



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

博士学位论文

拓扑材料的第一性原理计算研究

作者姓名: 张田田

指导教师: 方忠 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 理学博士

学科专业: 理论物理学

培养单位: 中国科学院物理研究所

2019 年 5 月

First-principle calculations on topological materials

**A thesis submitted to the
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Theoretical Physics**

By

Tiantian Zhang

Supervisor: Professor Zhong Fang

Institute of Physics, University of Chinese Academy of Sciences

May, 2019

中国科学院大学 学位论文原创性声明

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

作者签名：

日 期：

中国科学院大学 学位论文授权使用声明

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

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘 要

“Ten-fold way”拓扑周期表告诉我们，不同的空间维度和对称性对应不同的拓扑分类。但是这个拓扑周期表中只考虑了时间反演对称性、粒子-空穴对称性和手征对称性，晶体中丰富的空间群对称性却暂时没有在考虑范围之内。拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体以及高阶拓扑绝缘体的发现让科学家们意识到晶体对称性也可以带来新的拓扑态，材料中对称性保护的拓扑态存在更丰富的分类。因此晶体中丰富对称性下对应的拓扑分类便成了拓扑能带论中接下来需要解决的问题。

受 Fu-Kane 公式的启发，普林斯顿和哈佛两个小组几乎在同一时间分别发现晶体材料中的拓扑信息包含在布里渊区的几个高对称点中这一关键信息。他们都提出，所有不能绝热地演化到原子绝缘体态的体系都是拓扑非平庸的，但是在对 230 种空间群进行拓扑分类的时候使用了不同的思路。哈佛大学研究组指出，230 种空间群的拓扑分类对应于一系列阿贝尔群的直乘，即对称性指标分类 $\mathbb{Z}_n$ 。本文中的一部分工作便是在哈佛大学的研究成果之上，解释了 230 种空间群在有无自旋轨道耦合时对称性指标 $\mathbb{Z}_n$ 的拓扑含义以及具体公式。后来我们利用对称性指标的公式和第一性原理做了电子材料的高通量计算，判别出将近九千种拓扑电子材料，并将数据整理到材料库网站上<http://materials.iphy.ac.cn>。

随着拓扑能带论的发展、完善，物理学家们对拓扑态的研究已经从电子系统延展到声子、光子、磁子等玻色子系统中。本论文的另外一个工作便是利用第一性原理计算研究了 *MSi* 过渡金属单硅化物家族中的声子拓扑。我们在 *MSi* 发现了由时间反演对称性和晶体空间群对称性保护的两种双外尔点，分别拥有三重简并和四重简并的能带。该结果已经被高分辨率非弹性 X 光散射实验验证。

关键词： 拓扑能带论、拓扑声子、第一性原理计算、对称性指标、拓扑电子材料分类

Abstract

“Ten-fold way” topological classification table tells us that different spatial dimensions and symmetries correspond to different topological classes. However, this table only contains time-reversal symmetry, particle-hole symmetry and chiral symmetries, and not only a crystalline symmetry. Discoveries for topological insulators, topological crystalline insulators, and high-order topological insulators make people realize that crystalline symmetries can bring new topological states and the diversity of symmetry-protected topological states in materials. Thus classification of topological states for the variety of crystalline symmetries becomes a vital issue.

Inspired by Fu-Kane formula, two individual groups from Princeton and Harvard found that topological information is included at several high-symmetry points in the Brillouin zone. They both pointed out that a system is topologically nontrivial if it can not adiabatically evolve into an atomic insulator, but use different methods to classify topological states in 230 space groups. The research group from Harvard told us that topological classes for 230 space groups are isomorphic to some Abelian groups, which is called symmetry-based indicators. One of my work in this thesis is to explain the topological information and explicit formula for the symmetry-based indicators in the presence and absence of spin-orbit coupling. Later, we use the symmetry-based indicator formulas and first-principle calculations to implement a high throughput calculation for electronic materials and catalog almost 9000 topological materials. All the data are searchable and available at <http://materiae.iphy.ac.cn>.

With the development of topological band theory, researches for topological states has been studied not only in electronic systems but also in bosonic systems, such as phonons, photons, magnon and so on. Another work shown in this thesis is the topological study for MSi transition-metal monosilicides in phononic systems. We found two kinds of double-Weyl in the phonon spectra of MSi having 3-fold degeneracy and 4-fold degeneracy respectively, which is protected by time-reversal symmetry and crystalline symmetries. Those two kinds of double-Weyl points have verified by high-resolution inelastic X-ray scattering experiments.

Keywords: topological band theory, topological phonons, first-principle calculations, symmetry-based indicators, classification for topological electronic materials

目 录

第 1 章 前言	1
1.1 有能隙系统的拓扑理论	2
1.1.1 狄拉克理论和拓扑分类	2
1.1.2 霍尔家族的量子化进程	4
1.1.3 拓扑晶体绝缘体系统	8
1.1.4 体-表对应关系	13
1.2 拓扑不变量	14
1.2.1 电极化和 Berry 相位	14
1.2.2 TKNN 不变量	16
1.2.3 时间反演保护的 $\mathbb{Z}_2$ 不变量	16
1.2.4 拓扑晶体绝缘体不变量	17
1.3 无能隙系统的拓扑分类	18
1.3.1 外尔半金属	19
1.3.2 狄拉克半金属	19
1.3.3 节线半金属	22
1.4 拓扑材料的判断方法	26
1.4.1 拓扑量子化学和对称性指标理论	26
1.4.2 对称性信息和拓扑不变量的映射关系	32
第 2 章 第一性原理计算理论及其在拓扑材料中的应用	39
2.1 密度泛函理论	39
2.1.1 Born-Oppenheimer 近似	40
2.1.2 Hartree 和 Fock 近似	41
2.1.3 密度泛函理论	43
2.2 赝势	45
2.3 Wannier 函数	47
2.3.1 最局域的 Wannier 函数	48
2.3.2 原子轨道 Wannier 函数	50
2.4 $k \cdot p$ 模型	52
2.4.1 微扰理论	52
2.4.2 不变量理论	53

第 3 章 过渡金属单硅化合物的第一性原理计算	55
3.1 双外尔点	55
3.2 过渡金属单硅化合物家族：拓扑双外尔声子材料	58
3.2.1 声子谱和双外尔点	58
3.2.2 表面态分析	60
3.2.3 kp model	64
3.2.4 实验验证	65
第 4 章 拓扑电子材料的高通量计算	67
4.1 拓扑材料分类	67
4.2 拓扑电子材料的高通量计算	68
4.2.1 自动化算法流程	68
4.2.2 高通量计算结果	71
第 5 章 总结和展望	77
参考文献	79
作者简历	85
发表文章目录	87
致谢	89

图形列表

1.1	Ten-fold way 拓扑周期表。第一列为拓扑分类标记，共有十类。二至四列分别代表时间反演对称性、粒子-空穴对称性和手征对称性算符平方的数值。后八列为不同维度的标记以及不同维度下的拓扑分类。其中 0 代表没有拓扑分类、 $\mathbb{Z}$ 为整数拓扑分类、 $2\mathbb{Z}$ 为拓扑不变量为偶数的拓扑分类。图片摘自 (Chiu 等, 2016)。	4
1.2	三种拓扑不等价的绝缘态。(a) 为普通绝缘体态。(b) 为整数量子霍尔效应。(c) 为量子自旋霍尔效应态。图片取自 (Kane 和 Mele, 2006)。	5
1.3	量子反常霍尔效应的实验验证。图片取自 (Chang 等, 2013)	7
1.4	实验上观测到 Bi_2Se_3 中的狄拉克表面态。(a) 实验测得 Bi_2Se_3 中给的表面态和体态数据，(b) ARPES 测得 Bi_2Se_3 表面狄拉克点，(c) ARPES 测得 Bi_2Se_3 表面态费米面。图片摘自 (Hsieh 等, 2008)。	8
1.5	拓扑晶体绝缘体模型。(a) 原胞中含有两个原子的四方晶体，(b) 四方晶体的布里渊区，(c) 四方晶体的紧束缚模型能带图，(d) (001) 表面的表面态。图片取自文献 (Fu, 2011)。	9
1.6	拓扑晶体绝缘体 SnTe。(a-b) 分别为 SnTe 和 PbTe 的体能带图，(c) 为 SnTe 和 PbTe 体系能隙大小随着晶格常数的变化，(d) 为 SnTe 在 (110) 表面的表面态，(e) 为 SnTe 在 (110) 表面的狄拉克点位置。图片取自 (Hsieh 等, 2012)。	11
1.7	拓扑晶体绝缘体家族。(a-b) 分别为空间反演对称性、 S_4 对称性加时间反演对称性保护的一维表面态，(c-e) 为 C_2 、 C_4 、 C_6 旋转对称性加时间反演对称性保护的一维和二维的表面态，(f) 为镜面对称性和时间反演对称性保护的二维表面态，(g) 为晶体平移对称性加时间反演对称性保护的二维表面态，(h-j) 为 C_2' 、 C_4' 、 C_6' 螺旋旋转操作和时间反演对称性保护的一维表面态，(k) 为镜面滑移操作和时间反演对称性保护的二维表面态。图片取自 (Song 等, 2018b)。	12
1.8	理论预言 $TaAs$ 为 Weyl 半金属。(a) 为 $TaAs$ 沿着 (001) 表面的表面态，(b) 为 $TaAs$ 在 (001) 方向 0.05eV 处的费米面，(c) 为 $TaAs$ 在 (100) 方向的表面态，(d) 为 $TaAs$ 在 (100) 方向 0.0eV 处的费米面。图片取自 (Weng 等, 2015)。	20
1.9	实验验证 $TaAs$ 为 Weyl 半金属。(a-f) 为 $TaAs$ 在 (001) 方向的费米面，我们可以很清楚的看到费米弧从手性为正的外尔点出来连接到手性为负的外尔点，(g-m) 为实验探测 $TaAs$ 的表面态。图片取自 (Lv 等, 2015)。	21

1.10	狄拉克半金属 Na_3Bi 中的表面态。(a-b) 分别为 Na_3Bi 在 (001) 和 (010) 表面的投影态密度, 我们可以清楚的看到狄拉克点对应的表面态在表面布里渊区中点有能带交叉 (Kramer 简并), (c) 为 Na_3Bi 在 (010) 表面的费米面和自旋分布, (d) 为加入自旋劈裂场后导致的狄拉克点的劈裂。图片取自 (Wang 等, 2012)。	23
1.11	Cu_3PdN 中的 node-line 能带交叉分布。(a) 为 Cu_3PdN 的晶体结构, (b) 为布里渊区中 Cu_3PdN 的 node-line 能带交叉点分布。图片取自 (Yu 等, 2015)。	24
1.12	两种 node-line 拓扑半金属。(a) 对于第一种 node-line 半金属的拓扑不变量定义为环绕 node-line 的贝利相位, 当第一种 node-line 收缩成一个点时会发生拓扑相变, 如 (c)。(b) 为第二种 node-line 半金属, 其拓扑不变量定义在包裹这个 node-line 的球面上, 且当其收缩为一个点时不会消失和发生拓扑相变。图片取自 (Fang 等, 2015)。	25
1.13	有自旋轨道耦合和时间反演对称性系统的对称性指标分类。图片取自 (Po 等, 2017)。	30
1.14	不考虑自旋轨道耦合, 但有时反演对称性系统的对称性指标分类。图片取自 (Po 等, 2017)	31
1.15	“图论”方法。图片摘自 (Bradlyn 等, 2017)。	33
1.16	有时反演且考虑自旋轨道耦合体系的对称性指标公式。图片取自 (Song 等, 2018b)	35
1.17	有时反演且考虑自旋轨道耦合体系的对称性指标公式。图片取自 (Song 等, 2018b)	36
1.18	有自旋轨道耦合与无自旋轨道耦合时对称性指标公式的使用方法。上图为考虑自旋轨道耦合时 $SnTe$ 使用对称性指标公式的例子。下图为不考虑自旋轨道耦合时 CaP_3 使用对称性指标公式的例子。	37
2.1	赝势。(a) 晶体周期势场 $V\mathbf{r}$, (b) 布洛赫波函数, (c) 赝势, (d) 赝波函数。图片摘自 (黄昆 等, 1979)。	46

- 3.1 单外尔点和双外尔点的定义。(a) 图为单外尔点, 组成外尔点两条能带的陈数分别为 ± 1 。单外尔点的能带沿着各个方向都是线性色散, 例如外尔半金属材料 $TaAs$ 中的外尔点。(b) 为第一种双外尔点, 由两条能带交叉而成, 组成双外尔点两条能带的陈数分别为 ± 2 。此类外尔点的能带至少在两个方向是呈现二次型色散的。(c) 第二种双外尔点, 由三条能带交叉而成, 组成双外尔点三条能带的陈数分别为 $0, \pm 2$ 。这类外尔点的三条能带沿着各个方向都是线性色散。(d) 第三种双外尔点, 由四条能带交叉而成, 组成双外尔点四条能带两两计算其陈数分别为 ± 2 。此类双外尔点因为由两种手性相同的单外尔点组成, 所以又被称作 charge-2 狄拉克点, 与手性相反的外尔点组成的狄拉克点对应。 56
- 3.2 MSi 家族材料以 $FeSi$ 为例的晶体结构以及声子能带拓扑分析。(a) 为 MSi 家族材料的晶体结构示意图, 每个原胞中都包含 4 个过渡金属元素和四个硅元素, (b) 为 MSi 家族材料的布里渊区以及沿 (001) 投影后的表面布里渊区, (c) $FeSi$ 的声子谱和声子态密度, 其中橙色方框中的三重简并点都是 spin-1 类型的双外尔点, 紫色方框中的四重简并点都是 charge-2 类型的双外尔点, (d) $FeSi$ 中 spin-1 类型的双外尔点, (e) $FeSi$ 中 charge-2 狄拉克点类型的双外尔点。 57
- 3.3 $FeSi$ 中外尔点的 Wilson loop 计算结果。(a-c) 为 $FeSi$ 材料中 Γ 点光学支第 22、23、24 条能带计算结果, 我们可以看到这三条能带所带陈数分别为 +2, 0, -2, (d) 为 R 点 21 加 22 两条能带的计算结果, 所计算的陈数为 -2。 58
- 3.4 MSi 材料家族其他材料的声子色散图。(a-e) 分别是 $FeSi$ 、 $MnSi$ 、 $CoSi$ 、 $ReSi$ 、 $RuSi$ 的声子色散图, 他们都具有类似的声子谱和相同的双外尔点。其中黑色虚线代表考虑离子实带波恩有效电荷后纵波-横波劈裂的计算结果 (LO-TO splitting)。 59
- 3.5 $FeSi$ 沿着 (001) 方向的表面态。(a) 为 $FeSi$ 沿着 (001) 表面的表面态密度图。(b-d) 是 $FeSi$ 在 (001) 表面不同能量的等能面。随着能量从 f_1 到 f_3 我们可以清楚的看到连接两个双外尔点的表面态在绕着这两个双外尔点旋转。 61
- 3.6 Weierstrass 椭圆函数。图中红色的固体状色散对应 MSi 家族 Γ 点的 spin-1 类型双外尔点, 深紫色固体状色散代表 MSi 家族中 R 点的 charge-2 狄拉克型双外尔点。黄色曲面状的色散代表 MSi 家族中的双螺旋表面态。如果我们切一个等能面, 则可以在表面态上切出上图绿色的曲线。随着能量的变化, 绿色的曲线也在绕着两个双外尔点做螺旋旋转。 62
- 3.7 MSi 材料家族其他材料沿着 (001) 方向投影之后的表面态计算结果。(a-e) 分别是 $FeSi$ 、 $MnSi$ 、 $CoSi$ 、 $ReSi$ 、 $RuSi$ 的表面态密度计算结果。 63

- 3.8 高分辨非弹性 X 射线散射测量 $FeSi$ 声学支双外尔点的结果。(a) 为 $FeSi$ 理论计算的声子能带图, (b-c) 是 $FeSi$ 沿着不同动量方向的实验数据。对比 (a-b) 中我们可以得知理论预言 $FeSi$ 声学支双外尔点的正确性。图片取自 (Miao 等, 2018) 65
- 3.9 高分辨非弹性 X 射线散射测量 $FeSi$ 声学支双外尔点的结果。(a-b) 为 $FeSi$ 在 $\Gamma - R - \Gamma$ 方向上的实验数据, 其中绿色、红色虚线为第一性计算结果乘以了 0.85 的重整化系数。(c-d) 分别是动量点 (4.26,0.26,0.26) 和 (4.5,0.5,0.5) 的实验结果。(e) 是 $FeSi$ 在 R 点附近理论计算乘以 0.85 重整化系数后的结果。(f) 为高分辨率非弹性 X 散射沿着不同动量方向的实验数据。图片取自 (Miao 等, 2018) 66
- 4.1 占据态和非占据态的定义。(a-e) 中蓝色能带代表最低非占据态, 红色能带代表最高占据态。(a) 代表绝缘体或者半导体, 在整个布里渊区中最高价带和最低导带之间是开能隙的。(b) 代表补偿半导体, 对应的材料往往有比较大的电子口袋或者空穴口袋。(c) 是拓扑半金属在布里渊区中的典型能带交叉, (d-e) 代表奇数电子系统中有空间反演和无空间反演时候的能带交叉形式, 绿色点代表时间反演不变点。 68
- 4.2 高通量计算流程。对于一个有 *ICSD* 标号的材料, 我们现在 *Materialsproject* 网站 (Jain 等, 2013) 上查看其总磁矩是否小于 $0.1\mu_B$, 如果是的话可将其认为是非磁性材料进入下一个流程。对于奇数个电子的材料因为具有固定的能带结构和拓扑分类, 我们先将其删选出来标记为常规金属。对于剩下的材料再进行结构规范化之后, 我们对其进行了考虑和不考虑自旋轨道耦合两种情况的第一性原理计算 (只计算布里渊区中几个高对称点)。得到布里渊区高对称点上的对称数据后就可以进行拓扑分类了。利用相容性关系和对称性指标, 一个材料可以被分类为普通绝缘体、高对称点拓扑半金属、高对称线拓扑半金属、一般点拓扑半金属、拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体这几类。 69
- 4.3 拓扑材料数据库网站。在元素周期表中点击任意多个元素便可得到所有包含这些元素的材料组合, 并得知这些材料的 *ICSD* 信息、化学式、材料结构、能隙大小、对称性指标以及拓扑分类等信息 ... 71

4.4	五类拓扑材料代表。(a, j) 为高对称点拓扑半金属 $BaPbPt$ 的能带图以及布里渊区中能带所选取的路径, Γ 点和 R 点的多重简并点放大图在 (f, g) 中。(b, k) 为高对称线拓扑半金属 BaC_{20} 的能带图及布里渊区中能带所选取的路径, 在放大图 (h) 中可以看到 $X - \Gamma - M$ 路径上均有一个能带交叉点。(c, i) 为一般点拓扑半金属 Sr_2NiOsO_6 的能带图及布里渊区中能带所选取的路径, (d, m) 为强拓扑绝缘体 $NaCuO$ 的能带图以及布里渊区中能带所选取的路径示意图, (e, n) 为拓扑晶体绝缘体 $Zr(TiH_2)_2$ 的能带图以及布里渊区中能带路径的选取, 在放大图 (i) 中可以看到该材料有个约为 10meV 的能隙。.....	73
4.5	BaC_{20} 中九个 nodal ring 的分布示意图。(a) 中为 $k_i = 0$, ($i = x, y, z$) 面内三个等价的 nodal ring, (b) 为 $k_i \pm k_j = 0$, ($i, j = x, y, z, i \neq j$) 所在平面内 6 个半径稍大且互相等价的 nodal ring。.....	74
4.6	227 号空间群对称性指标表。 $Z_{2,2,2,4} = (0002)$ 有两组可能的拓扑不变量。.....	74
4.7	$Zr(TiH_2)_2$ 中的拓扑晶体绝缘体态。(a) 中黄色平面为 m_{010} , $\mathbf{G}_1$ 、 $\mathbf{G}_2$ 为镜面内的两个基矢, (b) 为镜面内 Wilson loop 的计算结果, (c) 为立方形状样品中的一维棱态, (d) 为不同表面对应的二维沙漏型状的表面态。.....	75

第 1 章 前言

发现新的物相并对其进行分类是凝聚态物理学中一个不朽的研究主题。对于纷繁复杂的凝聚态体系，物理学家发展出了许多理论来解释，例如朗道相变理论可以通过自发对称性破缺来对系统进行物相分类。然而量子霍尔效应这一新奇的物态没有任何对称性的破缺。这让物理学家们意识到朗道理论对于物相分类的不完备性，从而在凝聚态物理领域引发了新的分类范式（即拓扑相），也使凝聚态物理在过去的二三十年中迎来第二春。

拓扑绝缘体 (Kane 和 Mele, 2006; Zhang 等, 2009) 作为拓扑序的代表，在过去的十多年中备受关注和研究。拓扑绝缘体的体态能带具有和绝缘体系统共有的特征，即在费米面附近有能隙，但是在界面上却具有无能隙、线性色散这一和普通绝缘体相区分的表面态。虽然是表面态，但是却完全由材料体系的能带拓扑性质决定，并且不会像普通材料一样容易受到表面缺陷和无序破坏。随着拓扑能带论 (Hasan 和 Kane, 2010; Qi 和 Zhang, 2011; Kitaev, 2009; Chiu 等, 2016) 和无相互作用体系的拓扑分类的发展完善，人们通过对拓扑不变量的计算还发现了拓扑晶体绝缘体 (topological crystalline insulator, TCI) (Fu, 2011; Hsieh 等, 2012)、拓扑半金属 (Weng 等, 2015; Lv 等, 2015; Wang 等, 2012; Liu 等, 2014) 两种新的物态。如果体系能带是绝缘的，我们可以通过对占据态波函数的计算从而对其进行拓扑分类；如果体系能带是金属的，那么可以对费米面上的占据态波函数计算对其进行拓扑判断。

尽管固体中电子和电子之间是有关联的，但当我们只关注低能激发时，单电子近似便可以很好的对系统进行描述。由于拓扑材料中我们最关心的物理是费米面附近的低能激发，因此第一性原理计算加上拓扑能带论便可以对拓扑材料进行很好的预测。其中成功预言的材料有电子系统的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 家族 (Zhang 等, 2009)、 CaP_3 (Xu 等, 2017)，弱拓扑绝缘体 $ZrSiO$ 家族 (Xu 等, 2015a) 等，拓扑晶体绝缘体 $KHgSb$ (Wang 等, 2016)、 $SnTe$ (Hsieh 等, 2012) 等，外尔半金属 $TaAs$ (Weng 等, 2015)、 $HgCr_2Se_4$ (Xu 等, 2011)，狄拉克半金属 Na_3Bi (Wang 等, 2012)、 Cr_3As_2 (Wang 等, 2013) 等；还有声子系统的双外尔声子材料 $FeSi$ (Zhang 等, 2018) 家族等。下面几个小节中会详细介绍拓扑绝缘体、拓扑半金属的基本理论，以及如何利用第一性原理来预测拓扑材料。

1.1 有能隙系统的拓扑理论

有能隙的系统对应绝缘体，其中最简单的系统便是原子绝缘体。原子绝缘体中的电子都被束缚在原子核周围，这些局域的轨道正是原子绝缘体绝缘性的来源。(Bradlyn 等, 2017) 有定义：**原子绝缘体**是实空间一组局域轨道或多组局域轨道直乘得到的态。但如果固体中原子之间有相互作用，则原子的轨道和轨道之间可以形成共价键，键的强弱可以影响电子的运动行为。为了描述固体中纷繁复杂的电子结构，固体能带论横空出世并在拓扑能带中大放异彩。因为晶体在实空间有周期性边界条件，固体能带论在对应的倒空间定义了周期性的布里渊区，并在动量空间根据导带和价带的结构对系统进行了分类。在绝缘体系统中，能隙将占据态的价带和空的导带分开。如果绝热地调节哈密顿量，即连续的调节哈密顿量但能隙不能关闭，则系统的拓扑性质不会发生改变。也即 (Bradlyn 等, 2017) 定义中说：如果两个态能够在保持系统对称性地前提下绝热地演化到彼此，则称这两个态**拓扑等价**。

