德模型的变分蒙特卡洛研究：I，《日本物理学会杂志》56，1490（1987）。[22] M. Capello、F. Becca、M. Fabrizio、S. Sorella 和 E. Tosatti，莫特绝缘体的变分描述，《物理评论快报》94，026406（2005）。[23] N. Lanat`a、H. U. R. Strand、X. Dai 和 B. Hellsing，Gutzwiller变分方法的高效实现，《物理评论B》85，035133（2012）。[24] X. Deng、X. Dai 和 Z. Fang，适用于关联电子系统的 LDA + Gutzwiller 方法，《欧洲物理快报》83，37008（2008）。[25] G. Wang、Y. Qian、G. Xu、X. Dai 和 Z. Fang，铁砷基超导体的古茨维勒密度泛函研究：结构优化及三维费米面的证据，《物理评论快报》104，047002（2010）。[26] Y. X. Yao、C. Z. Wang 和 K. M. Ho，氢系统中古茨维勒密度泛函理论的基准研究，《国际量子化学杂志》112，240（2012）。[27] N. Lanat`a、Y.-X. Yao、C.-Z. Wang、K.-M. Ho、J. Schmalian、K. Haule 和 G. Kotliar，$\gamma-\alpha$ 铈中的同构转变，《物理评论快报》111，196801（2013）。[28] N. Lanat`a、Y.-X. Yao、C.-Z. Wang、K.-M. Ho 和 G. Kotliar，铈中自旋轨道效应与熵效应的相互作用，《物理评论B》90，161104（2014）。[29] G. Borghi、M. Fabrizio 和 E. Tosatti，应用于过渡金属的 Gutzwiller 电子结构计算：体心立方铁中铁磁序导致的动能增益，《物理评论B》**90**，125102（2014）。[30] M.-F. Tian、H.-F. Song、H.-F. Liu、C. Wang、Z. Fang 和 X. Dai，采用 LDA + **91**，125148 2015 Gutzwiller 方法研究铈中 $\alpha-\gamma$ 转变的热力学，《物理评论B》（）。[31] S. Peng、H. Weng 和 X. Dai，Rtgw2020：一种强大的 DFT + Gutzwiller 方法实现（2021）。[32] Z. Ye、Y. Fang、H. Zhang、F. Zhang、S. Wu、W.-C. Lu、Y.-X. Yao、C.-Z. Wang 和 K.-M. Ho，关联电子系统的 Gutzwiller 共轭梯度最小化方法，《物理学杂志：凝聚态物质》**34**，243001（2022）。[33] W. F. Brinkman 和 T. M. Rice，将 Gutzwiller 变分方法应用于金属-绝缘体转变，《物理评论B》**2**，4302（1970）。[34] P. Fulde，原子和分子中的关联，载于 *ElectronCorrelations in Molecules and Solids*（Springer Berlin Heidelberg，柏林、海德堡，1995），第151–188页。[35] M. Caffarel 和 W. Krauth，无限维中关联费米子的精确对角化方法：莫特转变与超导性，《物理评论快报》**72**，1545（1994）。[36] E. Koch、G. Sangiovanni 和 O. Gunnarsson，量子团簇理论中的求和规则与浴参数化，《物理评论B》**78**，115102（2008）。[37] A. Liebsch 和 H. Ishida，精确对角化动力学平均场理论中的温度与浴大小，《物理学杂志：凝聚态物质》**24**，053201（2011）。[38] G. Knizia 和 G. K.-L. Chan，密度矩阵嵌入：动力学平均场理论的一种简单替代方案，《物理评论快报》**109**，186404（2012）。[39] G. Knizia 和 G. K.-L. Chan，密度矩阵嵌入：一种强耦合量子嵌入理论，《化学理论与计算杂志》**9**，1428（2013）。[40] A. Amaricci、L. Crippa、A. Scazzola、F. Petocchi、G. Mazza、L. de Medici 和 M. Capone，Edipack：用于量子杂质问题的并行精确对角化软件包，《计算物理学通讯》**273**，108261 2022（）。[41] D. Zgid 和 G. K.-L. Chan，从量子化学视角理解动力学平均场理论，《化学物理学杂志》**134**，094115（2011）。[42] D. Zgid、E. Gull 和 G. K.-L. Chan，截断组态相互作用展开作为关联量子杂质模型和动力学平均场理论的求解器，《物理评论B》**86**，165128（2012）。[43] Y. Lu、M. H¨oppner、O. Gunnarsson 和 M. W. Haverkort，动力学平均场理论的高效实频求解器，《物理评论B》**90**，085102（2014）。[44] A. Go 和 A. J. Millis，高温超导铜氧化物的空间关联与绝缘相：来自动力学平均场理论组态相互作用求解器的洞见，《物理评论快报》**114**，016402（2015）。[45] A. Go 和 A. J. Millis，基于自适应截断希尔伯特空间的动力学平均场理论杂质求解器，《物理评论B》**96**，085139（2017）。[46] C. Mejuto-Zaera、N. M. Tubman 和 K. B. Whaley，利用自适应采样组态相互作用方法进行动力学平均场理论模拟，《物理评论B》**100**，125165（2019）。[47] D. B. Williams-Young、N. M. Tubman、C. Mejuto-Zaera 和 W. A. de Jong，自适应采样组态相互作用方法的并行分布式内存实现，