拓扑能带论研究的一个基本问题是一个给定对称性的系统有多少种拓扑不等价的类，其中上述定义中的原子绝缘体是拓扑平庸的。如果有两个态只相差某个原子绝缘体，则我们认为这两个态是 **K 拓扑等价** 的。我们下文中所以对拓扑等价的定义都是指 **K 拓扑等价**。拓扑平庸的态是与真空 **K 拓扑等价** 的态，拓扑绝缘体态反之。

1.1.1 狄拉克理论和拓扑分类

绝缘体系统分类最早始于 2009 年 Kitaev 的狄拉克理论研究 (Kitaev, 2009)，后来 Stone、Chiu 等对其进行了完善 (Stone 等, 2010; Chiu, 2014; Chiu 等, 2016)。通过狄拉克理论，我们可以将复杂又数学化的拓扑分类问题转换为一个哈密顿量中添加质量项的问题。对于 D 维系统的任一对称操作 g ，满足这一对称性 $gH(\mathbf{k})g^{-1} = H(g\mathbf{k})$ 的最小哈密顿量可以写为：

$$H(\mathbf{k}) = m\gamma_0 + \sum_{i=1}^D k_i \gamma_i \quad (1.1)$$

其中 γ_i 是一组满足反对易关系的厄米矩阵，哈密顿量的本征值为 $\sqrt{m^2 + \mathbf{k}^2}$ 。当 $m > 0$ 或 $m < 0$ 时能带的导带和价带是有能隙的，但他们对应的态是否都是拓扑等价的呢？不难看出， $m > 0$ 对应的所有的态都是拓扑等价的， $m < 0$ 亦之。但是若想判断 $m > 0$ 和 $m < 0$ 对应的态是否拓扑等价，就需要看在原哈密顿量的维度下是否存在一个与哈密顿量反对易且满足系统所有对称性的额外质量项 $\tilde{m}\tilde{\gamma}_0$ ，

使得能谱变为 $\sqrt{m^2 + \tilde{m}^2 + \mathbf{k}^2}$ 。如果存在，那么 $m > 0$ 和 $m < 0$ 是拓扑等价的，即 $m \rightarrow -m$ 这一过程是绝热地演化，也说明在该空间维度和对称性下系统没有拓扑分类。如果不存在额外质量项，则说明 $m \rightarrow -m$ 这一过程中一定会出现能隙闭合，因此 $m > 0$ 和 $m < 0$ 对应的态是拓扑不等价的。至于拓扑分类是什么，需要继续判断可以加入额外质量项的最小哈密顿量直和的个数。比如某系统虽然不能加入额外质量项，但是两个最小哈密顿量直和起来便可以，则说明这个直和态是拓扑平庸的，对应 $\mathbb{Z}_2$ 的拓扑分类。

在二维无对称性系统中，最小狄拉克模型是用泡利矩阵展开的：

$$H(\mathbf{k}) = m\sigma_z + k_x\sigma_x + k_y\sigma_y \quad (1.2)$$

对于如此简洁的哈密顿量，我们很容易可以看出没有额外的 2×2 的矩阵和上式三项都反对易，即系统无法加入额外的质量项。若将上述哈密顿量直和起来进行尝试，我们发现 $\tau_0 \otimes H(\mathbf{k})$ 仍然无法加入额外的质量项。事实上，任意多个上述同质量符号的哈密顿量的直和都不能加入额外质量项，因此该系统的拓扑分类为 $\mathbb{Z}$ ，对应陈拓扑绝缘体。然而两个质量相反的上述哈密顿量直和 $\tau_z \otimes H(\mathbf{k})$ 却可以加入 $\tau_x\sigma_0$ 形式的额外质量项，这也说明两个对应陈数相反的陈拓扑绝缘体的叠加可以变为拓扑平庸的绝缘体。

如果二维系统中添加了时间反演对称性，那么拓扑分类将发生变化。假设 $\mathcal{T} = -i\sigma_y K$ ，则 $\mathcal{T}^2 = -1$ 。此时满足系统对称性的最小哈密顿量为：

$$H(\mathbf{k}) = m\tau_y\sigma_z + k_x\tau_0\sigma_x + k_y\tau_0\sigma_y \quad (1.3)$$

与上述哈密顿量反对易的矩阵只有 $\tau_x\sigma_z$ 和 $\tau_z\sigma_z$ ，但是这两项都会破坏系统的时间反演对称性。因此二维有时间反演对称性的系统不存在额外质量项。或者说二维有时间反演对称性的系统存在拓扑非平庸的项，但此拓扑非平庸的项在时间反演被破缺后才可以加入额外质量项使系统变平庸。接下来考虑两个最小模型的直和 $\mu_0 \otimes H(\mathbf{k})$ ，我们可以发现此时存在形如 $\mu_y\tau_x\sigma_z$ 的项即与哈密顿量反对易又满足系统的对称性。而考虑 $\mu_z \otimes H(\mathbf{k})$ 这种直和方式时，又可以加入形如 $\mu_x\tau_0\sigma_0$ 的额外质量项。因此有时间反演对称性的二维系统，对应的拓扑分类是 $\mathbb{Z}_2$ 的受时间反演保护的拓扑绝缘体（Time-reversal protected topological insulator, TRTI）。

通过上述两个例子的分析，我们不难理解狄拉克理论可以应用于任何空间维度、任何对称性系统的拓扑分类分析。Chiu 等人在 2014 应用此种方法在十种

对称类别中得到了和 Kitaev 在 2009 年使用 K-theory 一致的结果，即拓扑周期表（也被称为“ten-fold way”）。在表 1.1 中可以看到，二维无任何对称性系统的拓扑分类（A 类）和二维 $\mathcal{T}^2 = -1$ （AII 类）的拓扑分类和我们上文中的分析一致，是 $\mathbb{Z}$ 和 $\mathbb{Z}_2$ 的。

Class	T	C	S	δ							
				0	1	2	3	4	5	6	7
A	0	0	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0
AIII	0	0	1	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}$
AI	+	0	0	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$
BDI	+	+	1	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$
D	0	+	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0
DIII	-	+	1	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0	$2\mathbb{Z}$
AII	-	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0	0
CII	-	-	1	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0	0
C	0	-	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$	0
CI	+	-	1	0	0	0	$2\mathbb{Z}$	0	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}_2$	$\mathbb{Z}$

图 1.1 Ten-fold way 拓扑周期表。第一列为拓扑分类标记，共有十类。二至四列分别代表时间反演对称性、粒子-空穴对称性和手征对称性算符平方的数值。后八列为不同维度的标记以及不同维度下的拓扑分类。其中 0 代表没有拓扑分类、 $\mathbb{Z}$ 为整数拓扑分类、 $2\mathbb{Z}$ 为拓扑不变量为偶数的拓扑分类。图片摘自 (Chiu 等, 2016)。

Figure 1.1 "Ten-fold" way table. The first column is the topological class, which has a total number of ten. The second column to the fourth column represents the square value of time-reversal symmetry, particle-hole symmetry, and chiral symmetry. Last eight columns represent the topological class for different dimensions and symmetries. "0" represents a trivial class, $\mathbb{Z}$ represents a integer class, $2\mathbb{Z}$ means the topological invariant must be an even number.

1.1.2 霍尔家族的量子化进程

1980 年 Klitzing 等人在实验中发现了整数量子霍尔效应 (Klitzing 等, 1980)，这是人们发现的最早的具有拓扑序的系统。实验发现外加磁场增大到一定程度后，二维电子气的霍尔电导呈现出量子化平台的性质，而不是随着磁场呈线性变化。此量子霍尔态系统的显著特征是样品内部绝缘，但是样品边缘有一维的无耗散的导电通道，且电流方向在同一边界上只沿同一个方向传播（手征性）(Hatsugai, 1993)。整数量子霍尔效应是人们一次从经典物理到量子量子认识的过

程，对后来拓扑物理学的发展有着启蒙的作用，也于 1985 年获得了诺贝尔物理学奖。

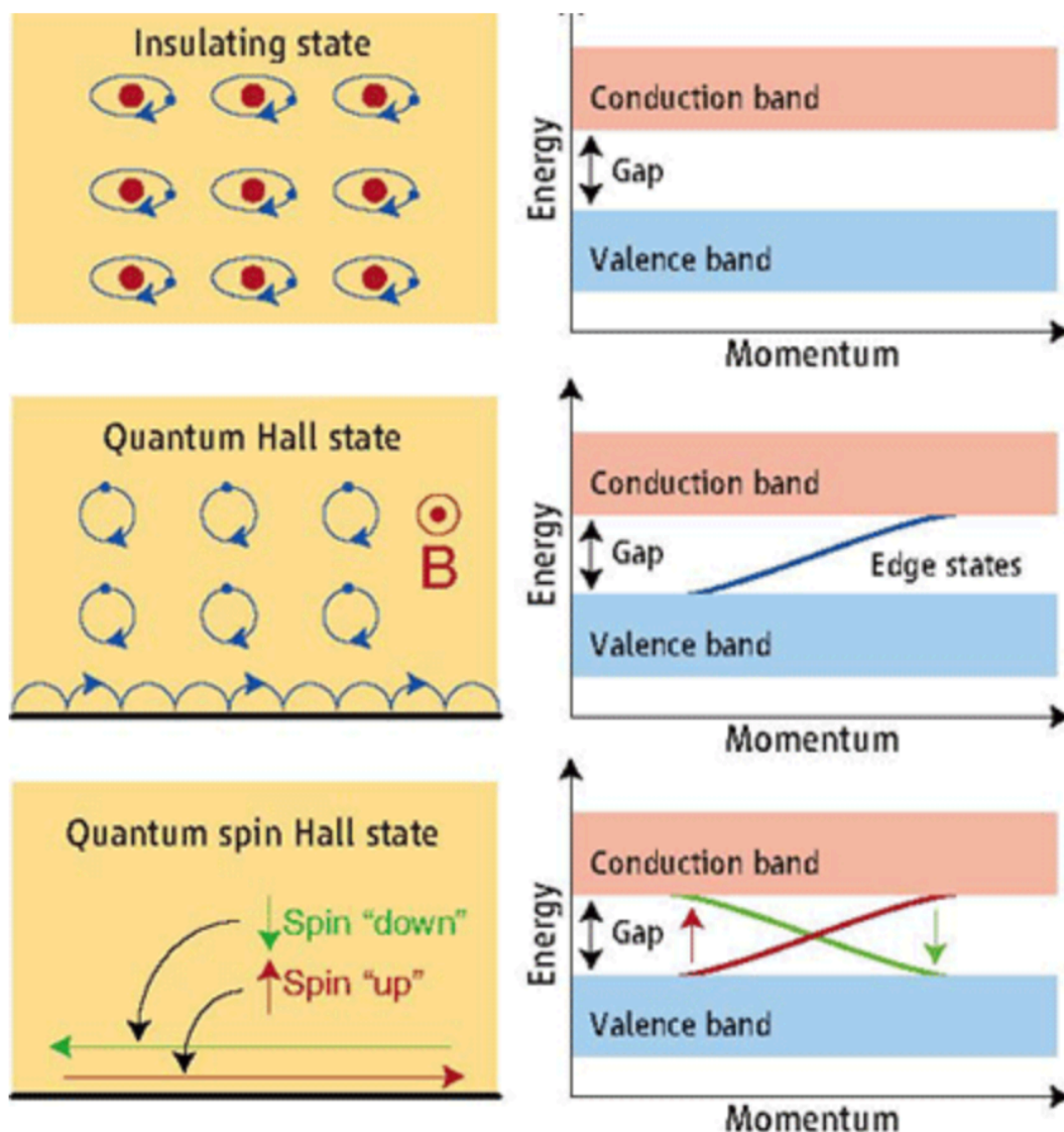


图 1.2 三种拓扑不等价的绝缘态。(a) 为普通绝缘体态。(b) 为整数量子霍尔效应。(c) 为量子自旋霍尔效应态。图片取自 (Kane 和 Mele, 2006)。

Figure 1.2 Three different topological insulator states. (a) is a topologically trivial insulator, (b) is integer quantum Hall effect, (c) is quantum spin Hall effect.

后来物理学家们在不加外磁场的有时间反演对称性的系统中，发现了量子自旋霍尔效应（如图 1.2 (c)），对应于“ten-fold way”周期表中 AII 类的拓扑分类。与整数量子霍尔效应相同的是，量子自旋霍尔效应的样品内部也是绝缘的，但是边缘有两条自旋分辨的表面态，分别沿着相反的方向运动。2005 年在 Kane 和 Mele 对二维石墨烯体系研究后 (Kane 和 Mele, 2006)，量子自旋霍尔效应引

起了物理学家们极大的兴趣。石墨烯中考虑自旋轨道耦合时，体能带会有一个 $1 \times 10^{-6} \text{eV}$ 的能隙。当费米面处于这个能隙中时，石墨烯的霍尔电导是量子化的。由于时间反演对称性的存在，样品边界上的导电态是自旋分辨的，即自旋相反导电态的电子运动方向也是相反的。但是由于石墨烯中自旋轨道耦合效应过小，导致实验室很难分辨出体系的能隙，从而观察到量子自旋霍尔效应。因此科学家们把寻找有量子自旋霍尔效应性质材料的注意力都集中在强自旋轨道耦合材料中，直至 2006 年 Bernevig 等人理论预言 $\text{CdTe} - \text{HgTe} - \text{CdTe}$ 量子阱中因能带反转而导致量子自旋霍尔效应 (Bernevig 等, 2006)，后被德国小组于 2007 年验证 (König 等, 2007)。

反常霍尔效应首先是在铁、钴、镍等磁性材料中发现的，Edwin Hall 在 1881 年发现这些材料在没有外加强磁场（有弱外场甚至无外场）的时候也可以观测到霍尔效应。由于上述材料都有长程有序的磁序（铁磁序），因此不必外加磁场也可以观测到霍尔效应，被称为反常霍尔效应。

在 2000 左右，随着自旋电子学的兴起，人们对稀磁半导体的探索推动了对反常霍尔效应机制的认知。物理学家们发现，反常霍尔效应的出现是与材料中自旋轨道耦合及 Berry phase（贝利相位）有关的。在破坏时间反演对称性的体系中，如果考虑自旋轨道耦合，那么动量空间会有非零的 Berry phase 出现：

$$\theta = \oint \mathbf{A}_m \cdot d\mathbf{k} \quad (1.4)$$

$$\mathbf{A}_m = i \langle u_m | \nabla_{\mathbf{k}} | u_m \rangle \quad (1.5)$$

其中 θ 是 Berry phase， $\mathbf{A}_m$ 是 Berry connection（贝利联络）， $|u_m\rangle$ 是电子波函数。通过 Stocks 定理可以定义 Berry curvature（贝利通量） $\mathbf{F}_m = \nabla \times \mathbf{A}_m$ ，从而得到第一布里渊区中陈数的定义：

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int \mathbf{F}_m \cdot d^2\mathbf{k} \quad (1.6)$$

其中 m 是能带指标。通过对陈数和表面态的计算，人们发现量子化电导主要和陈数相关，陈数的数值对应着边界态的个数。因此非零的陈数是材料有量子反常霍尔效应的内禀机制。量子反常霍尔效应由于不用加外场且边缘有无耗散的导电态而受到物理学家们的广泛研究。2010 年物理所方忠组从第一性原理计算上预言磁性掺杂的拓扑绝缘体材料中实验反常霍尔效应，后被薛其坤等人在实验中验证，如图 1.3 (Yu 等, 2010; Chang 等, 2013)。

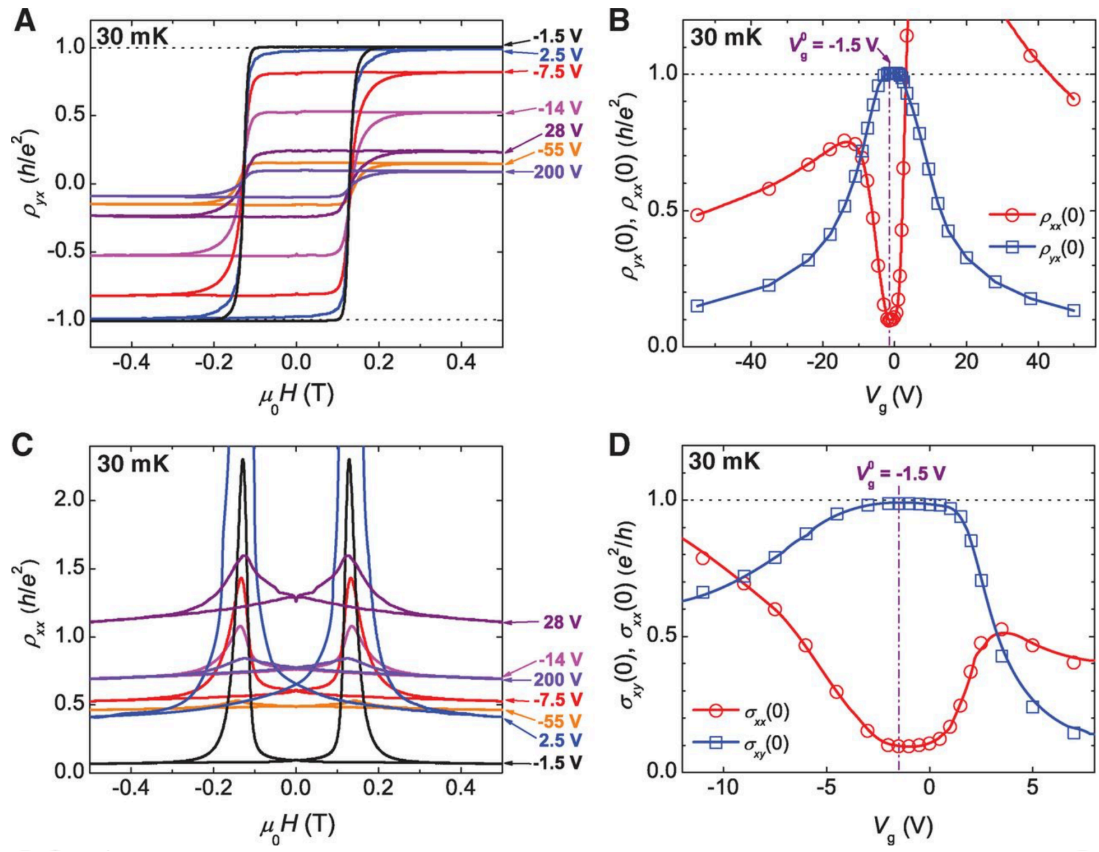


图 1.3 量子反常霍尔效应的实验验证。图片取自 (Chang 等, 2013)

Figure 1.3 Experimental results for quantum anomalous Hall effect.

前面几段讨论的三种拓扑态，整数量子霍尔效应、量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应从能带上来看体态都是绝缘的，表现出绝缘体的性质。但是都在体系的边界存在无耗散的导电态，表现出金属的性质。物理学家们把具有上述性质的系统统称为拓扑绝缘体 (topological insulator)，例如 2009 年理论预言的 Bi_2Se_3 家族是三维的强拓扑绝缘体 (Zhang 等, 2009)，后被角分辨光电子能谱 (ARPES) 和扫描隧道显微镜 (STM) 实验验证 (Hsieh 等, 2008)，如图 1.4。

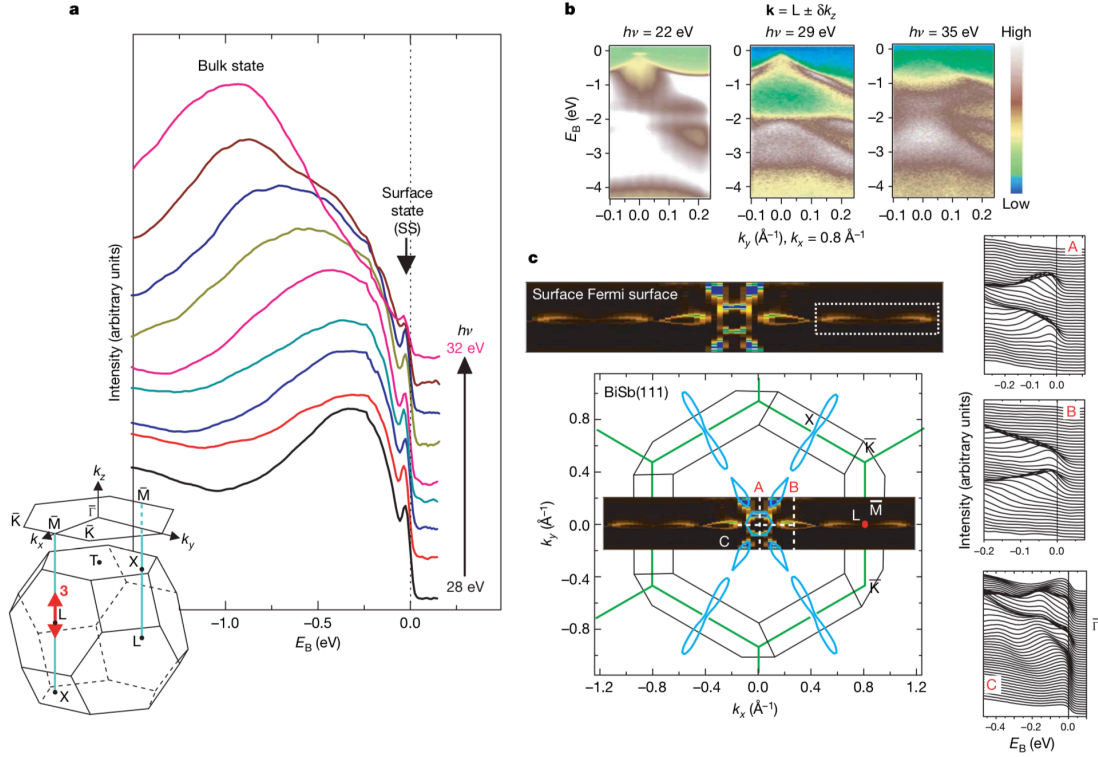


图 1.4 实验上观测到 Bi_2Se_3 中的狄拉克表面态。(a) 实验测得 Bi_2Se_3 中给的表面态和体态数据，(b) ARPES 测得 Bi_2Se_3 表面狄拉克点，(c) ARPES 测得 Bi_2Se_3 表面态费米面。图片摘自 (Hsieh 等, 2008)。

Figure 1.4 Surface Dirac cone in Bi_2Se_3 . (a) is the experimental data for bulk states and surface states in Bi_2Se_3 . (b) is the surface Dirac cone detected by APPES. (c) is the Fermi surface for the surface Dirac cone detected by APPES.

1.1.3 拓扑晶体绝缘体系统

“ten-fold way”周期表中丰富的拓扑分类并没有让科学家们对拓扑物理的探索止步不前。由于拓扑周期表中对系统的对称性只考虑了时间反演对称性、粒子-空穴对称性和手征对称性，而凝聚态中一个重要的问题就是研究拥有不同对称性的固体材料中的物理性质。因此考虑晶体对称性和时间反演对称性系统中的拓扑分类便成为一个自然而然需要解决的问题。

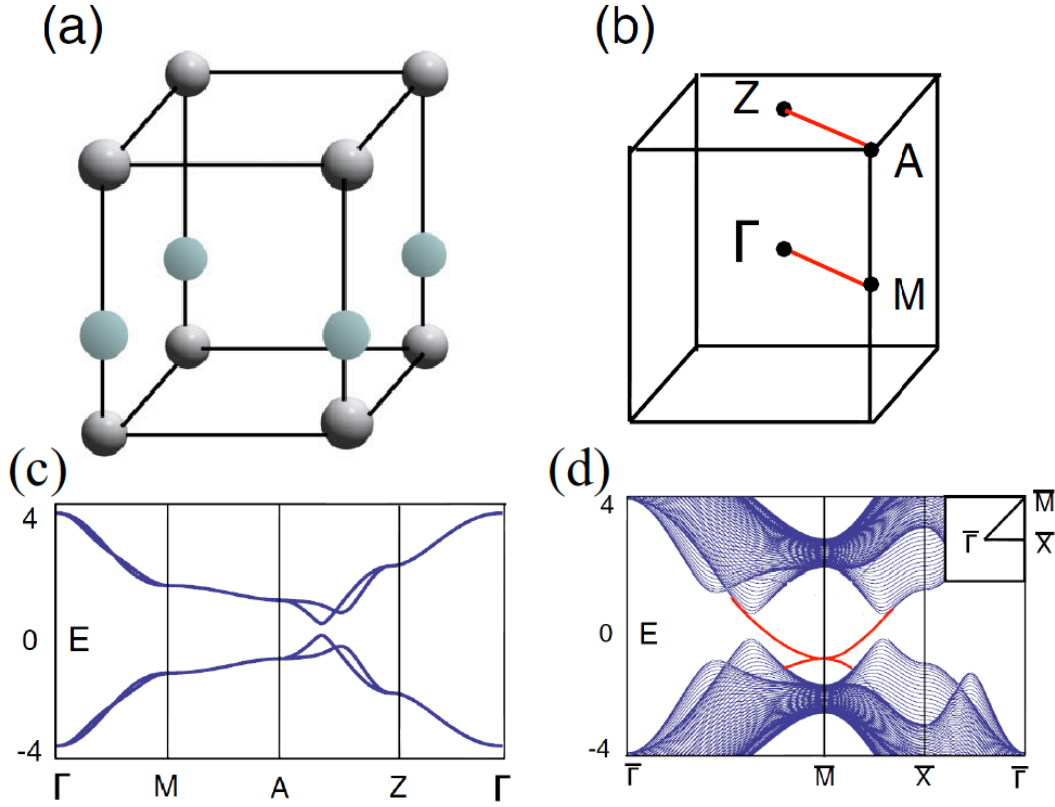


图 1.5 拓扑晶体绝缘体模型。(a) 原胞中含有两个原子的四方晶体，(b) 四方晶体的布里渊区，(c) 四方晶体的紧束缚模型能带图，(d) (001) 表面的表面态。图片取自文献 (Fu, 2011)。

Figure 1.5 Tight-binding model for topological crystalline insulator. (a) is the lattice model, (b) is the Brillouin zone for the Tetragonal lattice, (c) is the bulk band dispersion, (d) is the surface states along (001) direction.

晶体中对称性分类在上个世纪已经完成，这其中包括七大晶系、32 种点群和 230 种空间群。晶体中原子位置的不同会让晶体拥有丰富的对称操作。2011 年傅亮提出在晶体中可以用点群加时间反演来对其进行拓扑分类 (Fu, 2011)。如图 1.5 中是一个简单的四方晶系，原胞中只有 A 、 B 两个不等价的原子，因此该晶体只有 C_4 旋转对称性。考虑 A 、 B 原子上各有两个 p_x 、 p_y 轨道，则不考虑自旋轨道耦合的体系紧束缚模型哈密顿量可以写为：

$$H = \sum_n H_n^A + H_n^B + H_n^{AB} \quad (1.7)$$

$$H_n^a = \sum_{i,j} t^a(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \sum_{\alpha,\beta} c_{a\alpha}^\dagger(\mathbf{r}_i, n) e_{\alpha}^{ij} e_{\beta}^{ij} c_{a\beta}(\mathbf{r}_j, n) \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} H_n^{AB} &= \sum_{i,j} t'(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \left[\sum_{\alpha} c_{A\alpha}^\dagger(\mathbf{r}_i, n) c_{B\alpha}(\mathbf{r}_j, n) + H.c. \right] \\ &= t'_z \sum_i \sum_{\alpha} c_{A\alpha}^\dagger(\mathbf{r}_i, n) c_{B\alpha}(\mathbf{r}_i, n+1) + H.c. \end{aligned} \quad (1.9)$$

将哈密顿量傅里叶变换后，可以得到倒空间的能带图。如图 1.5，可以观察到布里渊区所有 C_4 不变的 k 点能带都是二重简并的，例如 $\Gamma(0,0,0)$ ， $M(\pi,\pi,0)$ ， $A(\pi,\pi,\pi)$ ， $Z(0,0,\pi)$ 。因为此时体系没有考虑自旋轨道耦合，因此时间反演算符满足 $\mathcal{T}^2 = 1$ 。但是时间反演对称性加上 C_4 旋转对称性有 $(\mathcal{T}C_4)^2 = -1$ ，这个新的算符类似于自旋轨道耦合的系统中的时间反演算符，会在布里渊区有类似 Kramer 定理保护的“Kramer pair”简并。图 1.5 中所示为该模型在 (001) 表面的表面态计算，我们可以看到在 $\bar{M}$ 点有个呈二次型色散的表面态，受时间反演对称性和 C_4 旋转对称性联合保护。对于拓扑晶体绝缘体此类新型的拓扑态，我们下文将会介绍刻画其拓扑性质的拓扑不变量。

自从拓扑晶体绝缘体概念和模型被提出后，傅亮等人很快找到了有对应拓扑性质的材料 $SnTe$ (Hsieh 等, 2012)。如图 1.6 是具有岩盐结构的 $SnTe$ ，能带计算结果显示它在布里渊区的 L 点有反带结构。 $SnTe$ 除了有 C_4 加 $\mathcal{T}$ 保护的拓扑态，还有镜面对称性加 $\mathcal{T}$ 保护的新的拓扑态，两种拓扑态都对应拓扑晶体绝缘体态。在下面的小节中我会详细的对这些拓扑晶体绝缘体态进行介绍和分析。在傅亮等人的预言之后，Tanaka 等人很快便在实验上观测到了该体系拓扑晶体绝缘体对应的全新的表面态，从而验证了理论预测的正确性。

除了上文提到的 C_4 旋转对称性、镜面对称性联合时间反演对称性可以保护拓扑晶体绝缘体态之外，其他的空间群操作也可以联合时间反演对称性来产生新的拓扑晶体绝缘体态。例如我们最熟知的弱拓扑绝缘体 (weak topological

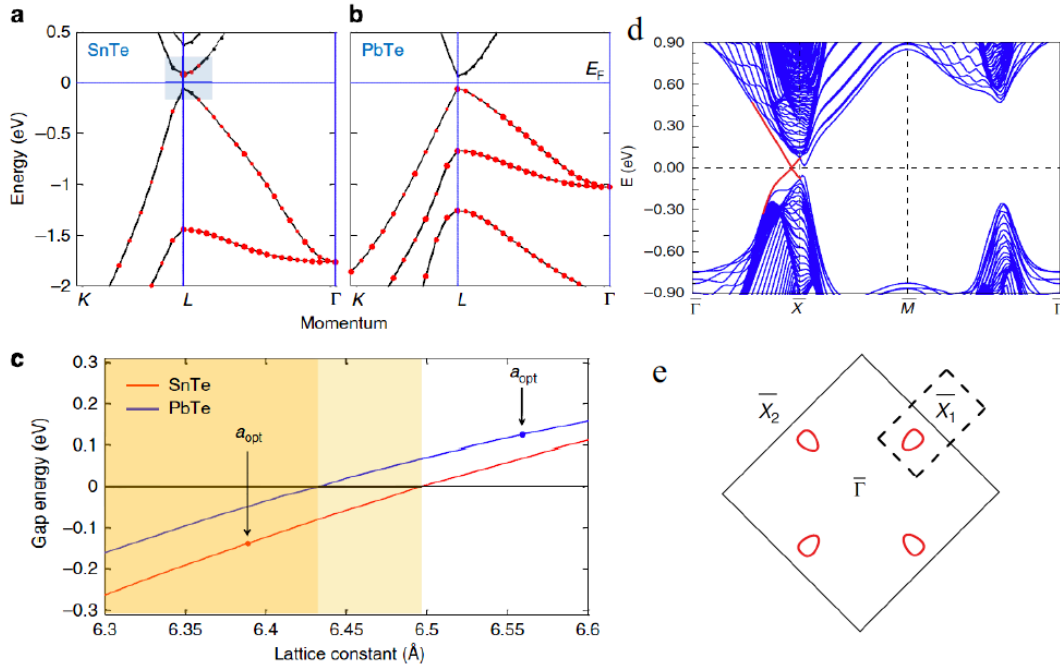


图 1.6 拓扑晶体绝缘体 SnTe 。(a-b) 分别为 SnTe 和 PbTe 的体能带图, (c) 为 SnTe 和 PbTe 体系能隙大小随着晶格常数的变化, (d) 为 SnTe 在 (110) 表面的表面态, (e) 为 SnTe 在 (110) 表面的狄拉克点位置。图片取自 (Hsieh 等, 2012)。

Figure 1.6 Topological crystalline insulator SnTe . (a-b) are the bulk dispersions for SnTe and PbTe , (c) is the change of band gap with different lattice constants, (d) is the surface states for SnTe along (110) direction, (e) is the surface Dirac cone on the (110) surface.

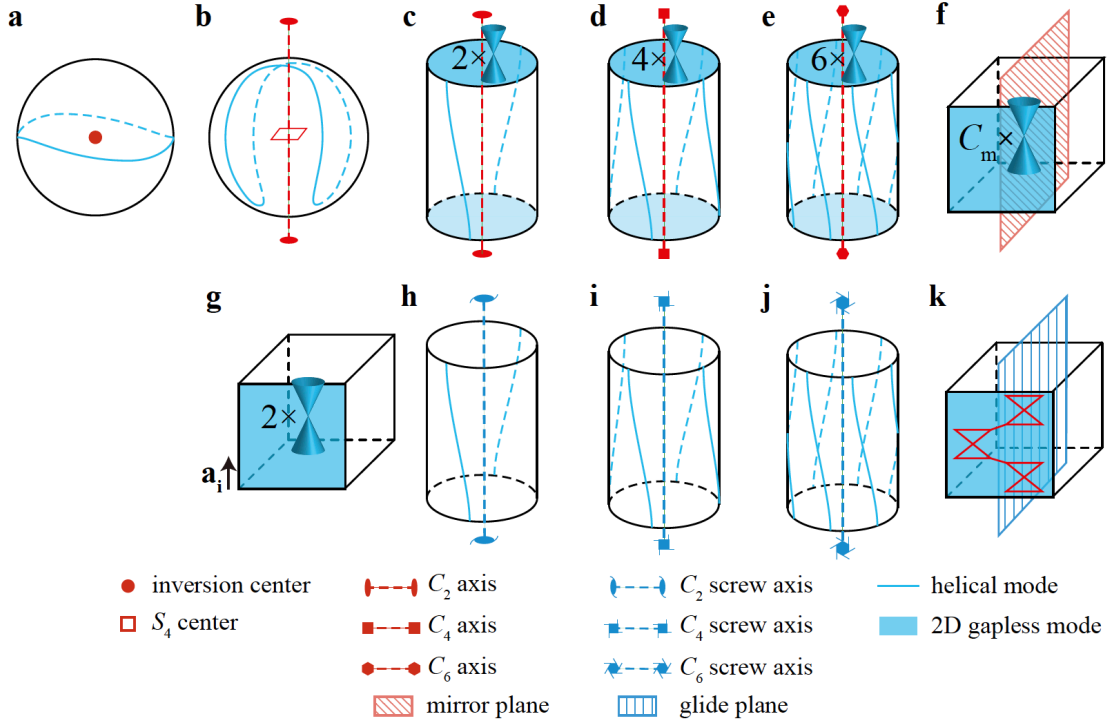


图 1.7 拓扑晶体绝缘体家族。(a-b) 分别为空间反演对称性、 S_4 对称性加时间反演对称性保护的一维表面态，(c-e) 为 C_2 、 C_4 、 C_6 旋转对称性加时间反演对称性保护的一维和二维的表面态，(f) 为镜面对称性和时间反演对称性保护的二维表面态，(g) 为晶体平移对称性加时间反演对称性保护的二维表面态，(h-j) 为 C'_2 、 C'_4 、 C'_6 螺旋旋转操作和时间反演对称性保护的一维表面态，(k) 为镜面滑移操作和时间反演对称性保护的二维表面态。图片取自 (Song 等, 2018b)。

Figure 1.7 Topological crystalline insulator families with time-reversal symmetry. (a-b) are topological crystalline insulators having one-dimension hinge states protected by inversion symmetry and S_4 symmetry respectively, (c-e) are topological crystalline insulators having both one-dimension and two-dimension surface states protected by C_2 , C_4 , and C_6 rotation symmetry. (f) is topological crystalline insulator having two-dimension surface states protected by mirror symmetry. (g) is the topological crystalline insulator having two-dimension surface states protected by translation symmetry. (h-j) are topological crystalline insulator having one-dimension hinge states protected by C'_2 , C'_4 , and C'_6 screw rotation symmetry. (k) is topological crystalline insulator having hourglass-like surface states protected by glide mirror symmetry.

insulator) 就是晶体平移对称性加时间反演对称性保护的拓扑态。其他的拓扑晶体绝缘体态如图 1.7, 包括 C_2 、 C_4 、 C_6 旋转对称性及对应的螺旋操作加 $\mathcal{T}$ 保护的拓扑态, 镜面对称性、滑移镜面对称性加 $\mathcal{T}$ 保护的拓扑态, 空间反演对称性、 S_4 对称性加 $\mathcal{T}$ 保护的拓扑态 (Song 等, 2018b)。

1.1.4 体-表对应关系

上文中提到不管是拓扑绝缘体还是拓扑晶体绝缘体, 在与呈绝缘态的真空接触时, 都具有非平庸的异于原子绝缘体的表面态。事实上 2016 年 Chiu 等人就提出了能证明上述结论的观点, 即把两个拓扑不等价的材料接触在一起, 则材料相接触的界面上会存在受拓扑保护的无耗散的导电态。如果把有费平庸拓扑态的材料和呈绝缘态的真空接触, 且接触面上保护该拓扑态的对称性没有被破坏, 那么在接触面上的拓扑表面态和体态是一一对应的 (Chiu 等, 2016)。我们下面以时间反演对称性保护的拓扑绝缘体态为例, 用体态模型来导出对应的拓扑边界态。设空间 $x > 0$ 和 $x < 0$ 的地方具有相反的质量 (假设 $x > 0$ 的区域质量为正), 那么根据前文中对最小模型的分析, 这两个区域应该具有不同的拓扑数 $\mathbb{Z}_2$ 。体系哈密顿量为:

$$H = M(x)\tau_y\sigma_z - i\partial_x\tau_0\sigma_x + k_y\tau_0\sigma_y \quad (1.10)$$

$$M(x) = \begin{cases} m, x > 0 \\ -m, x < 0 \end{cases}$$

因为此时我们想求解的对象是边界态, 所以可以设形如 $\psi(x) = \frac{1}{c}u \cdot \exp(-|\lambda x|)$ 的边界态的解。其中 u 是 4×1 的旋量。将此解带入哈密顿量方程中, 可以得到两个简并的无能隙表面态:

$$\lambda_1 = m, u_1 = \frac{1}{2}[1, -i, -i, -1]^T \quad (1.11)$$

$$\lambda_2 = m, u_2 = \frac{1}{2}[1, i, i, -1]^T \quad (1.12)$$

(1.10) 中最后一项 $k_y\tau_0\sigma_y$ 可以看作微扰项, 从而得到界面上有效的无能隙表面态的哈密顿量为:

$$H^{eff} = k_y\sigma_z \quad (1.13)$$

观察上式可以很容易看出, 当 $k_y = 0$ 时, 两个表面态的能级是简并的, 受时间反演对称性保护 (Kramer 定理), 因此任何不破坏时间反演对称性的微扰都不能破坏此简并。这个二维系统在 $x = 0$ 的交界处会存在一个无能隙的一维表面

态激发，也被称作螺旋态（helical state）。对于受时间反演对称性保护的拓扑绝缘体（TRTI）来说，其表面态和体态拓扑的性质是一一对应的，因此 TRTI 的表面态也可以从 $\mathbb{Z}_2$ 的角度来理：如果我们把两个螺旋态直和起来，则可以在 $H^{eff} = k_y \mu_0 \sigma_y$ 中加入反对易的质量项 $\tilde{m} \mu_y \sigma_z$ 来打开表面态的能隙。

对于陈拓扑绝缘体，也就是没有时间反演对称性的体系，有效哈密顿量可以写成如下简单的模式：

$$H^{eff} = k \quad (1.14)$$

这种表面态被称作手性态（chiral state）(Hatsugai, 1993)。此时即使多个符号相同的最小模型直和为 $k\mathbb{I}_N$ ，表面态也不会打开能隙。但是如果两个符号相反的最小模型直和，则会得到一个交叉点 $k\sigma_z$ ，从而被质量项 σ_x 打开能隙。陈拓扑绝缘体的表面态表现出了跟其体态相同的拓扑分类性质，即都是 $\mathbb{Z}$ 的拓扑分类。

1.2 拓扑不变量

在上一节中，我们介绍了不同空间维度、对称性的系统可以有不同的拓扑分类，并且拓扑非平庸的体系会有相对应的拓扑保护的无能隙的表面态。但是对于一个给定的材料或模型，如何快速、准确的判断其拓扑仍然是物理学家们需要解决的一个问题。在本节中，我将重点介绍解决这一问题的有效工具，即拓扑不变量。

1.2.1 电极化和 Berry 相位

拓扑物态研究过程中经常用到 Berry 相位这一概念，但是它并不是拓扑不变量。Berry 相位之所以在拓扑能带论的研究中频繁地出现，是物理学家们在研究电极化的过程中引入的 (Resta, 1992; Vanderbilt 和 King-Smith, 1993; King-Smith 和 Vanderbilt, 1993; Resta, 1994)。在经典电磁学中，电介质中正负离子实会随着电场的加入而产生相对位移，因而产生电偶极子的现象被称为 **电极化**（electric polarization）。这里的电场可以是施加的外电场，也可以是电介质内部自由电荷所产生的。长期以来，因为无限大系统中极化矢量的大小取决于对原胞的选取，因此固体中电极化的定义一直都是一个问题。例如，一维系统中有分别带正电和负电的两个离子 A 、 B 分别处于整数位置和半整数的位置。如果原胞的选取为 0 到 1，则此原胞内电极化的方向是沿着负方向的。但是如果原胞的选取为 $\frac{1}{2}$ 到 $\frac{3}{2}$ ，则此时电极化的方向又会沿着正方向。此类依赖规范选取的物理量是无法被实验观测的，但是电极化的改变量却是不依赖规范选取是可以被测量的。

为了证明上面提到的结论，我们在一维绝缘体系统中来做验证。设一维电子系统波函数为 $\psi_{nkt}(r) = e^{ikx}u_{nkt}(t)$ 。其中 t 是某时刻的外参量，例如应力、外电场等。如果外参量变换足够缓慢，则我们可以认为系统的波函数是绝热地演化的。则 t 时刻长度为 a 的原胞的电荷中心定义可以写为：

$$P_t = \frac{1}{a} \int dx \rho(x)x = \frac{1}{a} \int dx \sum_k |\psi_{nkt}(x)|^2 \quad (1.15)$$

P_t 是归一化无量纲的，但是此定义同样会面对和经典系统电极化定义一样的困难。因为 $\rho(x)$ 是周期的，所以对 x 的平均失去了意义，而有意义的是一个周期中的平均位置。为了得到这个有意义的定义，Vanderbilt 在 1997 年引入了 Wannier 函数来对一个周期中的位置平均进行定义 (Marzari 和 Vanderbilt, 1997; Marzari 等, 2012):

$$a_{nt}(x - R) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikR} \psi_{nkt}(x) \quad (1.16)$$

其中 N 是体系原胞数目。Wannier 函数是布洛赫函数的么正变换，可以理解为实空间的局域轨道，因此他们产生的密度是相同的。利用 Wannier 函数的局域性，我们可以把第 0 个原胞上的 Wannier 函数的中心当作极化量：

$$\begin{aligned} P_t &= \frac{1}{a} \int dx |a_{nt}(x - R)|^2 x \\ &= \frac{1}{aN} \sum_{nkk'} \int dx \psi_{nk't}^*(x) x \psi_{nkt}(x) \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_0^{2\pi} dk \mathcal{A}_n^t(k, t) \end{aligned} \quad (1.17)$$

其中 $\mathcal{A}_n^t(k, t) = i \langle u_{nkt} | \partial_k | u_{nkt} \rangle$ 被称作贝利联络 (Berry connection)。因为当布洛赫波函数规范变化时 $\psi_{nkt}(x) \rightarrow e^{ik} \psi_{nkt}(x)$ ， $P_t \rightarrow P_t - 1$ ，所以此时 P_t 仍然是依赖规范的。上文提到 P_t 的变化是不随规范变换的，那么我们来看一下 δt 时间内 P_t 的变化：

$$\begin{aligned} P_{t+\delta t} - P_t &= \frac{1}{2\pi} \sum_n \int dk (\mathcal{A}_n^k(k, t + \delta t) - \mathcal{A}_n^k(k, t)) \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_n \oint d\xi \cdot \mathcal{A}_n(\xi) \end{aligned} \quad (1.18)$$

$\mathcal{A}_n(\xi)$ 是二维参数空间 $\xi = (k, t)$ 的贝利联络，上式对应的环路积分路径为 $(0, t) \rightarrow (0, t + \delta t) \rightarrow (2\pi, t + \delta t) \rightarrow (2\pi, 0) \rightarrow (0, t)$ 。利用斯托克斯定理，环路积分可以转变成面积分：

$$P_{t+\delta t} - P_t = \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_t^{t+\delta t} dt \int_0^{2\pi} dk \Omega_n(\xi) \quad (1.19)$$

其中 $\Omega_n(\xi) = i[\langle \partial_t u_{n\xi} | \partial_k u_{n\xi} \rangle - \langle \partial_k u_{n\xi} | \partial_t u_{n\xi} \rangle]$ 是贝利曲率 (Berry curvature)。容易证明贝利曲率是 $U(1)$ 规范不变的, 不会随着布洛赫波函数规范的不同而发生变化。因此极化量的改变量是一个规范不变的, 是可以被实验所测量到的物理量。

1.2.2 TKNN 不变量

继 1980 年量子霍尔效应发现后, 为了科学地区分拓扑态和平庸态, Thouless、Kohmoto、Nightingale 和 Nijis 在 1982 年提出了 TKNN 拓扑不变量来判断体系的拓扑, 也就是我们熟悉的陈数 (Chern number) (Hatsugai, 1993)。陈数的取值是分立的整数, 对应霍尔电导 $\frac{e^2}{h}$ 的倍数, 这个量直接解释了量子化电导的本质是源于拓扑。对于二维拓扑绝缘体, 在匀强电场下绝热演化的过程中是保持平移对称性的。假设电场是沿着 $+x$ 方向, 则经过一个周期 $\frac{h}{eE_x}$ 后所有的波矢都会沿着 $-x$ 方向平移一个布里渊区又回到自己。此时若研究电子从 $k_x = 0$ 到 $k_x = -2\pi$ 时, 实空间 y 方向的电荷中心是如何运动的, 可以写出 y 方向电极化变化量:

$$P_{k_x=-2\pi} - P_{k_x=0} = - \sum_{n \in occu} \frac{1}{2\pi} \int_{BZ} d^2\mathbf{k} \Omega_n(\mathbf{k}) \quad (1.20)$$