方法（2023），arXiv:2303.05688 [物理化学]。[48] D. Werner、J. Lotze 和 E. Arrigoni，基于组态相互作用的非平衡稳态杂质求解器，《物理评论B》107，075119（2023）。[49] D. J. Garcia、K. Hallberg 和 M. J. Rozenberg，结合密度矩阵重整化群的动力学平均场理论，《物理评论快报》93，246403（2004）。[50] S. Nishimoto、F. Gebhard 和 E. Jeckelmann，高维莫特-哈伯德绝缘体的动力学密度矩阵重整化群，《物理学杂志：凝聚态物质》16，7063（2004）。[51] R. Peters，利用密度矩阵重整化群计算单杂质和多杂质模型的谱函数，《物理评论B》84，075139（2011）。[52] F. A. Wolf、I. P. McCulloch 和 U. Schollw¨ock，利用矩阵乘积态求解非平衡动力学平均场理论，《物理评论B》90，235131（2014）。[53] F. A. Wolf、I. P. McCulloch、O. Parcollet 和 U. Schollw¨ock，动力学平均场理论的切比雪夫矩阵乘积态杂质求解器，《物理评论B》90，115124（2014）。[54] F. A. Wolf、A. Go、I. P. McCulloch、A. J. Millis 和 U. Schollw¨ock，动力学平均场理论的虚时间矩阵乘积态杂质求解器，《物理评论X》5，041032（2015）。[55] F. A. Wolf、J. A. Justiniano、I. P. McCulloch 和 U. Schollw¨ock，基于切比雪夫递推的谱函数与时间演化，《物理评论B》91，115144 2015（ ）。[56] D. Bauernfeind、M. Zingl、R. Triebl、M. Aichhorn 和 H. G. Evertz，叉形张量积态：高效的多轨道实时动力学平均场理论求解器，《物理评论X》7，031013（2017）。[57] S. Paeckel、T. K¨ohler、A. Swoboda、S. R. Manmana、U. Schollw¨ock 和 C. Hubig，矩阵乘积态的时间演化方法，《物理学年鉴》411，167998（2019）。[58] C. Mejuto-Zaera、L. Zepeda-N´u˜nez、M. Lindsey、N. Tubman、B. Whaley 和 L. Lin，通过半定松弛实现动力学平均场理论中的高效杂化拟合，《物理评论B》101，035143（2020）。[59] L. de'Medici、A. Georges 和 S. Biermann，多能带系统中的轨道选择性莫特转变：自旋子表示与动力学平均场理论，《物理评论B》72，205124（2005）。[60] M. Ferrero、F. Becca、M. Fabrizio 和 M. Capone，具有不同带宽的两个能带跨越莫特转变时的动力学行为，《物理评论B》72，205126（2005）。[61]P. Werner 和 A. J. Millis，多轨道莫特系统中的高自旋到低自旋转变与轨道极化转变，《物理评论快报》99，126405（2007）。[62] A. Isidori、M. Berovi´c、L. Fanfarillo、L. de' Medici、M. Fabrizio 和 M. Capone，多轨道系统中的电荷歧化、混合价态与雅努斯效应：两个绝缘体的故事，《物理评论快报》122，186401（2019）。[63] M. Imada、A. Fujimori 和 Y. Tokura，金属-绝缘体转变，《现代物理评论》70，1039（1998）。[64] P. Werner、E. Gull、M. Troyer 和 A. J. Millis，三轨道模型中的自旋冻结转变与非费米液体自能，《物理评论快报》101，166405（2008）。[65] K. Haule 和 G. Kotliar，铁氧基 pnictide 正常态中的相干-非相干交叉与洪德规则耦合的重要性，《新物理学杂志》11, 025021 (2009)。[66] P. Hansmann、R. Arita、A. Toschi、S. Sakai、G. Sangio- vanni 和 K. Held，《铁基超导体中大的局域磁矩与小的有序磁矩之间的二分性》，《物理评论快报》104, 197002 (2010)。[67] L. de' Medici、G. Giovannetti 和 M. Capone，《选择性莫特物理是理解铁基超导体的关键》，《物理评论快报》112, 177001 (2014)。