每经过一个时间周期, 电子变会在 y 方向上改变距离 $P_{k_x=-2\pi} - P_{k_x=0}$ 。因此可以计算 y 方向上的电流大小:

$$J_y = -\frac{e^2 E_x}{h} (P_{k_x=-2\pi} - P_{k_x=0}) \quad (1.21)$$

霍尔电导为:

$$\sigma_H = \frac{e^2}{h} (P_{k_x=0} - P_{k_x=-2\pi}) \quad (1.22)$$

因为 $P_{k_x=0} = P_{k_x=-2\pi} \bmod 1$, 所以 $P_{k_x=0} - P_{k_x=-2\pi}$ 是整数。这也就证明了二维绝缘体系统的霍尔电导是 $\frac{e^2}{h}$ 的整数倍, 且这个整数是拓扑 TKNN 不变量。

1.2.3 时间反演保护的 $\mathbb{Z}_2$ 不变量

在有时间反演对称性保护的体系, 因为电场在时间反演算符下不变, 但是电流方向要反号。因此从霍尔电流表达式 $j_y = \sigma_{yx} E_x$ 可以看出, 此时霍尔电导是严格等于 0 的。因此此时体系的拓扑性质不再能用 TKNN 拓扑不变量来判断, 需要发展新的拓扑不变量来表征有时间反演对称性系统的拓扑性质。2005 年 Kane 和 Mele 最早提出了用波函数 sewing matrix 的 Pfaffian 方法来定义有时间反演对称性系统的拓扑不变量 $\mathbb{Z}_2$ (Kane 和 Mele, 2005), 后 Fu 和 Kane 又提出一种基于时间反演极化的定义 (Fu 和 Kane, 2006)。

设时间反演算符 $\mathcal{T}$ 对应的在布洛赫函数下的表示矩阵 (sewing matrix) 有以下形式:

$$\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle u_{\alpha,-\mathbf{k}} | \mathcal{T} | u_{\beta,\mathbf{k}} \rangle \quad (1.23)$$

其中 α, β 是能带指标。sewing matrix 顾名思义, 联系着 $|u_{\alpha,-\mathbf{k}}\rangle$ 和 $|u_{\beta,\mathbf{k}}\rangle$ 两个波函数, 且满足 $\omega_{\beta\alpha}(\mathbf{k}) = -\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 。这也意味着在时间反演不变点 (time-reversal invariant momentum, TRIM), sewing matrix 的时间反演算符的表示矩阵是么正矩阵。然而对于一个么正矩阵, 我们在数学上可以定义 Pfaffian (Pf):

$$\delta_\alpha = \frac{Pf[\omega(\Gamma_\alpha)]}{\sqrt{Det[\omega(\Gamma_\alpha)]}} \quad (1.24)$$

Pfaffian 的平方是其原来矩阵的行列式, 因此有 $\delta_\alpha = \pm 1$ 。最终有时间反演对称性体系的拓扑数 $\mathbb{Z}_2$ 就可以定义为:

$$(-1)^\nu = \prod_{\alpha=1}^4 \delta_\alpha \quad (1.25)$$

$$\mathbb{Z}_2 = \nu \bmod 2 \quad (1.26)$$

按照上述定义, 我们可以把这个拓扑不变量推广到三维系统。对于三维系统, 我们需要用到四个独立的 $\mathbb{Z}_2$ 数, 记为 $(\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3)$ 。第一个变量为强拓扑指标, 后三个为弱拓扑指标, 由 $k_i = 0/\pi, i = 1, 2, 3$ 平面内时间反演不变点的波函数来计算。虽然 (1.25) 形式简洁, 但是真实的计算过程却不然。Fu 和 Kane 指出, 当体系还同时具有中心反演对称性时, $\mathbb{Z}_2$ 的计算会大大简化, 即只需要时间反演不变点上占据态波函数的宇称值 (parity) 便可判断体系的拓扑。

1.2.4 拓扑晶体绝缘体不变量

上文中我们提到了 SnTe 中存在 C_4 (Fu, 2011)、mirror 对称性加时间反演对称性保护的拓扑晶体绝缘体态 (TCI) (Hsieh 等, 2012)。这个 TCI 态是布里渊区中 L 点的反带造成的。但是对于 #225 空间群来说, 布里渊区中有四个等价的 L 点。如果此时还用上节中提到的 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑不变量公式来判断体系的拓扑的话, 会得到一个平庸的绝缘体。因此我们需要寻找新的拓扑不变量来描述 SnTe 中 TCI 的拓扑。

我们先考虑简单的情况, 假设有一个与镜面 M 重合的二维系统有时间反演对称性, 则此时可以对系统定义镜面陈数。如果考虑自旋轨道耦合, 则有镜面算符满足关系 $M^2 = -1$, 镜面算符对应的本征值为 $\pm i$ 。由于整个二维系统都有镜面对称性, 因此有对易关系: $[H(\mathbf{k}), M] = 0$ 。利用这个对易关系, 我们可以把系

统哈密顿量按照镜面算符本征值 $\pm i$ 写成块对角的形式，然后分别计算 $\pm i$ 对应子系统中的陈数 $C^{(\pm i)}$ 。它们的差便是系统的镜面陈数：

$$C_m = \frac{C^{(i)} - C^{(-i)}}{2} \quad (1.27)$$

对于有时间反演对称性的系统，虽然 $\mathbb{Z}_2 = 0$ ，但是 C_M 的值却可以是非零的。对于 $C_M \neq 0$ 的系统，我们称之为镜面拓扑晶体绝缘体（mirror TCI）。时间反演加镜面保护的 TCI 最小哈密顿量形式与二维陈拓扑绝缘体的形式相同，镜面算符定义可以写为 $M = i\tau_y$ 。同样与陈拓扑绝缘体类似，当任意多个质量同号的哈密顿量直和时，我们无法加入让无能隙的表面态打开能隙的质量项。但是如果把质量符号相反的两个模型直和，则可以加入额外的质量项。这说明 mirror TCI 也是 $\mathbb{Z}$ 拓扑分类的。

如果推广到三维系统，因为布里渊区中至少有一个 $\mathbf{k}$ 平面是有镜面对称性的，因此我们可以类比二维系统在此平面上进行镜面陈数的定义。设有三维系统 $M_z = i\tau_y$ ， $\mathcal{T} = i\sigma_y K$ ，则 mirror TCI 最小模型为：

$$H(\mathbf{k}) = m\tau_y\sigma_z + k_x\tau_0\sigma_x + k_y\tau_0\sigma_y + k_z\tau_x\sigma_z \quad (1.28)$$

对应实空间 yz 表面的有效哈密顿量为：

$$H^{eff} = k_y\sigma_z + k_z\sigma_x \quad (1.29)$$

可以看出，此时三维 mirror TCI 对应的表面态不再是一维螺旋态，而是二维的 Dirac 锥。

SnTe 是首个被理论预言的 mirror TCI，后来很快被验证 (Hsieh 等, 2012)。其他种类的 TCI 还有弱拓扑绝缘体：*ZrSiO* 家族 (Xu 等, 2015a)；hourglass TCI：*KHgSb* (Wang 等, 2016)； C_2 旋转保护的 TCI：*Bi₄I₄* 和 *Bi₄Br₄* (Liu 等, 2016)。

1.3 无能隙系统的拓扑分类

按照电子结构的不同，可以将固体分为绝缘体体系和金属体系。拓扑的概念不仅可以应用在绝缘体系统中，也可以应用到金属系统，后者我们称之为拓扑半金属。拓扑半金属区别于普通金属的地方在于体态中有拓扑保护的能带交叉点，通常这些能带交叉点都在费米面附近，且在体系界面有无能耗的导电态。由于此类材料的费米面都非常小甚至收缩为零，因此我们称之为拓扑半金属 (topological semimetal)，其显著的物理特征是高电子迁移率以及新奇的磁响应。和拓扑（晶

体) 绝缘体类似, 拓扑半金属也可以进行拓扑分类。但是区别是, 拓扑(晶体) 绝缘体的拓扑不变量是用占据态波函数在闭合的布里渊区进行定义, 拓扑半金属的拓扑不变量是用包裹着能带交叉点的闭合流形上的波函数定义的。在此小节中, 我将对广为人知的几类拓扑半金属进行简要介绍。

1.3.1 外尔半金属

外尔费米子是三维空间中无质量的一种费米子, 其哈密顿量为 $H = v_F \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 。 v_F 是费米速度, 其符号反映了外尔费米子的手性。外尔半金属 (Weyl semimetal) (Wan 等, 2011) 是低能激发谱中包含外尔费米子的系统, 它具有显著的物理特征是拥有负磁阻效应。外尔费米子的手性还可以用拓扑不变量来判断, 即在外尔点附近取一个封闭曲面 (通常为费米面), 在这一封闭曲面上可以定义陈数:

$$C = \frac{1}{2\pi} \oint_{FS} d^2\mathbf{k} \cdot \Omega(\mathbf{k}) \quad (1.30)$$

外尔点附近贝利曲率的分布呈磁单极子的模样 ($\Omega(\mathbf{k}) \sim \frac{\mathbf{k}}{k^3}$), 陈数为 ± 1 且符号与手性一致。在上式定义下, 我们可以发现所有的外尔点都是带陈数的, 因此它们都是受拓扑保护的。除非两个手性相反的外尔点相遇, 否则我们无法通过外加扰动来消灭外尔点。虽然外尔点的出现不需要任何对称性, 但是当体系具有额外的晶体对称性时, 就会出现双外尔点 (double-Weyl points) (Zhang 等, 2018) 或陈数更高的外尔点。例如当体系有 C_4 对称性时, 双外尔点的有效模型可以写成:

$$H = k_z \sigma_z + (k_x - k_y)^2 \sigma_x + k_x k_y \sigma_y \quad (1.31)$$

此时外尔点的陈数是 ± 2 。无论是一般的外尔点还是双外尔点, 对应的外尔半金属都有着非常丰富的可观测现象。例如在表面上有不连续的费米面, 被称作费米弧 (Fermi arc)。在 2015 年, 物理所团队成功理论预言且 ARPES 实验证实了 *TaAs* 家族中外尔费米子的存在 (Weng 等, 2015; Lv 等, 2015), 如图 1.8 和 1.9, 这一结果几乎在同一时间也被普林斯顿团队证实 (Xu 等, 2015b)。外尔半金属的发现不仅为拓扑物理学的研究提供了新的方向, 还为解释材料中负磁阻、弱反局域化等现象提供了新的思路。

1.3.2 狄拉克半金属

与外尔半金属类似, 狄拉克半金属的导带和价带在三维布里渊区只有一些孤立的交叉点, 且能带在这些交叉点附近呈现线性色散。但是与外尔半金属不同的是, 固体中的狄拉克费米子是需要晶体对称性保护的。在二维情况下, 有

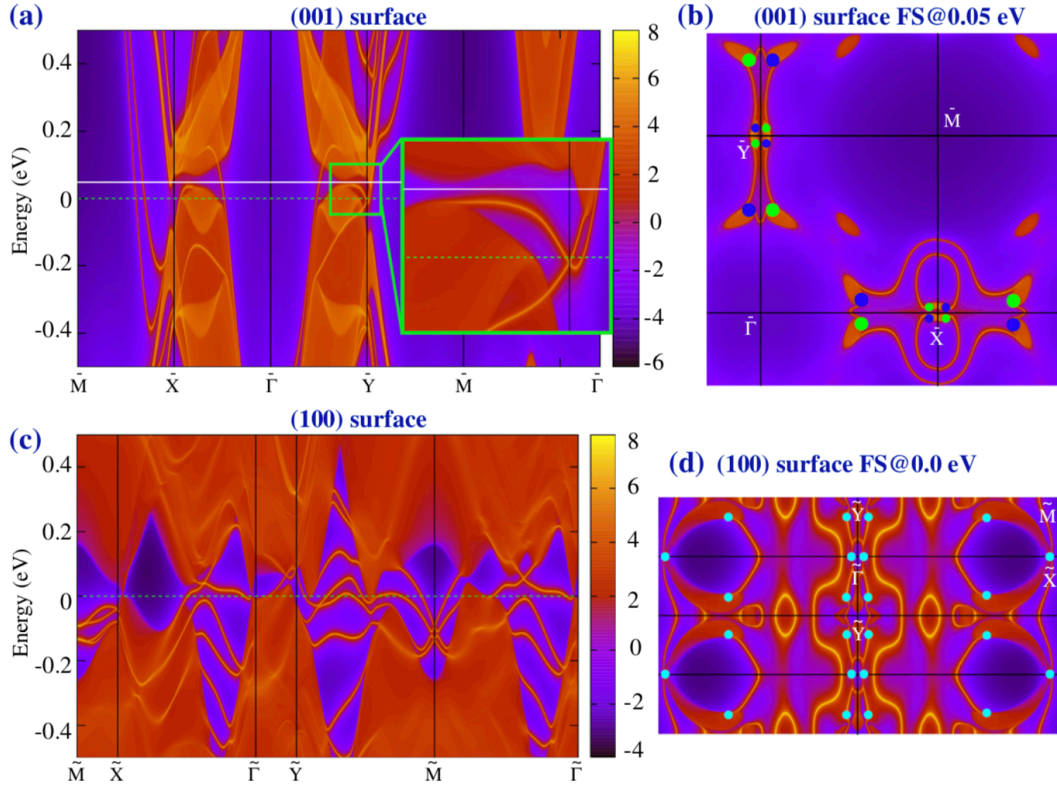


图 1.8 理论预言 *TaAs* 为 Weyl 半金属。(a) 为 *TaAs* 沿着 (001) 表面的表面态，(b) 为 *TaAs* 在 (001) 方向 0.05eV 处的费米面，(c) 为 *TaAs* 在 (100) 方向的表面态，(d) 为 *TaAs* 在 (100) 方向 0.0eV 处的费米面。图片取自 (Weng 等, 2015)。

Figure 1.8 Theoretical prediction for Weyl semimetal *TaAs*. (a) is the surface states along (001) direction. (b) is the Fermi surface at 0.05eV along (001) direction. (c) is the surface states along (100) direction. (d) is the Fermi surface at 0.0eV along (100) direction.

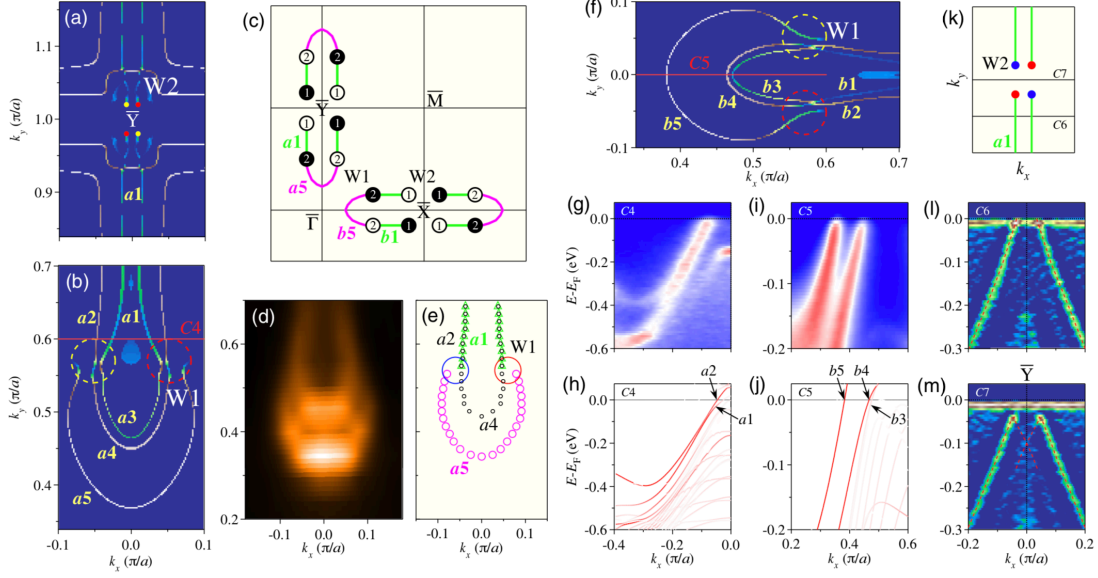


图 1.9 实验验证 $TaAs$ 为 Weyl 半金属。(a-f) 为 $TaAs$ 在 (001) 方向的费米面，我们可以很清楚的看到费米弧从手性为正的外尔点出来连接到手性为负的外尔点，(g-m) 为实验探测 $TaAs$ 的表面态。图片取自 (Lv 等, 2015)。

Figure 1.9 Experimental data for Weyl semimetal $TaAs$. (a-f) are the Fermi surface along (001) direction. (g-m) are the surface states for $TaAs$.

SU(2) 对称性的石墨烯体系就是狄拉克半金属。石墨烯中的每个交叉点都在费米能附近，可以用有效哈密顿量 $H = v(k_x\sigma_x + k_y\sigma_y)$ 来描述。但是狄拉克点不像外尔点一样稳定，可以通过加入 σ_z 的微扰来使交叉点打开能隙。例如石墨烯中如果考虑了自旋轨道耦合会变会打开能隙。三维情况时，狄拉克点的有效哈密顿量为：

$$H(\mathbf{k}) = \begin{Bmatrix} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & -\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{Bmatrix} \quad (1.32)$$

每个狄拉克点都是由正负相反的两个外尔点组成的，这一般需要时间反演对称性和空间反演对称性的保护。时间反演使得 $E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(-k)$ ，空间反演使得 $E_{\uparrow}(k) = E_{\uparrow}(-k)$ ，所以晶体中的能带处处二重简并。但是若想得到四重简并的狄拉克点，还需要一些额外的（螺旋）旋转对称性。2014 年 Yang 和 Nagaosa 等人证明，当旋转操作和空间反演对易时，可以是 3 度、4 度或者 6 度（螺旋）旋转操作；但当旋转操作和空间反演反对易时，可以是 2 度、3 度、4 度或者 6 度旋转操作。前者中的狄拉克点是由反带造成的，例如著名的狄拉克半金属 Na_3Bi (Wang 等, 2012; Liu 等, 2014) 和 Cd_3As_2 (Wang 等, 2013)。后者空间反演和旋转操作的反对易来自于非简单空间群（nonsymmorphic space group）在布里渊区边界上的投

影表示，因此布里渊区中只有某个 TRIM 点上会存在狄拉克点，例如 BiO_2 。

由于狄拉克点需要对称性的保护，因此当我们破坏系统的某些对称性时，狄拉克点会跟着消失。例如 Na_3Bi 中狄拉克点的有效模型为四带模型：

$$H(k) = \begin{pmatrix} M(k) & Ak_+ & 0 & Bk_z k_-^2 \\ Ak_- & -M(k) & Bk_z k_-^2 & 0 \\ 0 & Bk_z k_+^2 & M(k) & -Ak_- \\ Bk_z k_+^2 & 0 & -Ak_+ & -M(k) \end{pmatrix} \quad (1.33)$$

$k_+ = k_x + ik_y$, $k_- = k_x - ik_y$, $M(k) = M_0 - M_1 k_z^2 - M_2(k_x^2 + k_y^2)$ 。当 $M_0 M_1 < 0$ 时， Na_3Bi 在布里渊区中 $k_x = 0$ 、 $k_y = 0$ 且 $k_z = \pm\sqrt{(M_0/M_1)}$ 处存在两个狄拉克点。此模型的拓扑不变量可以在 $k_z = 0$ 这一闭合的曲面上定义，对应 TRTI 的 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑不变量。因此当 Na_3Bi 是狄拉克半金属时，其布里渊区中 $k_z = 0$ 平面是一个二维的拓扑绝缘体，如图 1.10。当破坏系统 C_3 旋转操作时，组成狄拉克点的两个外尔点之间会出现质量相，打开能隙后的狄拉克半金属会发生拓扑相变变为拓扑绝缘体。当 $\mathcal{TP}$ 破坏时，组成狄拉克点的两个外尔点会劈裂开来，狄拉克半金属也会发生拓扑相变形成外尔半金属。因此狄拉克半金属可以通过调节对称性来得到其他不同的拓扑态，是理想的调节拓扑相变的拓扑半金属材料。

1.3.3 节线半金属

节线半金属根据导带和价带在布里渊区形成交叉点的形状不同，又分为 nodal line semimetal 和 nodal ring semimetal。这种线形的能带交叉与外尔半金属、狄拉克半金属的点状交叉不同，在三维布里渊区中的有效模型可以写为：

$$H(k) = d_0(k)\sigma_0 + d_1(k)\sigma_x + d_2(k)\sigma_y + d_3(k)\sigma_z \quad (1.34)$$

当 $d_0 = d_1 = d_2 = d_3 = 0$ 时可以求解无能隙的交叉点。此三维空间有三个自由度，对应的约束方程也有三个，所以只能得到一个确切的解。然而系统还具有时间反演对称性与空间反演对称性，因此 $d_i, i = 0, 1, 2, 3$ 中的某个已经被限制为 0，约束条件也相应的减少到两个。最后两个方程三个自由度，我们可以得到一组一维的解，这组解对应节线半金属的能带交叉点。

2015 年 Kim 和 Yu 前后讨论了在有 $\text{SU}(2)$ 对称性、时间反演对称性 ($\mathcal{T}$) 和空间反演对称性 ($\mathcal{P}$) 体系中的 nodal line semimetal，并分别预言了 Cu_3N (Kim 等, 2015) 和 Cu_3PdN (Yu 等, 2015) 为节线半金属材料，如图 1.11。Kim 在此基础上还证明了有 $\mathcal{PT}$ 对称性的体系中，nodal line 的拓扑不变量是 $\mathbb{Z}_2$ 的 Berry phase，

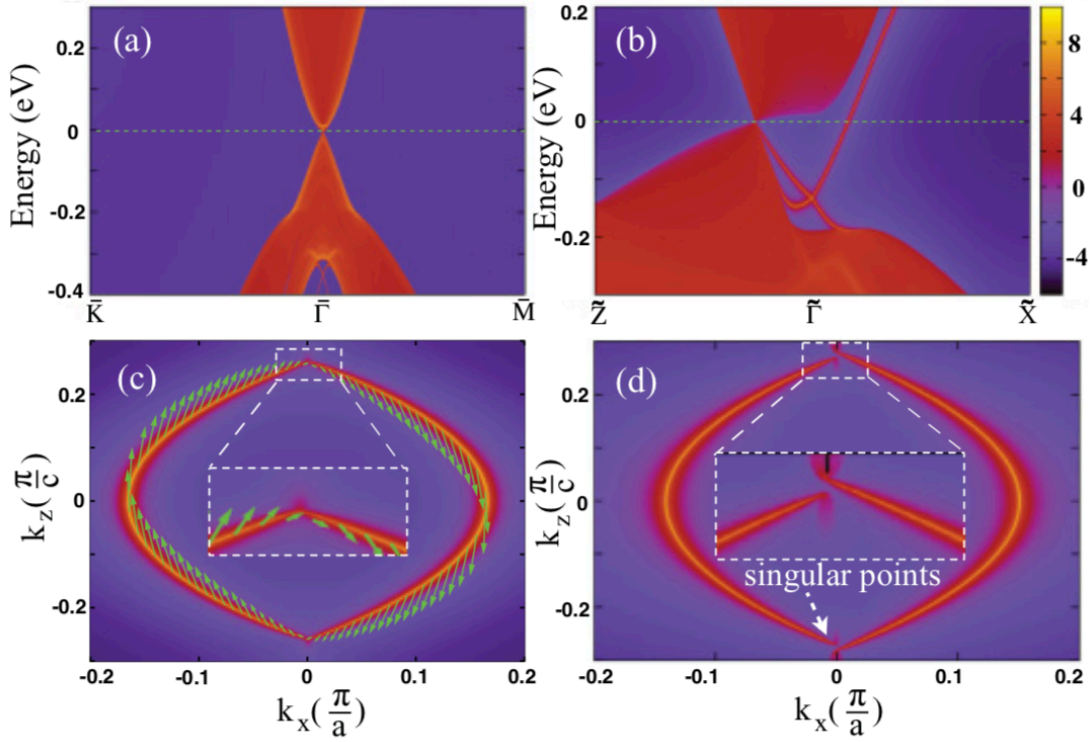


图 1.10 狄拉克半金属 Na_3Bi 中的表面态。(a-b) 分别为 Na_3Bi 在 (001) 和 (010) 表面的投影态密度，我们可以清楚的看到狄拉克点对应的表面态在表面布里渊区中点有能带交叉 (Kramer 简并)，(c) 为 Na_3Bi 在 (010) 表面的费米面和自旋分布，(d) 为加入自旋劈裂场后导致的狄拉克点的劈裂。图片取自 (Wang 等, 2012)。

Figure 1.10 Surface states for Dirac semimetal Na_3Bi . (a-b) is the density of states for Na_3Bi along (001) and (010) direction. (c) is the spin texture for Na_3Bi along (010) direction. (d) is the splitting of Dirac point after considering external field.

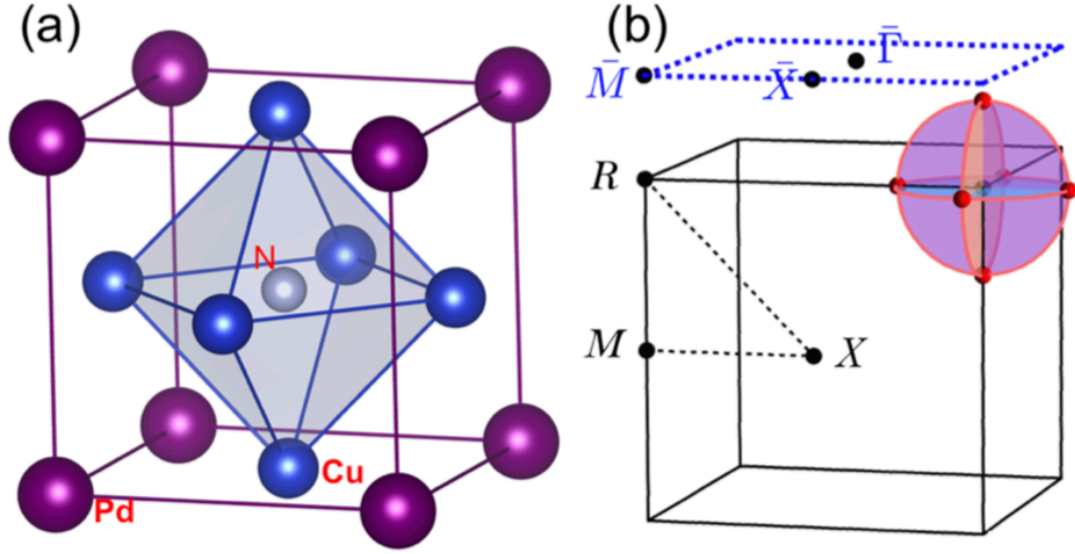


图 1.11 Cu_3PdN 中的 node-line 能带交叉分布。(a) 为 Cu_3PdN 的晶体结构, (b) 为布里渊区中 Cu_3PdN 的 node-line 能带交叉点分布。图片取自 (Yu 等, 2015)。

Figure 1.11 Nodal line semimetal for Cu_3PdN . (a) is the crystal structure for Cu_3PdN , (b) is the Brillouin zone and node-line band crossings for Cu_3PdN .

只能等于 0 或者 π 。同年 Fang 在此基础上做了进一步研究 (Fang 等, 2015), 发现有 $\mathcal{PT}$ 对称性的体系中, 存了两个 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑不变量, 分别对应波函数的一阶和二阶同伦群。其中一阶同伦群对应的 $\mathbb{Z}_2$ 就是 Kim 之前提出的对应一个 nodal line 的 Berry phase。二阶同伦群的 $\mathbb{Z}_2$ 是定义在半个布里渊区表面的另外一个不变量, 被称作拓扑荷。如果 nodal line 的拓扑荷不为 0, 则此 nodal line 是不能缩小至消失的, 除非两个拓扑荷相反的 nodal line 相遇才可消失, 如图 1.12。

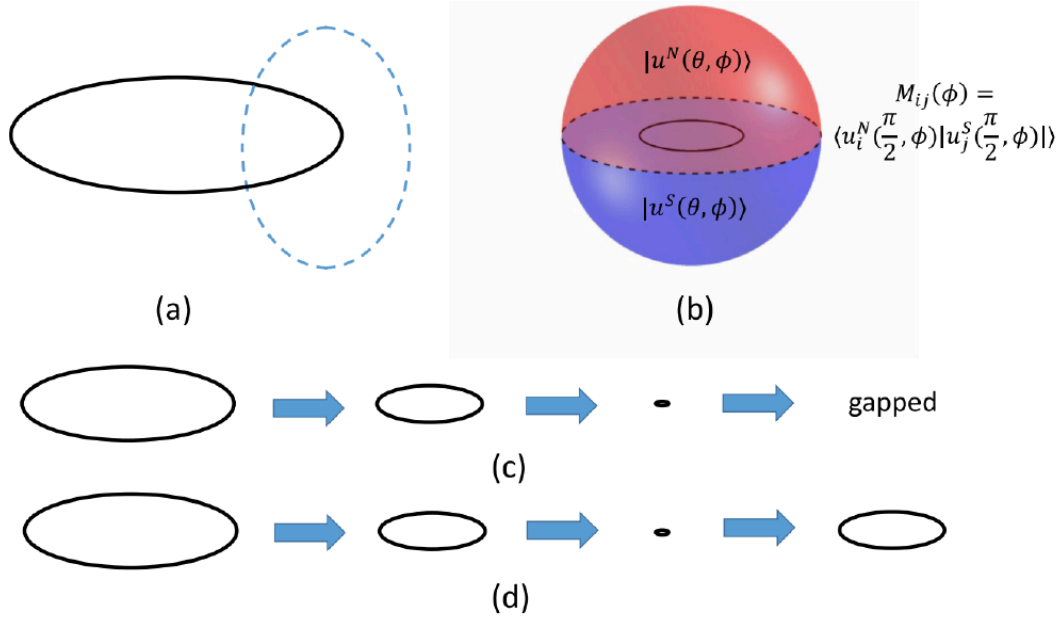


图 1.12 两种 **node-line** 拓扑半金属。(a) 对于第一种 **node-line** 半金属的拓扑不变量定义为环绕 **node-line** 的贝利相位，当第一种 **node-line** 收缩成一个点时会发生拓扑相变，如 (c)。(b) 为第二种 **node-line** 半金属，其拓扑不变量定义在包裹这个 **node-line** 的球面上，且当其收缩为一个点时不会消失和发生拓扑相变。图片取自 (Fang 等, 2015)。

Figure 1.12 Two kinds of node-line semimetal. (a) is the first kind of node-line semimetal, whose topological invariant is defined by the Berry phase along a closed loop, will have a topological phase transition when the nodal line shrink to a point. (b) is the second kind of nodal line semimetal, whose topological invariant is defined on a closed sphere wrapping the nodal line, will not have a topological phase transition when the nodal line shrink to a point.

1.4 拓扑材料的判断方法

虽然拓扑能带论是建立在单粒子近似的框架下的，拓扑能带论加第一性原理计算已经成功预言了许多拓扑材料，包括拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体、外尔半金属、狄拉克半金属、节线半金属。但是若想把某个特定材料所有可能的拓扑态从第一性原理计算出来却并非易事。例如一个材料可能的拓扑态有拓扑绝缘体态和多种空间群操作加时间反演对称性对应的拓扑晶体绝缘体态，除非每类拓扑态都进行计算验证，否则我们无法确定体系中的拓扑费平庸的态有哪些。然而对每类拓扑态的计算并非易事，为了解决这个问题，普林斯顿 Bernevig 研究组、东京大学 Watanabe 研究组和中科院物理所方辰所在研究组在过去的两年中分别做出了重要的贡献。2017 年 Bernevig 和 Watanabe 所在的两个研究组将空间群中拓扑分类问题用非常简单的数学工具解决了，他们指出一个体系拓扑与否是可以通过能带的本征值进行判断，Watanabe 组还将 230 种空间群的拓扑指标做了出来。后来 Watanabe 和 Fang 两个研究组又进一步的对空间群的拓扑指标进行了阐释，并给出了布里渊区高对称点上的能带表示和拓扑指标的关系。这一系列工作的完成，大大简化了判断材料中所有拓扑态的计算成本，使得自动化、高通量判断材料拓扑变得可能。

1.4.1 拓扑量子化学和对称性指标理论

我们在上文中提到过拓扑不等价的概念，即两个态不能绝热地、不破坏系统对称性地变换到彼此。那么如何用简单的数学公式对拓扑不等价进行判断呢？早在 2007 年 Fu 和 Kane 等人就提出了判断体系拓扑不等价和是否 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑绝缘体的数学方法，即 Fu-Kane 公式。如果一个体系具有空间反演对称性，那么只需要布里渊区几个高对称点上波函数的宇称值（空间反演算符的本征值），带入 Fu-Kane 公式，就可以知道体系是否是拓扑绝缘体。Fu-Kane 公式之所以在拓扑材料领域影响巨大、简单好用，是因为它把体系的拓扑信息“压缩”到布里渊区高对称点的对称数据当中。Bernevig 和 Watanabe 受 Fu-Kane 公式启发，同时在 2017 年意识到，体系的拓扑是跟能带的反转有关系的，因此研究拓扑分类实际上就是布里渊区能带的研究 (Po 等, 2017; Bradlyn 等, 2017)。对一个布里渊区中能带的完整刻画应该是将每个 $\mathbf{k}$ 点的能量本征值都描述出来，但是因为布里渊区的高对称点是非高对称点的母群，能带在高对称点拥有更高的简并。因此为了简化问题，可以忽略能带在各个 $\mathbf{k}$ 点间的连接，用高对称点上的不可约表示来描述一个不充分的 **能带空间**，每个空间群对应的有能隙的（指在高对称点和高对

称线上是全部开能隙的) 能带空间都构成一个群 $\{BS\}$ 。原子绝缘体在倒空间高对称点上的对称数据也构成一个能带空间, 对应的群 $\{AI\}$ 是 $\{BS\}$ 群的不变子群。Bernevig 指出, 如果一个材料的对称数据不能用 $\{AI\}$ 的基矢展开, 则这个材料是拓扑的。Watanabe 则发现, 空间群在考虑和不考虑自旋轨道耦合的情况下, $\frac{\{BS\}}{\{AI\}}$ 对应的商群都同构于一系列的加法交换群 (阿贝尔群) (Po 等, 2017), 但他们的工作中并没解释这些阿贝尔群对应的物理含义。我们研究小组在 Watanabe 的工作之上, 解释了非平庸阿贝尔群的物理含义以及具体公式。接下来我将以只有空间反演对称性的二维系统为例, 来讲解 Watanabe 对空间群拓扑分类的工作。

二维空间中的空间反演不变点有四个, 我们分别定义为 $\Gamma(0,0)$ 、 $X(\pi,0)$ 、 $Y(0,\pi)$ 、 $M(\pi,\pi)$ 。因为空间反演算符的本征值有两种可能性 ± 1 , 因此该系统在倒空间高对称点的对称数据维度为 8, 即各个高对称点不同宇称值的数目: n_{Γ}^+ 、 n_{Γ}^- 、 n_X^+ 、 n_X^- 、 n_Y^+ 、 n_Y^- 、 n_M^+ 、 n_M^- 。当然因为代表着不可约表示的数目, 所以这八个数都必须取 0 或正整数。能带空间中, 这八个数值需要满足的约束条件是各个高对称点上的能带数目一样:

$$n_{\Gamma}^+ + n_{\Gamma}^- = n_X^+ + n_X^- = n_Y^+ + n_Y^- = n_M^+ + n_M^- \quad (1.35)$$

八个数构成能带空间的矢量记作: $B = (n_{\Gamma}^+, n_{\Gamma}^-, n_X^+, n_X^-, n_Y^+, n_Y^-, n_M^+, n_M^-)$, 则 (1.35) 可以写成线性方程的形式:

$$C \cdot B = 0 \quad (1.36)$$

其中 C 是一个矩阵, 矩阵元对应 (1.35) 等式中的系数。如果先不考虑能带数目取整数的限制, 只考虑 (1.35) 中三个等式的约束, C 矩阵的秩应为 $8-3=5$ 。然而由于能带数目必须取整数, 因此 (1.36) 中的 B 只构成一个有限的阿贝尔群, 其生成元有五个:

$$\begin{aligned} b_1 &= (1, 0, 1, 0, 1, 0, 1, 0)^T \\ b_2 &= (1, -1, 1, -1, 0, 0, 0, 0)^T \\ b_3 &= (0, 1, 1, 0, 1, 0, 0, 1)^T \\ b_4 &= (-1, 1, 0, 0, -1, 1, 0, 0)^T \\ b_5 &= (1, -1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T \end{aligned} \quad (1.37)$$

虽然 B 矩阵中对应的不可约表示的数目原则上是不可以有负整数的, 但是我们现在先放宽这个条件。如果不可约表示数目 n_{Γ}^- 为负, 这意味着将 n_{Γ}^- 对应的占据态被推到了费米能级以上, 也就是说我们可以通过调节费米能来改变体系的

占据态数目，因此放宽不可约表示数目为负的条件是合理的。有了 $\{BS\}$ 的生成元，那么有相同对称性的系统的任意能带 $\{BS\}$ 就都可以用此生成元为基矢线性展开了。上文提到 $\{BS\}$ 中包含的是所有在高对称点、高对称线开能隙的能带空间，所以也会包含原子绝缘体对应的能带空间。因此 $\{BS\}$ 的生成元中必然就已经包含拓扑的和非拓扑的能带，那么如何判断这 5 个基矢哪个是拓扑的呢？

根据之前对原子绝缘体的定义，我们可以先推导一下 $\{AI\}$ 的基矢。如果 $\{BS\}$ 的生成元中有跟 $\{AI\}$ 相同的基矢，那么它一定是拓扑平庸的。根据 Bernevig 在 2017 年提出的原子绝缘体生成元构造方法，我们只需要考虑在实空间 maximum Wyckoff position 上放置原子绝缘体即可。在此二维有时间反演对称性的体系中，假设每个空间反演不变点（共四个： $(0,0)$ 、 $(\frac{1}{2})$ 、 $(0, \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ）上放一奇一偶两种宇称的轨道，则实空间一共有八种原子原子绝缘体的构造方法，且这八种原子绝缘体任意叠加后仍然是一个原子绝缘体。如果我们在非 maximum Wyckoff position (x, y) 上放置某一对称性的轨道，则根据空间反演对称性，在 $(-x, -y)$ 处必然也会有一个轨道。对这两个轨道线性组合可以得到 Γ 点处一奇一偶两种宇称的轨道。因此我们只需要考虑 maximum Wyckoff position 上放置原子轨道即可。设实空间 $\mathbf{R}$ 格子的 $\mathbf{t}$ 坐标处有原子轨道 $|\mathbf{R} + \mathbf{t}\rangle$ ，且在空间反演算符下有变换关系： $\hat{P}|\mathbf{R} + \mathbf{t}\rangle = \pm|-\mathbf{R} - \mathbf{t}\rangle$ 。则傅里叶变换后得到倒空间的布洛赫波函数：

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{t})} |\mathbf{R}+\mathbf{t}\rangle \quad (1.38)$$

计算布洛赫波函数的宇称，可以得到这八种原子绝缘体在倒空间以 n_{Γ}^{+} 、 n_{Γ}^{-} 、 n_{X}^{+} 、 n_{X}^{-} 、 n_{Y}^{+} 、 n_{Y}^{-} 、 n_{M}^{+} 、 n_{M}^{-} 的基矢。

Wyckoff position $(0,0)$ 处有一个偶宇称的轨道：

$$a_1 = (1, 0, 1, 0, 1, 0, 1, 0)^T \quad (1.39)$$

Wyckoff position $(0,0)$ 处有一个奇宇称的轨道：

$$a_2 = (0, 1, 0, 1, 0, 1, 0, 1)^T \quad (1.40)$$

Wyckoff position $(\frac{1}{2}, 0)$ 处有一个偶宇称的轨道：

$$a_3 = (1, 0, 1, 0, 0, 1, 0, 1)^T \quad (1.41)$$

Wyckoff position $(\frac{1}{2}, 0)$ 处有一个奇宇称的轨道：

$$a_4 = (0, 1, 0, 1, 1, 0, 1, 0)^T \quad (1.42)$$

Wyckoff position $(0, \frac{1}{2})$ 处有一个偶宇称的轨道:

$$a_5 = (1, 0, 0, 1, 1, 0, 0, 1)^T \quad (1.43)$$

Wyckoff position $(0, \frac{1}{2})$ 处有一个奇宇称的轨道:

$$a_6 = (0, 1, 1, 0, 0, 1, 1, 0)^T \quad (1.44)$$

Wyckoff position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 处有一个偶宇称的轨道:

$$a_7 = (1, 0, 0, 1, 0, 1, 1, 0)^T \quad (1.45)$$

Wyckoff position $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 处有一个奇宇称的轨道:

$$a_8 = (0, 1, 1, 0, 1, 0, 0, 1)^T \quad (1.46)$$

具有相同对称性的二维系统中所有原子绝缘体都可以用上面八个原子轨道基矢线性展开，所以 $\{AI\}$ 也构成一个有限的阿贝尔群。观察 (1.39-1.46) 可以发现这八个矢量并不是线性独立的，其中有三个基矢可以用其他五个线性组合出来:

$$\begin{aligned} a_4 &= a_1 + a_2 - a_3 \\ a_6 &= a_1 + a_2 - a_5 \\ a_8 &= a_1 + a_2 - a_7 \end{aligned} \quad (1.47)$$

所以此系统 $\{AI\}$ 的生成元只有五个，分别是 a_1 、 a_2 、 a_3 、 a_5 、 a_7 。接下来，只要利用拓扑不等价和原子绝缘体的定义，就可以判断 $\{BS\}$ 的五个生成元是否是拓扑不平庸的了:

$$\begin{aligned} b_1 &= a_1 \\ b_2 &= a_2 - a_3 \\ b_3 &= a_1 + a_2 - a_7 \\ b_4 &= a_2 - a_5 \\ b_5 &= \frac{1}{2}a_1 + a_2 - \frac{1}{2}a_3 - \frac{1}{2}a_5 - \frac{1}{2}a_7 \end{aligned} \quad (1.48)$$

因为 (1.48) 中前四个 $\{BS\}$ 基矢都可以用原子轨道基做整数线性展开，因此 $b_1 - b_4$ 都等价于原子绝缘体。 b_5 只能用分数个原子轨道基线性展开，因此它是拓扑非平庸的。因为展开 b_5 的原子轨道基都是半整数，所以只有偶数倍个 b_5 对应的能带才是拓扑平庸的，这也意味着系统对应的拓扑分类为 $\mathbb{Z}_2$ 。对于计算具

Table 3 Symmetry-based indicators of band topology for systems with time-reversal symmetry and significant spin-orbit coupling

X_{BS}	Space groups
$\mathbb{Z}_2$	81, 82, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 215, 216, 217, 218, 219, 220
$\mathbb{Z}_3$	188, 190
$\mathbb{Z}_4$	52, 56, 58, 60, 61, 62, 70, 88, 126, 130, 133, 135, 136, 137, 138, 141, 142, 163, 165, 167, 202, 203, 205, 222, 223, 227, 228, 230
$\mathbb{Z}_8$	128, 225, 226
$\mathbb{Z}_{12}$	176, 192, 193, 194
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_4$	14, 15, 48, 50, 53, 54, 55, 57, 59, 63, 64, 66, 68, 71, 72, 73, 74, 84, 85, 86, 125, 129, 131, 132, 134, 147, 148, 162, 164, 166, 200, 201, 204, 206, 224
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_8$	87, 124, 139, 140, 229
$\mathbb{Z}_3 \times \mathbb{Z}_3$	174, 187, 189
$\mathbb{Z}_4 \times \mathbb{Z}_8$	127, 221
$\mathbb{Z}_6 \times \mathbb{Z}_{12}$	175, 191
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_4$	11, 12, 13, 49, 51, 65, 67, 69
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_4 \times \mathbb{Z}_8$	83, 123
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_4$	2, 10, 47

X_{BS} the quotient group between the group of band structures and that of atomic insulators

图 1.13 有自旋轨道耦合和时间反演对称性系统的对称性指标分类。图片取自 (Po 等, 2017)。

Figure 1.13 Symmetry-based indicators with time-reversal symmetry and spin-orbit coupling.

Table 4 Symmetry-based indicators of band topology for systems with time-reversal symmetry and negligible spin-orbit coupling	
X_{BS}	Space groups
$\mathbb{Z}_2$	3, 11, 14, 27, 37, 48, 49, 50, 52, 53, 54, 56, 58, 60, 66, 68, 70, 75, 77, 82, 85, 86, 88, 103, 124, 128, 130, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 171, 172, 176, 184, 192, 201, 203
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2$	12, 13, 15, 81, 84, 87
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_4$	147, 148
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2$	10, 83, 175
$\mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_2 \times \mathbb{Z}_4$	2
X_{BS} the quotient group between the group of band structures and that of atomic insulators	

图 1.14 不考虑自旋轨道耦合，但有时反演对称性系统的对称性指标分类。图片取自 (Po 等, 2017)

Figure 1.14 Symmetry-based indicators with time-reversal symmetry and without spin-orbit coupling.