[68] L. Fanfarillo 和 E. Bascones，《Hund 金属中的电子关联》，《物理评论B》92, 075136 (2015)。[69] S. Hoshino 和 P. Werner，《轨道简并解除的多轨道哈伯德模型中的电子序》，《物理评论B》93, 155161 (2016)。[70] L. Fanfarillo、G. Giovannetti、M. Capone 和 E. Bas- cones，《铁基超导体中洪德金属跨越处的向列性》，《物理评论B》95, 144511 (2017)。[71] P. Villar Arribi 和 L. de' Medici，《FeSe 中洪德增强的电子压缩率及其与 T_c 的关联》，《物理评论快报》121, 197001 (2018)。[72] P. Villar Arribi 和 L. de' Medici，《铁基超导体111族中的洪德金属跨越与超导性》，《物理评论B》104, 125130 (2021)。[73] V. Anisimov、I. Nekrasov、D. Kondanov、T. Rice 和 M. Sigrist，《$Ca_{2-x}Sr_xRuO_4$，中的轨道选择性莫特绝缘体》，《欧洲物理学杂志B》25, 191 (2002)。[74] A. Liebsch，《多轨道系统中的莫特转变》，《物理评论快报》91, 226401 (2003)。[75] A. Koga、N. Kawakami、T. M. Rice 和 M. Sigrist，《简并哈伯德模型中的轨道选择性莫特转变》，《物理评论快报》92, 216402 (2004)。[76] M. Fabrizio、A. O. Gogolin 和 A. A. Nersesyan，《一维体系中从能带绝缘体到莫特绝缘体的转变》，《物理评论快报》83, 2014 (1999)。[77] N. Nagaosa 和 J. Takimoto，《有机晶体中的中性-离子转变理论。I. 修正哈伯德模型的蒙特卡罗模拟》，《日本物理学会志》55, 2735 (1986)。[78] L. Tincani、R. M. Noack 和 D. Baeriswyl，《离子哈伯德模型强耦合极限下能带绝缘体到莫特绝缘体转变的临界性质》，《物理评论B》79, 165109 (2009)。[79] 值得注意的是，在这一能带绝缘体区间，我们会遇到方程（6）和（4）中奇异的 $\sqrt{\Delta}(\mathbb{I}-\Delta)$ 问题。尽管如此，通过在晶格哈密顿量中加入耦合上下能带的最近邻跃迁，仍可在 gGut 近似下稳定能带绝缘体相。这样既能避免能带完全填满（或完全空置），又允许绝缘体能隙打开。[80] L. de' Medici、J. Mravlje 和 A. Georges，《洪德规则耦合对强关联材料的双重影响》，《物理评论快报》107, 256401 (2011)。[81] M. Schir´o 和 M. Fabrizio，《关联电子系统淬火动力学的含时平均场理论》，《物理评论快报》105, 076401 (2010)。[82] M. Sandri 和 M. Fabrizio，《反铁磁哈伯德模型中的非平衡动力学》，《物理评论B》88, 165113 2013( )。[83] M. Fabrizio，《非平衡含时Gutzwiller近似》，载于 *New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment*，V. Zlatic 和 A. Hewson 编（施普林格·荷兰，Dor-

drecht，2013）第247–273页。[84] H. Aoki、N. Tsuji、M. Eckstein、M. Kollar、T. Oka 和 P. Werner，《非平衡动力学平均场理论及其应用》，《现代物理评论》**86**, 779 (2014)。[85] D. Guerci，*Beyond simple variational approaches to strongly correlated electron systems*（博士论文，SISSA，的里雅斯特，意大利，2019）。[86] D. Guerci、M. Capone 和 N. Lanat`a，《含时幽灵古茨维勒动力学》，arXiv 预印本 2303.09584 (2023)。[87]T.-H. Lee、C. Melnick、R. Adler、N. Lanat`a 和 G. Kotliar，《幽灵旋转不变多轨道哈伯德模型和真实材料的从属玻色子理论（2023），arXiv:2305.11128 [cond- mat.str-el]。[88] N. Lanat`a，《基于量子嵌入原理推导 ghost Gutzwiller 近似：ghost 密度矩阵嵌入理论》（2023 2305 11895），[ ]arXiv:. 计算物理，[89] M. Galassi *et al.*，*GNU Scientific Library Reference Manual (3rd Ed.)* 2021 ()。

[90] R. Bertlmann 和 P. Krammer，《量子位元的布洛赫矢量》，《物理学杂志A：数学与理论》**41**，235303（2008）。