体拓扑数的数值，则可以将能带用 $\{BS\}$ 基矢展开，如果 b_5 前面的系数是偶数，则系统是拓扑平庸的，拓扑不变量为 0。但是如果 b_5 前面的系数是奇数，则系统是拓扑非平庸的，拓扑不变量为 1。

同理应用于其他维度、其他对称性的体系时， $\frac{\{BS\}}{\{AI\}} = X_{BS}$ 对应的商群都是几个整数模 $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12$ 的直乘群，如图 (1.13, 1.14)。如果商群不是和 $\mathbb{Z}_1$ 同构的，那么这个商群对应的拓扑分类一定是不平庸的， X_{BS} 也叫做对称性指标 (symmetry-based indicator)。但是从表 1.14 中可以发现，并不是所有的空间群对应的对称性指标都是非平庸的。对于对称性指标是 $\mathbb{Z}_1$ 的空间群，我们则不能再对称性指标理论来判断其拓扑，需要使用 Wilson loop 等其他方法来验证。所以对称性指标不平庸是体系拓扑的充分不必要条件。得到各个空间群对称性指标后，我们再返回头来看看 (1.36) 中 C 这个矩阵，被称作相容性关系矩阵 (compatibility relationship matrix)。为了更好地理解这个矩阵，我将从 Bernevig 组提出的“图论” (graph theory) 方法讲解。

孤立原子的能级是平带，但当将原子放入晶体中且令其与周围原子发生耦合之后，平带会产生不同程度的展宽，互相交叠耦合成为的能带。Bernevig 组的思想与 Watanabe 组一致，即只用布里渊区高对称点上能带表示即可判断体系是否是拓扑非平庸的。他们把 $\{AI\}$ 空间的生成元称为“元能带表示” (elementary band representation, EBR)，此 EBR 中只包含了高对称点上的能带表示信息。然后他们利用如图 (1.15) 所示的图论方法，研究了各个高对称点之间所以可能的能带连接方式。根据不同的连接方式，他们又把 EBR 分成了两类：一类是全连通的，另一类是可分为多组的。对于前种情况，无论费米能放在哪里，系统都是一个拓扑半金属。而对于后者还会有两种情况：第一种是当费米能处在两组单连通的能带之间时，系统为拓扑（晶体）绝缘体；第二种是当费米能在单连通的能带中间时，体系也是拓扑半金属。但是如果费米能位于两个 EBR 之间，则体系一定是拓扑平庸的。相容性关系矩阵 C 就描述了高对称点之间的能带连接方式，从而可以告知我们该体系是否在高对称点、高对称线上是不是全都是开能隙的。我们在下文高通量计算判断拓扑半金属的时候，会使用到这个相容性关系矩阵。

1.4.2 对称性信息和拓扑不变量的映射关系

上节中介绍到的三类拓扑半金属作为新型的拓扑材料，一直是非常活跃的研究领域。根据它们对应的材料在预言时的特性可以分为两类：一类是可以直接由相容性关系来判断出是否是半金属，且得到拓扑能带交叉点所在的高对称线/面；第二类必须通过围绕交叉点的波函数所计算出的拓扑不变量来判断。但

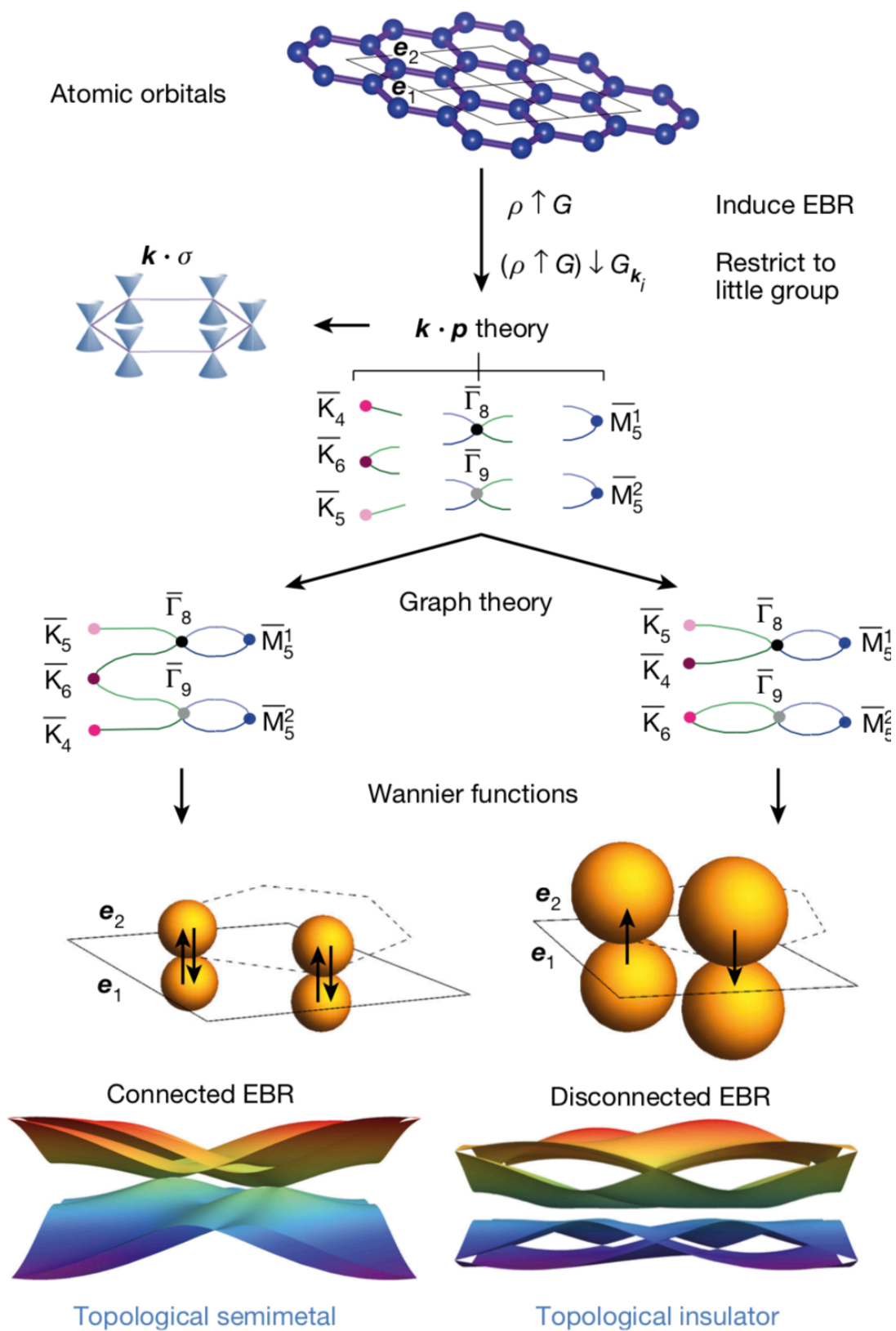


图 1.15 “图论”方法。图片摘自 (Bradlyn 等, 2017)。

Figure 1.15 Graph theory.

是拓扑（晶体）绝缘体的判断确是都需要对称性指标来进行判别。在这一节中我便介绍如果将布里渊区中的对称数据和对称性指标联系起来，从而应用到第一性原理计算中。2017 年底，我们组在基于 Bernevig 和 Watanabe 的工作之上，不仅解释了对称性指标的含义和其对应的拓扑不变量，还得到了（不）考虑自旋轨道耦合体系的对称性数据到拓扑不变量的完整对应关系 (Song 等, 2018a,b; Khalaf 等, 2018)。

对称性指标告诉我们一个体系是否可以只用布里渊区几个（最多八个）高对称点上的不可约表示来判断拓扑，Watanabe 等人在他们的工作中还告知我们以下信息：1. 如果一个体系的对称性指标不为零，那么这个体系一定是拓扑的；2. 如果两个系统的对称性指标相同，那么两个体系的拓扑也不一定相同；3. 如果两个系统的对称性指标不同，那么这两个系统一定是拓扑不等价的。但是 Watanabe 等人的文章中还有一些问题没有解释 (Po 等, 2017)，例如：1. 没有解释对称性指标的物理含义和具体的计算公式；2. 如果一个系统的对称性指标不为零，那么对应这个系统到底是什么样的拓扑（拓扑绝缘体、拓扑半金属还是拓扑晶体绝缘体）；3. 如果系统是拓扑晶体绝缘体，那么这个系统拥有哪些非平庸的拓扑不变量；4. 如果系统是拓扑半金属，那么拓扑保护的能带交叉点会出现在布里渊区的什么地方。

除去 #1 空间群，晶体的对称性操作都是多种多样的，每种操作都会对应一个和时间反演对称性共同保护的拓扑晶体绝缘体态。因此简单来说，一个有多种对称性的材料的拓扑不变量数目也是丰富的，这些拓扑不变量的取值组合也会构成材料不同的拓扑态。只有将这些拓扑不变量的数值组合穷尽，才能列举出材料全部的拓扑不变量。2017 年底我们组所研究的新理论不仅可以判断一个材料是否有非平庸的拓扑性质，还可以指出其（不）具备哪些非平庸的拓扑性质（非零的拓扑不变量），我们又称之为“拓扑字典”。其中拓扑晶体绝缘体对应的拓扑不变量有：弱拓扑不变量、镜面陈数、滑移不变量（沙漏费米子）、（螺旋）旋转不变量、空间反演不变量以及 S_4 不变量。只要计算出材料在布里渊区高对称点上的对称数据，查询字典，便可得知材料的拓扑不变量和拓扑性质 (Song 等, 2018a,b; Khalaf 等, 2018)。表 (1.16, 1.17) 是有时间反演且有自旋轨道耦合系统的对称性指标公式。

图 1.18 上图是 #225 空间群 $SnTe$ 在考虑自旋轨道耦合是对称性指标公式的使用方法：

第一步，使用第一性软件计算 $SnTe$ 的对称性数据；

Indicator	SGs	Formula
$z_{2w,j=1,2,3}$	All SGs with inversion	$\sum_{\mathbf{K}} n_{\mathbf{K}}^- \bmod 2^a$
z_4	All SGs with inversion	$\sum_{\mathbf{K} \in \text{TRIM}} \frac{1}{2} n_{\mathbf{K}}^- - \frac{1}{2} n_{\mathbf{K}}^+ \bmod 4$
z_2	All SGs with S_4	$\sum_{\mathbf{K}} \frac{1}{2} n_{\mathbf{K}}^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2} n_{\mathbf{K}}^{\frac{1}{2}} \bmod 2^b$
$z_{4m,\pi}$	83 (123, 127) ^c	$\frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^Z) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}u}^Z) - \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}g}^Z) + \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}u}^Z) + \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^A) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}u}^A)$ $- \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}g}^A) + \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}u}^A) + n(E_{\frac{1}{2}g}^R) - n(E_{\frac{1}{2}u}^R) \bmod 4$
	221	$\frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^X) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}u}^X) - \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}u}^X)$ $+ \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^R) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}u}^R) + n(E_{\frac{1}{2}g}^R) - n(E_{\frac{1}{2}u}^R) - \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}g}^R) + \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}u}^R)$ $+ n(E_{\frac{1}{2}g}^M) + n(E_{\frac{3}{2}g}^M) - n(E_{\frac{1}{2}u}^M) - n(E_{\frac{3}{2}u}^M) \bmod 4$
z_8	83, 87, 123, 124, 127, 128, 139, 140, 221, 225, 226, 229	$\frac{3}{2} n_{\frac{3}{2}}^+ - \frac{3}{2} n_{\frac{3}{2}}^- - \frac{1}{2} n_{\frac{1}{2}}^+ + \frac{1}{2} n_{\frac{1}{2}}^- \bmod 8^d$
$z_{3m,0}$	174 (187, 188, 189, 190) ^c	$-\frac{1}{2} n(^1E_{\frac{1}{2}}^K) + \frac{3}{2} n(^1E_{\frac{3}{2}}^K) + \frac{1}{2} n(^1E_{\frac{5}{2}}^K) - \frac{1}{2} n(^2E_{\frac{1}{2}}^K) + \frac{3}{2} n(^2E_{\frac{3}{2}}^K) + \frac{1}{2} n(^2E_{\frac{5}{2}}^K)$ $+ n(E_{\frac{1}{2}}^\Gamma) - n(E_{\frac{3}{2}}^\Gamma) \bmod 3$
$z_{3m,\pi}$	174 (187, 189) ^c	$-\frac{1}{2} n(^1E_{\frac{1}{2}}^H) + \frac{3}{2} n(^1E_{\frac{3}{2}}^H) + \frac{1}{2} n(^1E_{\frac{5}{2}}^H) - \frac{1}{2} n(^2E_{\frac{1}{2}}^H) + \frac{3}{2} n(^2E_{\frac{3}{2}}^H) + \frac{1}{2} n(^2E_{\frac{5}{2}}^H)$ $+ n(E_{\frac{1}{2}}^A) - n(E_{\frac{3}{2}}^A) \bmod 3$
$z_{6m,0}$	175 (191, 192), 176 (193, 194) ^c	$\frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^\Gamma) - \frac{5}{2} n(E_{\frac{5}{2}g}^\Gamma) - \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}g}^\Gamma) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}u}^\Gamma) + \frac{5}{2} n(E_{\frac{5}{2}u}^\Gamma) + \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}u}^\Gamma)$ $+ 3n(E_{\frac{3}{2}}^K) - 5n(E_{\frac{5}{2}}^K) - n(E_{\frac{1}{2}}^K) + \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^M) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{5}{2}g}^M) \bmod 6$
$z_{6m,\pi}$	175 (191, 192) ^c	$\frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^A) - \frac{5}{2} n(E_{\frac{5}{2}g}^A) - \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}g}^A) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}u}^A) + \frac{5}{2} n(E_{\frac{5}{2}u}^A) + \frac{1}{2} n(E_{\frac{1}{2}u}^A)$ $+ 3n(E_{\frac{3}{2}}^H) - 5n(E_{\frac{5}{2}}^H) - n(E_{\frac{1}{2}}^H) + \frac{3}{2} n(E_{\frac{3}{2}g}^L) - \frac{3}{2} n(E_{\frac{5}{2}g}^L) \bmod 6$
z_{12}	175, 191, 192	$\{ (z_{6m,0} + z_{6m,\pi}) \bmod 6 + 3[(z_{6m,0} + z_{6m,\pi} - z_4) \bmod 4] \} \bmod 12$
z'_{12}	176, 193, 194	$\{ z_{6m,0} + 3[(z_{6m,0} - z_4) \bmod 4] \} \bmod 12$

图 1.16 有时间反演且考虑自旋轨道耦合体系的对称性指标公式。图片取自 (Song 等, 2018b)

Figure 1.16 Indicator formulas for systems with time-reversal symmetry and spin-orbit coupling.

Lattice	SGs	n	Definitions for $n_{\frac{3}{2}}^+$, $n_{\frac{3}{2}}^-$, $n_{\frac{1}{2}}^+$, $n_{\frac{1}{2}}^-$
Tetragonal primitive	83 (123, 124, 127, 128) ^a	$n_{\frac{1}{2}}^+$	$n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^M) + n(E_{\frac{1}{2}g}^Z) + n(E_{\frac{1}{2}g}^A) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + n(E_{\frac{1}{2}g}^R)$
		$n_{\frac{1}{2}}^-$	$n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^M) + n(E_{\frac{1}{2}u}^Z) + n(E_{\frac{1}{2}u}^A) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + n(E_{\frac{1}{2}u}^R)$
		$n_{\frac{3}{2}}^+$	$n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^M) + n(E_{\frac{3}{2}g}^Z) + n(E_{\frac{3}{2}g}^A) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + n(E_{\frac{3}{2}g}^R)$
		$n_{\frac{3}{2}}^-$	$n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^M) + n(E_{\frac{3}{2}u}^Z) + n(E_{\frac{3}{2}u}^A) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + n(E_{\frac{3}{2}u}^R)$
Tetragonal body-centred	87 (139, 140) ^a	$n_{\frac{1}{2}}^+$	$n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^M) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + 2n(E_{\frac{1}{2}g}^N) + n(E_{\frac{1}{2}g}^P)^b$
		$n_{\frac{1}{2}}^-$	$n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^M) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + 2n(E_{\frac{1}{2}u}^N) + n(E_{\frac{1}{2}u}^P)$
		$n_{\frac{3}{2}}^+$	$n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^M) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + 2n(E_{\frac{3}{2}g}^N) + n(E_{\frac{3}{2}g}^P)$
		$n_{\frac{3}{2}}^-$	$n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^M) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + 2n(E_{\frac{3}{2}u}^N) + n(E_{\frac{3}{2}u}^P)$
Cubic primitive	221	$n_{\frac{1}{2}}^+$	$n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^R) + n(E_{\frac{1}{2}g}^R) + 2n(E_{\frac{1}{2}g}^M) + n(E_{\frac{1}{2}g}^M) + 2n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X)$
		$n_{\frac{1}{2}}^-$	$n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^R) + n(E_{\frac{1}{2}u}^R) + 2n(E_{\frac{1}{2}u}^M) + n(E_{\frac{1}{2}u}^M) + 2n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X)$
		$n_{\frac{3}{2}}^+$	$n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^R) + n(E_{\frac{3}{2}g}^R) + 2n(E_{\frac{3}{2}g}^M) + n(E_{\frac{3}{2}g}^M) + 2n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X)$
		$n_{\frac{3}{2}}^-$	$n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^R) + n(E_{\frac{3}{2}u}^R) + 2n(E_{\frac{3}{2}u}^M) + n(E_{\frac{3}{2}u}^M) + 2n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X)$
Cubic face-centred	225	$n_{\frac{1}{2}}^+$	$n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + 2n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + 2n(E_{\frac{1}{2}g}^L) + 2n(E_{\frac{1}{2}g}^L) + n(E_{\frac{1}{2}g}^W)$
		$n_{\frac{1}{2}}^-$	$n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + 2n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + 2n(E_{\frac{1}{2}u}^L) + 2n(E_{\frac{1}{2}u}^L) + n(E_{\frac{1}{2}u}^W)$
		$n_{\frac{3}{2}}^+$	$n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + 2n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + 2n(E_{\frac{3}{2}g}^L) + 2n(E_{\frac{3}{2}g}^L) + n(E_{\frac{3}{2}g}^W)$
		$n_{\frac{3}{2}}^-$	$n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + 2n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + 2n(E_{\frac{3}{2}u}^L) + 2n(E_{\frac{3}{2}u}^L) + n(E_{\frac{3}{2}u}^W)$
	226	$n_{\frac{1}{2}}^+$	$n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X) + n(E_{\frac{1}{2}g}^X)$
		$n_{\frac{1}{2}}^-$	$n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X) + n(E_{\frac{1}{2}u}^X)$
		$n_{\frac{3}{2}}^+$	$n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X) + n(E_{\frac{3}{2}g}^X)$
		$n_{\frac{3}{2}}^-$	$n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X) + n(E_{\frac{3}{2}u}^X)$
Cubic body-centred	229	$n_{\frac{1}{2}}^+$	$n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}g}^H) + n(E_{\frac{1}{2}g}^H) + 3n(E_{\frac{1}{2}g}^N) + n(E_{\frac{1}{2}g}^P) + n(E_{\frac{1}{2}g}^P)$
		$n_{\frac{1}{2}}^-$	$n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{1}{2}u}^H) + n(E_{\frac{1}{2}u}^H) + 3n(E_{\frac{1}{2}u}^N) + n(E_{\frac{1}{2}u}^P) + n(E_{\frac{1}{2}u}^P)$
		$n_{\frac{3}{2}}^+$	$n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}g}^H) + n(E_{\frac{3}{2}g}^H) + 3n(E_{\frac{3}{2}g}^N) + n(E_{\frac{3}{2}g}^P) + n(E_{\frac{3}{2}g}^P)$
		$n_{\frac{3}{2}}^-$	$n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^{\Gamma}) + n(E_{\frac{3}{2}u}^H) + n(E_{\frac{3}{2}u}^H) + 3n(E_{\frac{3}{2}u}^N) + n(E_{\frac{3}{2}u}^P) + n(E_{\frac{3}{2}u}^P)$

图 1.17 有时间反演且考虑自旋轨道耦合体系的对称性指标公式。图片取自 (Song 等, 2018b)

Figure 1.17 Indicator formulas for systems with time-reversal symmetry and spin-orbit coupling.

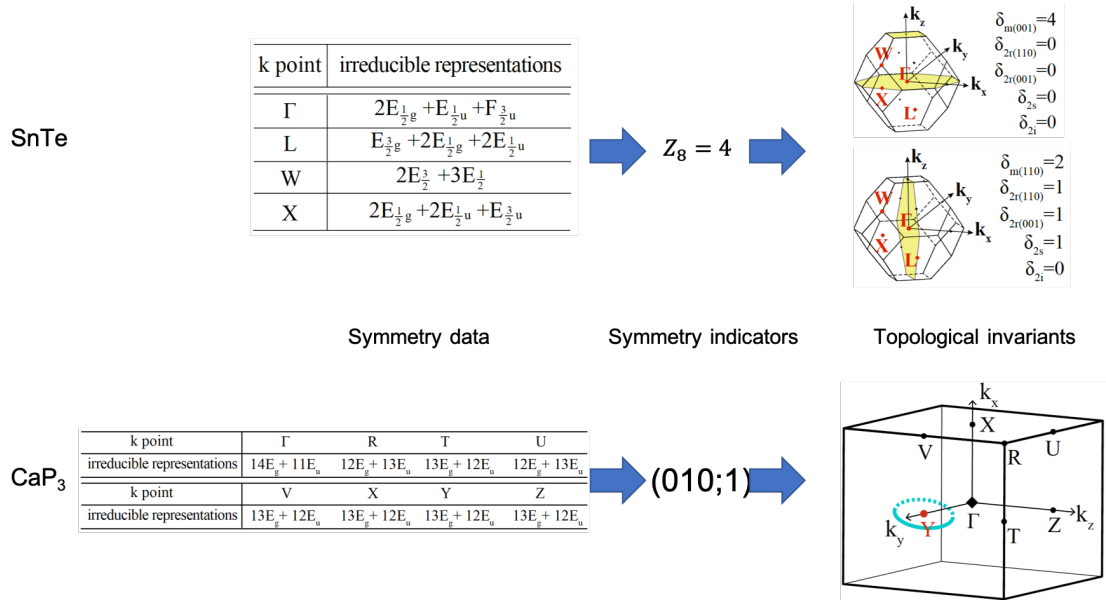


图 1.18 有自旋轨道耦合与无自旋轨道耦合时对称性指标公式的使用方法。上图为考虑自旋轨道耦合时 *SnTe* 使用对称性指标公式的例子。下图为不考虑自旋轨道耦合时 *CaP₃* 使用对称性指标公式的例子。

Figure 1.18 Instructions for the use of indicator formulas with time-reversal symmetry. Two examples are systems with and without spin-orbit coupling respectively.

第二步，将对称性数据带入对称性指标公式中，得到 $z_8 = 4$ ；

第三步，查表可知 $z_8 = 4$ 对应的拓扑不变量有两组可能性，但是可以用 m_{110} 对应的镜面陈数来将两组区分开来；

第四步，通过计算 m_{110} 面内对应的镜面陈数为 $2 \pmod{4}$ ，因此可以确认 *SnTe* 对应的确定的一组拓扑不变量。这组拓扑不变量告诉我们 *SnTe* 还拥有其他非平庸的拓扑态，例如 m_{001} 面内的镜面陈数为 $4 \pmod{8}$ ，沿着 (001) 、 (110) 方向的旋转不变量是非零的、 S_4 操作对应的拓扑不变量也是非零的等等。

图 1.18 下图为 *CaP₃* 材料不考虑自旋轨道耦合时对称性指标公式的使用方法：

第一步，使用第一性软件获取 *CaP₃* 在高对称点上占据态的对称数据；

第二步，把上步获得的对称性数据带入对称性指标公式中，得到 $z_2 z_2 z_2 z_4 = (0101)$ ；

第三步，查表可知， (0101) 对应的拓扑性质是在布里渊区中有个围绕着 $(0, \pi, 0)$ 点的节点环状的能带交叉。这一结果和 Xu 在 2017 年计算的结果一致。

“拓扑词典”的出版大大简化了拓扑材料的预测成本，因此设计自动化判别和进行高通量地毯式搜索拓扑材料便成为水到渠成的事情。2018 年本组设计了一

套全自动计算材料拓扑的方法 (Zhang 等, 2019), 并进行了高通量计算。我在第四章中会进行详细的介绍。

第 2 章 第一性原理计算理论及其在拓扑材料中的应用

通过上一章最后一节的描述，我们知道固体材料的能带在对判断其拓扑与否起着举足轻重的作用。固体能带不仅可以用来判断材料的拓扑，还可以用于阐述固体光学、磁学等方面的性质，与之相关的理论称之为固体能带论。固体能带论便是通过求解固体中电子的薛定谔运动方程得到能量本征值和本征矢，从而解释和阐明固体中的物理性质和物理现象。对于真实体系，即便是只有 1cm^3 的材料样品来说，里边也有 10^{23} 数量级的原子核以及数目更多的电子。以现在的计算水平来看，精确求解粒子数目如此庞大的系统是不可能的，因此一系列近似的采取显得十分有必要。下面小节中会具体介绍各种近似方法和简化过程，包括 Born-Oppenheimer 近似 (Born 和 Oppenheimer, 1927)、Hartree-Fock 近似 (Slater, 1930; Fock, 1930)、晶体平移周期性近似。通过这一系列近似再加上两个 Hohenberg-Kohn 定理，就可以将复杂的多体问题简化为单电子近似的 Kohn-Sham 方程，这就是密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 的核心思想了 (Hohenberg 和 Kohn, 1964; Kohn 和 Sham, 1965)。虽然密度泛函理论是严格的，但是多体系统中电子与原子核的相互关联势这一最复杂的部分仍然只能采用近似的形式。

因为基于密度泛函理论的计算方法是从最基本的物理规律出发，利用量子力学来求解体系的薛定谔运动方程，不需要加入任何经验或者拟合的参数，所以我们又称之为第一性原理计算 (*ab initio* calculation, or first-principle calculation)。随着密度泛函理论的建立、第一性软件包的完善以及计算机技术的发展，DFT 在近几十年终被广泛的应用于预测、解释凝聚态、化学、生物、材料科学等诸多领域的科学难题。当然，DFT 从预测拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 (Zhang 等, 2009) 家族开始便在拓扑物理学领域大放异彩，与能带拓扑理论相辅相成，使得拓扑成为鲜有的理论和计算能走在实验验证前面的物理分支。

2.1 密度泛函理论

要想确定固体系统的电子能级从而来判断体系的拓扑，第一步便是写出组成固体系统的多粒子薛定谔方程：

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

其中 H 是系统的总哈密顿量, $\mathbf{r}$ 是固体中所有电子坐标的集合 $\{r_i\}$, $\mathbf{R}$ 是所有原子核坐标的集合 $\{R_j\}$ 。在没有其他外场的作用时, 固体系统的哈密顿量包括固体中所有电子和原子核的动能与粒子间的相互作用能, 具体可以写成如下形式:

$$H = H_e + H_N + H_{e-N} \quad (2.2)$$

其中 H_e 包含电子的动能 $T_e(\mathbf{r})$ 和电子之间的相互作用能 $V_e(\mathbf{r})$ (库伦相互作用); H_N 包含原子核的动能 $T_N(\mathbf{R})$ 和原子核之间的相互作用能 $V_N(\mathbf{R})$; H_{e-N} 是电子-原子核之间的相互作用项。设电子和第 I 个原子核的质量分别为 m_e , M_I , 则 H_e 、 H_N 、 H_{e-N} 具体形式分别如下:

$$H_e = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

$$H_N = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} V_N(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) \quad (2.4)$$

$$H_{e-N} = - \sum_{i,I} V_{e-N}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I) \quad (2.5)$$

上述公式 (2.1) ~ (2.5) 便是非相对论系统的量子力学描述, 为了对其简化求解, 我们接下来将介绍在密度泛函理论中应用到的近似和定理。

2.1.1 Born-Oppenheimer 近似

由于 (2.2) 右式中第一项 H_e 只包含电子的动能和电子间的相互作用, 所以 H_e 只依赖于电子的坐标 $\mathbf{r}$ 。 H_N 只包含原子核的动能和原子核间的相互作用, 所以 H_N 只依赖于原子核的坐标 $\mathbf{R}$ 。 H_{e-N} 中同时包含电子的坐标和原子核的坐标, 且此项和其他相互作用属于相同的数量级, 所以为了把多体问题简单化而略去此项是不合理的。但是由于原子核的质量是电子质量的上千倍, 且其运动速度远远小于电子的运动速度, 因此我们还是可以把电子运动和原子核运动分开来考虑的。即认为电子体系与原子核体系热平衡不相干, 电子围绕着原子核做高速旋转, 原子核只在其平衡位置做微小振动。这种近似被称为 Born-Oppenheimer 近似 (波恩-奥本海默近似), 又称作绝热近似 (Born 和 Oppenheimer, 1927)。在绝热近似下, 电子和原子核可分离变量。则系统波函数可写为:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.6)$$

其中 $\chi(\mathbf{R})$ 是原子核波函数， $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 是描述电子运动的波函数。由于电子能量依赖核坐标，因子电子波函数与电子坐标和原子核坐标都相关。但当我们只研究电子运动规律时，原子核的位置可以认为是固定在某个瞬时位置，因此 $\mathbf{R}$ 只是作为一个固定参数出现在电子波函数中（后边的描述中略去了电子波函数对原子核坐标的依赖）。通过绝热近似，我们就可以把这个多粒子系统问题分成两部分来考虑，即原子核系统 H_{N2} 和电子系统 H_{e2} ：

$$H = H_{N2} + H_{e2} \quad (2.7)$$

$$H_{N2} = H_N + \sum_I v_e(\mathbf{R}_I) \quad (2.8)$$

$$H_{e2} = H_e + \sum_i v_e(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

其中电子对原子核的平均作用 $v_e(\mathbf{R}_I)$ 和原子核对电子的平均作用 $v_e(\mathbf{r}_i)$ 都当做外场来处理。此时对于我们想单独研究的原子核体系或者电子体系的薛定谔方程还是多体子的：

$$\left(-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i v_e(\mathbf{r}_i)\right) \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

想要求解多体哈密顿量必然要做进一步的单电子近似，将问题转变为可解的单粒子方程。

2.1.2 Hartree 和 Fock 近似

对于 (2.10) 来说，最简单的单电子近似便是忽略右式第二项的电子-电子间相互作用，即认为体系中电子是完全自由没有任何相互作用的自由电子气近似。但是由于大部分元素都包含内壳层电子或者比较局域的电子，因此我们在做自由电子近似前需要再考虑另外一个价电子近似来简化模型。在价电子近似中，可以认为原子核附近满壳层的电子是局域在其周围的，对固体的物性影响比较小，因此可以把这些电子和原子核看成一个整体，我们称之为离子芯。远离离子芯的电子扩展性较强，因此在形成材料时运动状态会随着化学环境的改变而发生比较大的变化，这也是同种元素组成但是不同结构的材料光学、电学、磁学等性质不同的原因。价电子近似和自由电子近似模型对于电子结构简单的金属（例如

铜) 来说给出了很好的理论解释, 尤其是具有周期性的金属材料的能带的给出, 引出了费米面这一非常重要的物理概念。

后来, **Hartree** 在自由电子气近似的基础上又做了修正, 考虑了电子之间的库伦相互作用并将其看成一种平均势, 从而提出了更严格的 **Hartree** 近似 (**Hartree, 1928**)。在 **Hartree** 近似过程中, 哈密顿量是没有近似的, 仍然是严格的。而多电子系统波函数做了平均场近似, 可以写成单电子波函数乘积的形式:

$$\psi(\mathbf{r}) = \prod_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \quad (2.11)$$

上述单粒子波函数又称为 **Hartree** 波函数, 并且我们总能取得一组解使得每个电子的波函数都正交归一:

$$\langle \phi_i(\mathbf{r}_i) | \phi_j(\mathbf{r}_j) \rangle = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

系统总能量期望值对每个单电子波函数做变分即可得到单电子 **Hartree** 方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i \neq i'} \int d\mathbf{r}' \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

上式左侧第一项为单电子动能, $V(\mathbf{r})$ 为单电子在固体材料中受到的晶格势, 第三项为单电子受到系统中其他电子的平均作用势。右式 E_i 既是单电子能量也是变分的拉格朗日乘子。由于库伦平均场近似项中包含单电子波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$, 所以 **Hartree** 方程必须自洽求解。即先给定系统电子一组初始态, 带入 **Hartree** 方程求有效势。再用求得的有效势带入方程中重新计算本征解, 多次迭代求解直至得到自洽结果。

Hartree 近似是全同粒子的单电子近似, 但是电子是费米子, 满足交换反对称性。因此 **Fock** 又在 **Hartree** 近似的基础上讲单电子波函数写成 **Slater** 行列式的形式, 被称为 **Fock** 近似 (**Slater, 1930; Fock, 1930**):

$$\Psi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{q}_1) & \psi_1(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{q}_N) \\ \psi_2(\mathbf{q}_1) & \psi_2(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{q}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{q}_1) & \psi_N(\mathbf{q}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

其中 $\mathbf{q}_i$ 包含第 i 个电子的位置和自旋两个指标。如此通过 **Hartree** 和 **Fock** 近似后, 我们仍然可以对 **Hartree-Fock** 函数的总能量期望值变分, 得到如下 **Hartree-Fock**

方程:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i \neq i'} \int d\mathbf{r}' \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \phi_i(\mathbf{r}) \\ & - e^2 \sum_{i \neq i', \parallel} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \phi_i'(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

上式中对自旋指标进行简化, $\parallel$ 表示自旋平行, 因此 $\mathbf{q}_i$ 可以简化为只有坐标的形式。虽然 Hartree-Fock 方程考虑了电子间的交换作用, 但是由于 Hartree-Fock 波函数单行列形式的局限性, 自旋反平行电子间的关联作用被忽略了。如果为了考虑关联效应而把系统波函数写成多行列式的形式, 计算量又让人望而却步。下文中要介绍的密度泛函理论解决了 Hartree-Fock 近似中遗漏的问题, 给出了严格的单电子理论模型。

2.1.3 密度泛函理论

1927 年 H. Thomas 和 E. Fermi 在他们的工作中指出, 固体以及原子、分子的基态物理性质可以用粒子的密度函数 ρ 来描述, 即系统总能是粒子密度函数的泛函。在研究非均匀电子气时, P. Hohenberg 和 W. Kohn 在此理论上提出了 H-K 定理:

定理 2.1. 对于不计自旋的全同费米子系统, 其基态能是粒子数密度函数的唯一泛函;

定理 2.2. 能量泛函在粒子数不变的条件下在且仅在基态粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 处取极小值, 并等于基态能量;

定理 (2.1-2.2) 中所提到的基态是非简并的。现考虑非相对论的相互作用电子体系, 其哈密顿量可以写成如下形式:

$$H = H_{int} + V_{ext} \quad (2.16)$$

其中 H_{int} 为电子的动能和电子间库伦相互作用之和:

$$H_{int} = T + V_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.17)$$

V_{ext} 为电子的定域外势, 即固体中离子芯构成的晶格势场对电子的相互作用:

$$V_{ext} = \sum_i V(\mathbf{r}_i) \quad (2.18)$$

所以当体系的总电子数、电子之间的库伦相互作用势、粒子质量和携带的电荷确定时，多电子体系的哈密顿量只和外势 V_{ext} 有关。由定理 (2.1) 可知，系统外势 V_{ext} 是系统基态电子数密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ 的函数。因此只要知道电子数密度，就可以得到外势、电子动能和库伦势能，从而唯一地确定系统的哈密顿量。也就是说，系统基态的任何性质都可以由其基态电荷数密度唯一确定。基态能可以写为：

$$\begin{aligned} E[\rho, V] &= \langle \psi[\rho] | (T + V_e + V_{ext}) | \psi[\rho] \rangle = T[\rho] + V_e[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &= T[\rho] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &\equiv F[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.19)$$

上式中 $E_{xc}[\rho]$ 表示电子间的交换关联能。定理 (2.2) 告诉我们，当且仅当 ρ 取系统基态电子数密度时，公式 (2.19) 中的能量泛函才能取得极小值。然而 ρ 、 $T[\rho]$ 、 $E_{xc}[\rho]$ 的具体形式目前来说还是未知的。为了解决这个问题，W. Kohn 和 L. J. Sham 提出用无相互作用体系的动能泛函 $T_0[\rho]$ 来代替真实的相互作用系统的动能泛函 $T[\rho]$ ，并把 $T[\rho]_0$ 和 $T[\rho]$ 相差的部分放到未知的交换关联能中，从而转变为单电子问题：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.20)$$

$$T_0[\rho] = \sum_i \int d^3\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) (-\nabla^2) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

这时系统总能对粒子数密度 $\rho(\mathbf{r})$ 的变分就变成了对 $\psi(\mathbf{r})$ 的变分，得到密度泛函理论的核心方程，Kohn-Sham 方程：

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

有了 Kohn-Sham 方程，我们便可以通过解方程 (2.22) 来确定基态单电子波函数 $\psi_i(\mathbf{r})$ 。通过 (2.20) 就可以得到系统基态的密度泛函，从而确定系统基态的其他物理量。和 Hartree-Fock 近似相比，密度泛函理论得到的单电子 Kohn-Sham 方程是严格的，但是其中多粒子系统相互作用的全部复杂性仍是未知的，包含在 $E_{xc}[\rho]$ 中。由于精确的交换关联能是无法写出的，因此我们需要对其做一些合理的近似。在实际研究当中，局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) (Hohenberg 和 Kohn, 1964; Perdew 和 Zunger, 1981; Ceperley 和 Alder, 1980) 和广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) (Becke, 1988; Langreth 和 Perdew, 1980; Perdew 等, 1996) 等是采用比较多的近似方法。

2.2 赝势

赝势的核心思想是在离子实内用变化平缓的势能代替真实但发散的势能，在固体能带论中有着十分重要的应用。由于大多数情况下，固体中芯态电子的波函数在实空间的局域性很强导致其在动量空间收敛很慢，因此在计算时间上来看十分不友好。再者多考虑的芯态电子会增加所计算的能带数目，也会相应的增加计算量。最重要的是，离子实的总能与材料的结构变化无关，因此只针对价电子总能的计算绝对精度要比全电子的精度高。通常情况下芯电子和价电子在能级上区分也较大，芯电子多填充在深能级，并且能带展宽较小、甚至为平带。而对于实际研究的材料体系，我们大都只关注其费米面附近的价电子能级。因此赝势方法在保证了解想势能求得的本征态和真实势能取的本征态相同的条件下还让计算量大大减小，在凝聚态领域受到了广泛的应用。

赝势的导出方法有很多种，下面我们将介绍最原始的基于正交平面波方法的推导。通过波函数的不同特点可以将坐标空间分为两个部分：近原子核区域和其他区域。近原子核区域就是原子核附近所在的局域，这部分电子由于与邻近原子的电子相互作用较小，所以波函数可以用紧束缚的芯电子波函数组成。其他区域的电子之间有较强的相互作用，因此波函数是相互交叠的价电子波函数。虽然离子芯对价电子有吸引作用，但由于正交化平面波方法中芯态和价态波函数正交使得离子芯对价电子还有一个排斥作用。因此原子核对价电子的库伦吸引势 $V(\mathbf{r})$ 和排斥势 $\sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|$ 之和便是价态电子的有效势，其中 E_v 、 E_c 分别为价态、芯态电子能级， $|\psi_v\rangle$ 、 $|\psi_c\rangle$ 分别是其对应的波函数。从图 2.1 可以看出，晶体周期势场 $V(\mathbf{r})$ 在原子核附近变化剧烈，而赝势 $V^{ps}(\mathbf{r})$ 则在原子核附近变化平缓。由赝势得到的波函数 $\psi^{ps}(\mathbf{r})$ 跟平面波一样变化缓慢，因此可以用平面波做基矢来加快计算。下面便是基于这种想法来推导赝势的。

价电子和芯电子满足定态薛定谔方程：

$$\begin{aligned} H|\psi_v\rangle &= E_v|\psi_v\rangle \\ H|\psi_c\rangle &= E_c|\psi_c\rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

利用类似正交化平面波的条件，我们可以构造晶体的赝波函数：

$$|\psi_v^{ps}\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c \langle \psi_c | \psi_v^{ps} \rangle |\psi_c\rangle \quad (2.24)$$

将 $H - E_v$ 作用到上式两边便可得到赝波函数满足的方程：

$$(T + V + \sum_c (E_v - E_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|) |\psi_v^{ps}\rangle = E_v |\psi_v^{ps}\rangle \quad (2.25)$$

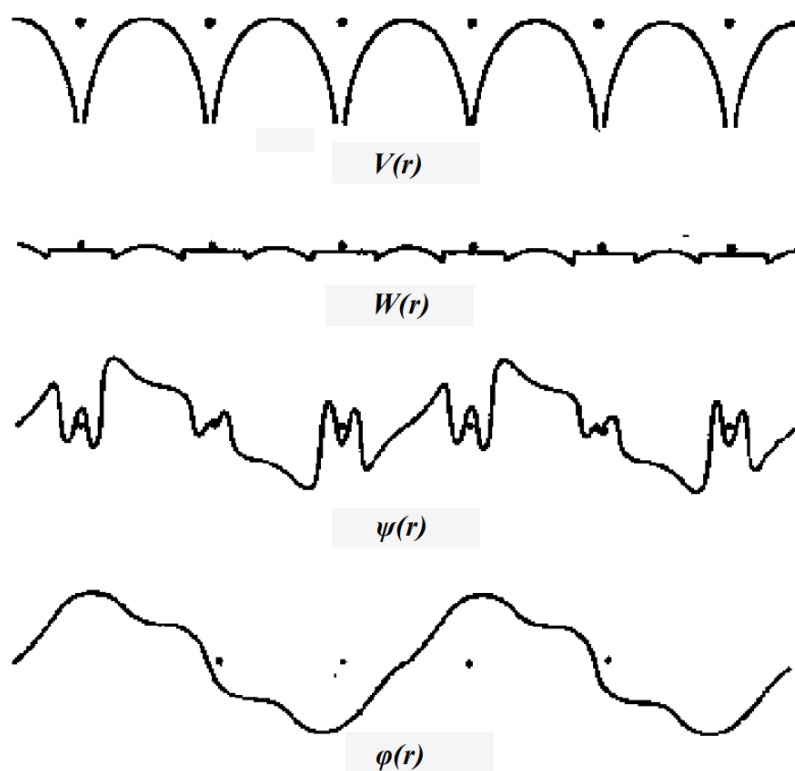


图 2.1 赝势。(a) 晶体周期势场 $V(r)$, (b) 布洛赫波函数, (c) 赝势, (d) 赝波函数。图片摘自 (黄昆 等, 1979)。

Figure 2.1 Pseudopotential. (a) is the period potential field for lattice. (b) is the Bloch wave function. (c) is the pseduopotential. (d) is the wave function for pseduopotential.

虽然赝势方法不仅计算量减少,还能得到晶体中真实价态电子的本征态,但是赝势的产生却并非易事。最初赝势产生的方法是经验赝势法 (Empirical Pseudopotential Method),即用实验拟合出的 $V(\mathbf{k})$ 值求解薛定谔方程,并用得到的本征值和波函数来实验数据做比较。如果相差较大,则通过对 $V(\mathbf{k})$ 修改直至得到的结果与实验数据相近。经验赝势法不仅计算量大,其可移植性也不强,通常因为化学环境的改变而失去适用性。按照密度泛函理论的思想,构造能用于不同化学环境的没有任何附加实验参数的赝势是势在必行的,这类赝势也成为第一性原理原子赝势。目前使用比较广泛的第一性原理原子赝势有三种:模守恒赝势 (Norm-Conserving Pseudo-Potential)、超软赝势 (Ultra-Soft Pseudo-Potential) 和投影缀加平面波方法赝势 (Projector Augmented-Wave Method Pseudo-Potential, PAW)。

2.3 Wannier 函数

对于存在周期性势场的晶体来说,单电子本征波函数是按照晶体周期性势场调幅的平面波。由于 Bloch 波函数 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是周期性的,因此 Bloch 表象常被用于理想晶体的第一性原理计算。 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 是跟动量和实空间晶胞格矢相关的 U(1) 相位, n 、 $\mathbf{k}$ 分别是能带指标和动量指标。然而由于 Bloch 波函数相对延展,在处理电子比较局域的强关联、磁性、分析波恩有效电荷、化学键或者表面问题的时候在局域 Wannier 基下会更方便一些。

Bloch 表象和 Wannier 表象不是相互独立的,可以通过傅里叶变换相互转化。Bloch 波函数在 $\mathbf{k}$ 空间按照格矢展开为傅里叶级数,其系数便是 Wannier 函数。因此利用 Bloch 函数的正交性不难证明 Wannier 函数的正交性。每个 Wannier 函数都以某个晶格格点为中心,且不同格点的 Wannier 函数彼此正交,这也印证了 Wannier 函数局域的特点。在 Bloch 表象下的薛定谔方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = Ee^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

$$H_{\mathbf{k}}e^{i\phi(\mathbf{k})}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})e^{i\phi(\mathbf{k})}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

上式中 $H_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}He^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, $e^{i\phi(\mathbf{k})}$ 为任意的 U(1) 相位因子。由此可以看出, $e^{i\phi(\mathbf{k})}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 和 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 都是 $H_{\mathbf{k}}$ 的本征态,且本征值都是 $E(\mathbf{k})$ 。但是不确定的相位因子导致了 Wannier 函数的任意性,从而影响了 Wannier 函数在实空间的局域性和在实际计算中的应用。因此如何优化 U(1) 相位因子从而得到最局域化的 Wannier 函数至关重要。

2.3.1 最局域的 Wannier 函数

正如上文所说, Bloch 波函数和 Wannier 波函数存在傅里叶变换的关系, 具体如下:

$$\omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (2.29)$$

其中 $\omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ 代表 Wannier 波函数, n 、 $\mathbf{R}$ 分别为能带指标和实空间位置坐标, V 是原胞体积。Bloch 波函数周期性部分中不确定的 $U(1)$ 相位会影响到 Wannier 函数的形状和空间分布, 在多能带系统中的一般表达式为:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \rightarrow \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) u_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

为了解决 $U_{mn}(\mathbf{k})$ 优化的问题, 从而得到最局域化的 Wannier 函数, Ivo Souza, Nicola Marzari 和 David Vanderbilt 提出了 SMV 算法 (Marzari 和 Vanderbilt, 1997; Marzari 等, 2012)。SMV 算法的核心思想是在实空间定义一个表示 Wannier 函数局域性的函数, 通过求其极小值来得到最局域的 Wannier 函数。该函数的形式为:

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_n (\langle \mathbf{r}^2 \rangle_n - \langle \mathbf{r} \rangle_n^2) \\ &= \sum_n [\langle \omega_{n0}(\mathbf{r}) | \mathbf{r}^2 | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle - |\langle \omega_{n0}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2] \end{aligned} \quad (2.31)$$

根据 Ω 的规范变换性质, 可将其写成规范不变项 Ω_I 和取决于相位 $U(\mathbf{k})$ 的规范变换项 $\tilde{\Omega}$ 之和:

$$\begin{aligned} \Omega &= \Omega_I + \tilde{\Omega} \\ &= \Omega_I + \Omega_D + \Omega_{OD} \end{aligned} \quad (2.32)$$

其中 Ω_D 、 Ω_{OD} 分别是依赖规范变换的对角项和费对角项, 具体形式为:

$$\Omega_I = \sum_n [\langle \omega_{n0}(\mathbf{r}) | \mathbf{r}^2 | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{m\mathbf{R}} |\langle \omega_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2] \quad (2.33)$$

$$\Omega_D = \sum_n \sum_{\mathbf{R} \neq 0} |\langle \omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (2.34)$$

$$\Omega_{OD} = \sum_{n, m \neq n} \sum_{\mathbf{R}} |\langle \omega_{m\mathbf{R}}(\mathbf{r}) | \mathbf{r} | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (2.35)$$

由于 Ω 是相位 $U(\mathbf{k})$ 的函数, 所以我们可以离散化的布里渊区中定义交叠积分 $M_{nm}^{\mathbf{k}\mathbf{b}} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle$, 然后用共轭梯度法求解极小值。最终 Ω 可以表示成如下形式:

$$\Omega_I = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \text{Tr}[P^{\mathbf{k}} Q^{\mathbf{k}+\mathbf{b}}] \quad (2.36)$$

$$\Omega_D = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_n (-\text{Im}(\ln M_{nn}^{\mathbf{k}\mathbf{b}}) - \mathbf{b} \cdot \langle \mathbf{r} \rangle_n)^2 \quad (2.37)$$

$$\Omega_{OD} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_{m \neq n} |M_{nn}^{\mathbf{k}\mathbf{b}}|^2 \quad (2.38)$$

其中 $P^{\mathbf{k}} = \sum_n |u_{n\mathbf{k}} \rangle \langle u_{n\mathbf{k}}|$, $Q^{\mathbf{k}} = 1 - P^{\mathbf{k}}$ 。 $\mathbf{b}$ 是 $\mathbf{k}$ 和其最近邻点 $\mathbf{k}'$ 之间的连接矢量, 权重为 $\omega_{\mathbf{b}}$ 。 Ω_I 是能带投影操作在 $\mathbf{k}$ 空间的色散。不难看出, 当 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的子空间匹配越好时, Ω_I 越小、能带越光滑、Wannier 函数越局域。由于孤立能带的整体平滑性是固定的, 因此 Ω_I 是规范不变的, 这时我们只需优化 $\tilde{\Omega}$ 。但如果我们所关注的能带和其他能带交叠在一起, Ω_I 会随相位 $U(\mathbf{k})$ 变化, 此时就需要通过优化 Ω_I 来得到局域的 Wannier 函数了。假设在一个有 N_{tot} 条能带的系统中, 我们关注的能带有 N 条, 对应的 Wannier 函数空间为 $S(\mathbf{k})$ 。我们要做的便是求出 Ω_I 的极小值, 此时找到 N 条独立能带在全局是最光滑的。再对 $\tilde{\Omega}$ 进行优化, 就能得到一组么正矩阵 $U(\mathbf{k})$ 使得:

$$u_{n\mathbf{k}}^W = \sum_{m=1}^{N_{tot}} U_{mn}(\mathbf{k}) u_{m\mathbf{k}} \quad (2.39)$$

$u_{n\mathbf{k}}^W$ 做傅里叶变换后便是最局域化的 Wannier 函数, W 表示 Bloch 波函数对应的 Wannier 函数是最局域的。此时把 Bloch 表象下的对角的哈密顿量进行么正变换 $H_{\mathbf{k}} = U^\dagger(\mathbf{k}) H(\mathbf{k}) U(\mathbf{k})$, 然后再做傅里叶变换就可以得到最局域 Wannier 函数基下实空间的紧束缚哈密顿量:

$$H_{mn}^W(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_{tot}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} H_{mn}^W(\mathbf{k}) \equiv \langle m0 | \hat{H} | n\mathbf{R} \rangle \quad (2.40)$$

有了 (2.40), 便可以通过傅里叶变换得到倒空间任意一个 $\mathbf{k}$ 点的哈密顿量, 进而得到能量本征态。由于实空间哈密顿量的矩阵元 $H_{mn}^W(\mathbf{R})$ 随着 $\mathbf{R}$ 的增加而减小, 而且会在临界值 $\mathbf{R}_c$ 处减小到 0。那么我们在构造最局域化 Wannier 函数时, 只需要把周期边界条件取到比 $\mathbf{R}_c$ 大的值即可。Wannier 函数局域性越强, $\mathbf{R}_c$ 越小, 需要计算的离散化的 $\mathbf{k}$ 点也就越少。并且由于傅里叶变换得到的倒空间 $\mathbf{k}$ 点的能量本征值精度很高, 所以最局域化的 Wannier 在材料计算的应用中具有重要的意义。

2.3.2 原子轨道 Wannier 函数

尽管上述 SMV 方法在紧束缚哈密顿量计算、化学键分析等领域取得了巨大的成功，还在计算内禀反常霍尔系数的工作中做出突出的贡献。但是它在计算晶体的电子结构时，没有考虑到晶体的对称性 (Evarestov 等, 2003; Smirnov 和 Usvyat, 2001)。也就是说，即便 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 点是由晶体某个对称性联系在一起的，但是他们的本征态却是独立计算的。因此 $H_{mn}^W(\mathbf{R})$ 也会缺失相应的晶体对称性，从而使布里渊区中能带应该简并的地方出现误差导致的劈裂。由于一些能带劈裂很难说清楚是本征的还是计算误差导致，因此会对我们分析系统的物理性质带来诸多不便。

针对上述问题的解决方法有两种：一种是把晶体对称性加到 SMV 方法的推导当中；二是利用原子轨道投影来使 Wannier 函数满足对称性。对于第一种方法，Sakuma R. 及其合作者虽然做了一些深入研究，在优化的每一步都要求 $U(\mathbf{k})$ 满足 $\mathbf{k}$ 对应的 Little Group。因此，虽然此方法能满足晶体系统的所有对称性，但是计算量有些繁重。对于有自旋轨道耦合的体系，我们在构造 Wannier 轨道时会发现所得结果的对称性和收敛性一般比较差，此时采用第二种方法就可以很好解决这个问题。我们可以先构造一个不考虑自旋轨道耦合的原子轨道 Wannier 函数，再根据原子轨道特征在哈密顿量中加上相应的自旋轨道耦合矩阵，这样获得的对应的有自旋轨道耦合系统的哈密顿量对称性较好。采用第二种方法还有一个好处是，如果我们知道了 Wannier 函数的轨道特征就等于知道了这组基函数在晶体各个对称操作下的变换形式。如果此时系统的原子轨道恰好比较少，那么此时得到的模型哈密顿量基本上可以和 Tight-Binding Model (TB Model) 的对称性不相上下，甚至还可以进一步计算布里渊区任意 $\mathbf{k}$ 点的不可约表示。由于第二种方法的优越性，下面我们着重讲一下第二种原子轨道 Wannier 函数方法。

首先，我们需要定义一个投影矩阵 $A_{mn}^{\mathbf{k}} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \phi_n \rangle$ ，其中 ϕ_n 为原子轨道。再将 N 条目标能带投影到 N_{tot} 个 Bloch 波函数 $\psi_{\mathbf{k}}$ 上：

$$|\psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m=1}^{N_{tot}} A_{mn}(\mathbf{k}) |u_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.41)$$

构造原子轨道 Wannier 函数方法与 SMV 算法类似。首先需要先使用 SMV 算法将优化 Ω_I 得到的一组全局最光滑的独立能带，这里初始的 U 矩阵可以用么正化的投影矩阵 $A_{mn}^{\mathbf{k}}$ ；再用原子轨道投影得到的 Bloch 函数的么正旋转矩阵 $U(\mathbf{k})$ 来获得最具局域化 Wannier 波函数：

$$|\psi_{n\mathbf{k}}^W\rangle = \sum_m |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \phi_n \rangle = \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (2.42)$$

我们可以看出，构造最局域 Wannier 函数和原子轨道 Wannier 函数类似，唯一不同的地方是初始化 $U(\mathbf{k})$ 后没有对 $\tilde{\Omega}$ 进行优化。由于一般情况下，只要能带成分分析比较合理，那么原子轨道投影得到的展宽也就相对合理。所以 $\tilde{\Omega}$ 的进一步优化得到的原子轨道投影展宽收益不大，不但降低了系统对称性且浪费时间。

由于此时原子轨道 Wannier 函数的构造还是在不考虑晶体对称性的基础上做的，所以下一步我们需要对体系哈密顿量进行对称化处理。通过考虑晶体的对称性，整个布里渊区的 $\mathbf{k}$ 点可以由一小部分布里渊区中的 $\mathbf{k}$ 通过晶体对称操作 $\tilde{P}_{\alpha|t}$ 得到，这一小部分布里渊区被称作简约布里渊区。

设第 i 个原子上的轨道 A 有 Bloch 波函数为：

$$\phi_{iA\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A(\mathbf{r} - \tau_i - \mathbf{R}) \quad (2.43)$$

假设晶体有对称性 $\alpha|t$ 使得第 i 个原子上的轨道 A 变换到第 j 个原子上的轨道 B ，即 $t + \alpha\tau_i = \tau_j + \mathbf{R}_0$ ，则有：

$$\begin{aligned} \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \phi_{iA\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A(\mathbf{r} - \tau_i - \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A(\alpha^{-1}\mathbf{r} - \alpha^{-1}t - \tau_i - \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A(\mathbf{r} - t - \alpha\tau_i - \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \phi_A(\mathbf{r} - \tau_j - \mathbf{R}_0 - \mathbf{R}) \\ &= \phi_{jB,\alpha\mathbf{k}} e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \end{aligned} \quad (2.44)$$

在晶体对称性操作下，原子轨道基下的哈密顿量也会有所简化：

$$\begin{aligned} H_{iA,jB}(\mathbf{k}) &= \langle \phi_{iA\mathbf{k}} | \hat{H} | \phi_{jB\mathbf{k}} \rangle \\ &= \langle \phi_{iA\mathbf{k}} | \hat{P}_{\{\alpha|t\}}^\dagger \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \hat{H} \hat{P}_{\{\alpha|t\}}^\dagger \hat{P}_{\{\alpha|t\}} | \phi_{jB\mathbf{k}} \rangle \\ &= \langle \phi_{i'A'\alpha\mathbf{k}} | \hat{H} | \phi_{j'B'\alpha\mathbf{k}} \rangle e^{i\alpha\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_{A'0}-\mathbf{R}_{B'0})} \end{aligned} \quad (2.45)$$

因此，我们可以得到变换矩阵：

$$A_{mn}(\mathbf{k}) = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \phi_{iA\mathbf{k}} \rangle = \langle \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \psi_{m\mathbf{k}} | \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \phi_{iA\mathbf{k}} \rangle = \langle \psi_{m\alpha\mathbf{k}} | \phi_{jB,\alpha\mathbf{k}} \rangle e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned}
 M_{mn}^{kb} &= \langle u_{m,\mathbf{k}} | u_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle \\
 &= \langle \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \psi_{m,\mathbf{k}} | \hat{P}_{\{\alpha|t\}} \phi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle \\
 &= \langle e^{-i\alpha\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}} \psi_{m,\alpha\mathbf{k}} | e^{-i\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{b})\cdot\mathbf{t}} \psi_{n,\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{b})} \rangle \\
 &= M_{mn}^{\alpha\mathbf{k},\alpha\mathbf{b}} e^{-i\alpha\mathbf{b}\cdot\mathbf{t}}
 \end{aligned} \tag{2.47}$$

由 (2.46-2.46) 可看出，布里渊区中的任意一点 $\mathbf{k}'$ 的投影矩阵和交叠矩阵完全可以由简约布里渊区 $\mathbf{k}$ 点给出。因此在构造原子轨道 Wannier 函数时，只需在简约布里渊区进行离散取点即可。

2.4 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 模型

上一章节的讨论指出，利用晶体的对称性可将布里渊区能带求解的计算大大简化。 $\mathbf{k}$ 点对称性越高，对应等价的 $\mathbf{k}'$ 的数目越多，能带简并度也越高。当倒格矢远离高对称点 $\mathbf{k}$ 时，因为波矢群的减小，能带的一些简并度将会解除。虽然我们可以通过上述推导得到整个布里渊区的能带，但是在一些研究中我们关注的电子态只分布在很小的一个能量范围内。例如半导体研究中的载流子主要分布在导带底和价带顶附近大约 $k_B T$ 的范围，室温下这个范围约为 $26meV$ ，因此只有很小的一部分区域的电子对导电性有贡献。此时用传统的能带计算方法并不能给出精确的导电性，因此 J. Bardeen 和 F. Seitz 与其合作者引入了 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰方法 (Voon 和 Willatzen, 2009; Liu 等, 2010)。

2.4.1 微扰理论

将 Bloch 波函数 $\psi_{n\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}$ 带入单电子薛定谔方程得：

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{2.48}$$

将 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 在 $\mathbf{k} = 0$ 处按照能带波函数展开 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|_{\mathbf{k}=0} = \sum_{n'} C_{n'n} u_{n'0}(\mathbf{r})$ ，再带入上式有：

$$\sum_{n'} \left\{ [E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}] \delta_{n'n} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{n'n} \right\} C_{n'n} = E(\mathbf{k}) C_{n'n} \tag{2.49}$$

公式 (2.49) 中左侧 $\mathbf{P}_{n'n} = \int_{BZ} d\mathbf{r} u_{n0}^* \mathbf{p} u_{n'0}(\mathbf{r})$ ，第二项就是 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 微扰项。通过严格对角化哈密顿量便能得到 $E_{n\mathbf{k}}$ 。如果我们关心的能带只有寥寥几条且分布在费米面附近，那么用尽量少的能带对应的等效物理体系来描述复杂的体系正是 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 模型的核心思想。在考虑二阶微扰的过程中，远离费米面的能带 (II) 会对费米面附近的能带 (I) 产生一个二阶修正，最终我们可以得到 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 模型的一般形式：

$$H_{\alpha\alpha'}^{kp}(\mathbf{k}) = [E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}] \delta_{\alpha\alpha'} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{\alpha\alpha'} + \frac{\hbar^2 k^i k^j}{2m_0^2} \sum_{\beta \in \Pi} \{p_{\alpha\beta}^i p_{\beta\alpha'}^j [\frac{1}{E_\alpha(0) - E_\beta(0)} + \frac{1}{E_{\alpha'}(0) - E_\beta(0)}]\} \quad (2.50)$$

其中 $\alpha, \alpha' \in \Pi, \beta \in \mathbf{I}, i, j = x, y, z$ 。

(2.50) 中 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 模型哈密顿量的参数原则上可以由对称性严格得到，但是由于计算复杂，所以我们一般都用跟第一性原理得到的能带拟合来得到。因此通过不变量理论得到最小参数化的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 哈密顿量是最关键的一步。

2.4.2 不变量理论

首先，我们需要介绍几个群论中几个重要的定义。设 $\psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 是群 G 的一个 n 维表示的基函数，则群元 R 表示矩阵 $D(R)$ 的定义为：

$$R\psi_i(\mathbf{r}) \equiv \psi'_i(\mathbf{r}) \equiv \psi_i(R^{-1}\mathbf{r}) = \sum_j \psi_j(\mathbf{r}) D_{ji}(R) \quad (2.51)$$

$$D_{ji}(R) = \langle \psi_j | R | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | \psi'_i \rangle \quad (2.52)$$

于是定义在向量空间 $\{\psi_i\}$ 的向量 $\mathbf{x} = (x_1, x_1, \dots, x_n)^T$ 和哈密顿量 $H(\mathbf{k})$ 满足以下操作：

$$R\mathbf{x} \equiv \mathbf{x}' = D\mathbf{x} \quad (2.53)$$

$$RH(\mathbf{k}) \equiv H'(\mathbf{k}) = \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | \psi \rangle H \langle \psi | \psi' \rangle = D^{-1}(R)H(\mathbf{k})D(R) \quad (2.54)$$

如果体系的 $k \cdot p$ 模型哈密顿量对应的体系满足 G 群对称性，即具有 G 群的不变性，则不变量哈密顿量有：

$$R^{-1}H(R^{-1}\mathbf{k}) = D(R)H(R^{-1}\mathbf{k})D^{-1}(R) = H(\mathbf{k}) \quad (2.55)$$

尽管 (2.55) 式对 G 群中任何一个群元都适用，但是根据阿贝尔群的特性，我们只需要考虑生成群元。无论得到群元的表示矩阵还是特征标，都可以使用不变量理论。最后哈密顿量可以写成 $k_i, i = x, y, z$ 的组合和 n^2 个线性独立的 X_i 矩阵乘积形式 (Voon 和 Willatzen, 2009; Liu 等, 2010)。 X_i 矩阵又被称作矩阵基，在群元操作下有如下形式：

$$X'_i = R^{-1}X_i = D(R)X_iD^{-1}(R) = \sum_j X_j D_{ji}^{(X)}(R) \quad (2.56)$$

其中 $D_{ji}^{(X)}(R)$ 就是在群元操作 R 下以 X_i 矩阵为基的表示矩阵。我们把 n^2 个 X_i 矩阵标号为 X^{lk} , ($l, k = 1, \dots, n$), 则有:

$$X_{l'k'}^{lk} = \delta_{ll'} \delta_{kk'} \quad (2.57)$$

X^{lk} 矩阵在乘法规则下有以下关系:

$$D_{im} X_{mn}^{i'j'} D_{nj}^{-1} = \sum_{m'n'} X_{ij}^{m'n'} D_{m'n',i'j'}^{(X)} \quad (2.58)$$

将 (2.57) 带入上式即可得到 X^{lk} 的表示矩阵:

$$D_{ij,i'j'}^{(X)} = D_{ii'} D_{jj'}^{-1} = D_{ii'} D_{jj'}^* \quad (2.59)$$

从上式可以看出, X^{lk} 的表示矩阵 $D^{(X)}$ 可以理解为 $D \otimes D^*$ 直积的形式, 特征标为:

$$\chi^{(X)}(R) = |\chi(R)|^2 \quad (2.60)$$

一般的直积表示都可以约化, 约化后的不可约表示 γ 的表示矩阵记为 $X^{(\gamma)}$. $k \cdot p$ 模型中 $\mathbf{k}$ 的多项式也可以构成不可约表示 γ 的基矢, 记作 $\mathbf{k}^{(\gamma)}$. 不变量的哈密顿量可以表示为相同表示对应的基矢的乘积:

$$H(\mathbf{k}) = \sum_{\gamma} a_{\gamma} \sum_l X_l^{(\gamma)} \mathbf{k}_l^{(\gamma)} \quad (2.61)$$

其中 a_{γ} 是只跟表示有关的参数。有了哈密顿量, 我们便可以验证 (2.55) 式的成立:

$$\begin{aligned} H'(\mathbf{k}') &\equiv R^{-1} H(R^{-1} \mathbf{k}) = \sum_{\gamma} a_{\gamma} \sum_l R^{-1} X_l^{(\gamma)} R^{-1} \mathbf{k}_l' \\ &= \sum_{\gamma} a_{\gamma} \sum_l \left(\sum_i X_i^{(\gamma)} D_{il}^{(\gamma)} \right) \left(\sum_j (D^{-1})_{lj}^{(\gamma)} \mathbf{k}_j^{(\gamma)} \right) \\ &= \sum_{\gamma} a_{\gamma} \sum_{ij} \delta_{ij} X_i^{(\gamma)} \mathbf{k}_j^{(\gamma)} \\ &= H(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.62)$$

第3章 过渡金属单硅化合物的第一性原理计算

随着拓扑（晶体）绝缘体 (Zhang 等, 2009; Fu, 2011; Hsieh 等, 2012)、拓扑半金属 (Weng 等, 2015) 的发现和拓扑能带论的发展完善，拓扑态的研究已经从电子系统逐渐蔓延到声子、光子、磁子等系统中 (Li 等, 2017; Yao 等, 2017; Lu 等, 2014; Zhang 等, 2018)。在声学系统中，kHz 量级的拓扑态 (Süsstrunk 和 Huber, 2016; Huber, 2016) 在过去几年中已经被研究的十分广泛，但是这些拓扑声子都是在人工超材料中实现的，对应的声子也都是经典波。超材料的发展纵然带动了拓扑声子、拓扑光子研究的发展，但是对于凝聚态物理中更重要的参与热导、电声耦合等过程的声子能量都是在 THz 数量级的，是由晶体中原子振动产生的格波。相对于电磁波来说，声波虽然没有自旋、不会对磁场响应，于是量子自旋霍尔效应、量子反常霍尔效应这些电子系统中重要的拓扑物理并不能直接应用于声子系统中。但是拓扑材料中无耗散的表面态告诉我们，研究晶体中声子拓扑的分类以及寻找拓扑声子材料仍然是有意义的事情。2018 年年初，我们组首次在声子体系中预言了两类“双外尔点” (double Weyl point) (Zhang 等, 2018)，分别具有三重简并和四重简并两种能带结构，为量子极限下拓扑声子态的研究开辟了新的方向。

3.1 双外尔点

双外尔点是相对于单外尔点 (single Weyl point) 来说的 (Fang 等, 2012; Huang 等, 2016)。如图 3.1 (a)，单外尔点是两条能带相交叉形成的，哈密顿量的最简单形式可以写为 $H = \frac{\hbar}{2} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 。如果分别用组成单外尔点的两条能带计算 wilson loop，则会得到 ± 1 的陈数，所以才称这类外尔点为单外尔点。双外尔点，顾名思义，就是组成外尔点的能带中有陈数为 ± 2 的能带。图 3.1 (b-d) 中展示的是三类双外尔点。第一种双外尔点是两条能带简并而成的，分别用两条能带计算陈数得到的结果是 $+2, -2$ ，因此这是第一类双外尔点。第二种双外尔点是三重简并点，其最简哈密顿量为 $H = \mathbf{k} \cdot \mathbf{L}$ ，其中 $\mathbf{L}$ 为角动量为 1 的旋转表示矩阵。分别用三条能带计算陈数得到的结果是 $+2, 0, -2$ 。因此此类外尔点也被称为双外尔点，或者自旋为 1 的外尔点 (“spin-1 Weyl”)。第三种双外尔点是四重简并点，其最简哈密顿量为 $H = \mathbb{I} \otimes \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 。如果我们用两两能带计算陈数，可以得到 $+2, -2$ 。通过模型哈密顿量也可以看出，此类双外尔点是由两个手性相同的单外尔点重

合得到，我们又称之为“Charge-2”狄拉克点，区别于之前两个手性相反的单外尔点组而成的狄拉克点。我们组首次在过渡金属单硅化物中发现了如图 3.1 (c-d) 两类双外尔点，分别分布在布里渊区中心和边界。

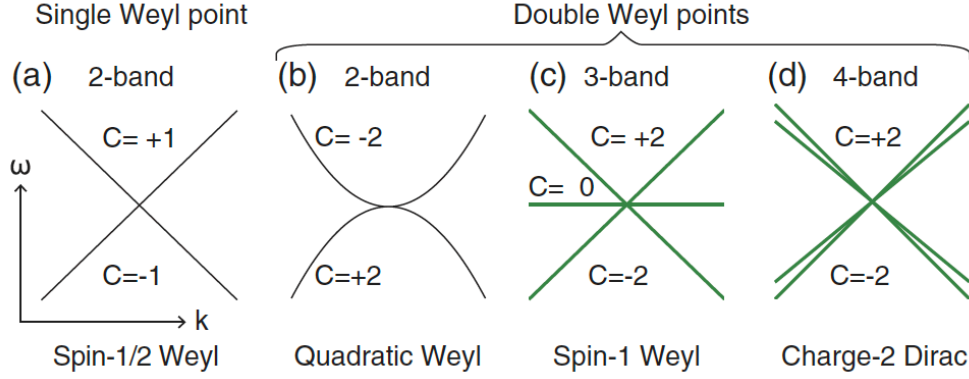


图 3.1 单外尔点和双外尔点的定义。(a) 图为单外尔点，组成外尔点两条能带的陈数分别为 ± 1 。单外尔点的能带沿着各个方向都是线性色散，例如外尔半金属材料 $TaAs$ 中的外尔点。(b) 为第一种双外尔点，由两条能带交叉而成，组成双外尔点两条能带的陈数分别为 ± 2 。此类外尔点的能带至少在两个方向是呈现二次型色散的。(c) 第二种双外尔点，由三条能带交叉而成，组成双外尔点三条能带的陈数分别为 $0, \pm 2$ 。这类外尔点的三条能带沿着各个方向都是线性色散。(d) 第三种双外尔点，由四条能带交叉而成，组成双外尔点四条能带两两计算其陈数分别为 ± 2 。此类双外尔点因为由两种手性相同的单外尔点组成，所以又被称作 **charge-2** 狄拉克点，与手性相反的外尔点组成的狄拉克点相对应。

Figure 3.1 Definitions for single Weyl points and double-Weyl points. (a) is the single Weyl point consisting of two bands, (b-d) are three different kinds of double-Weyl points formed by 2, 3, and 4 bands.

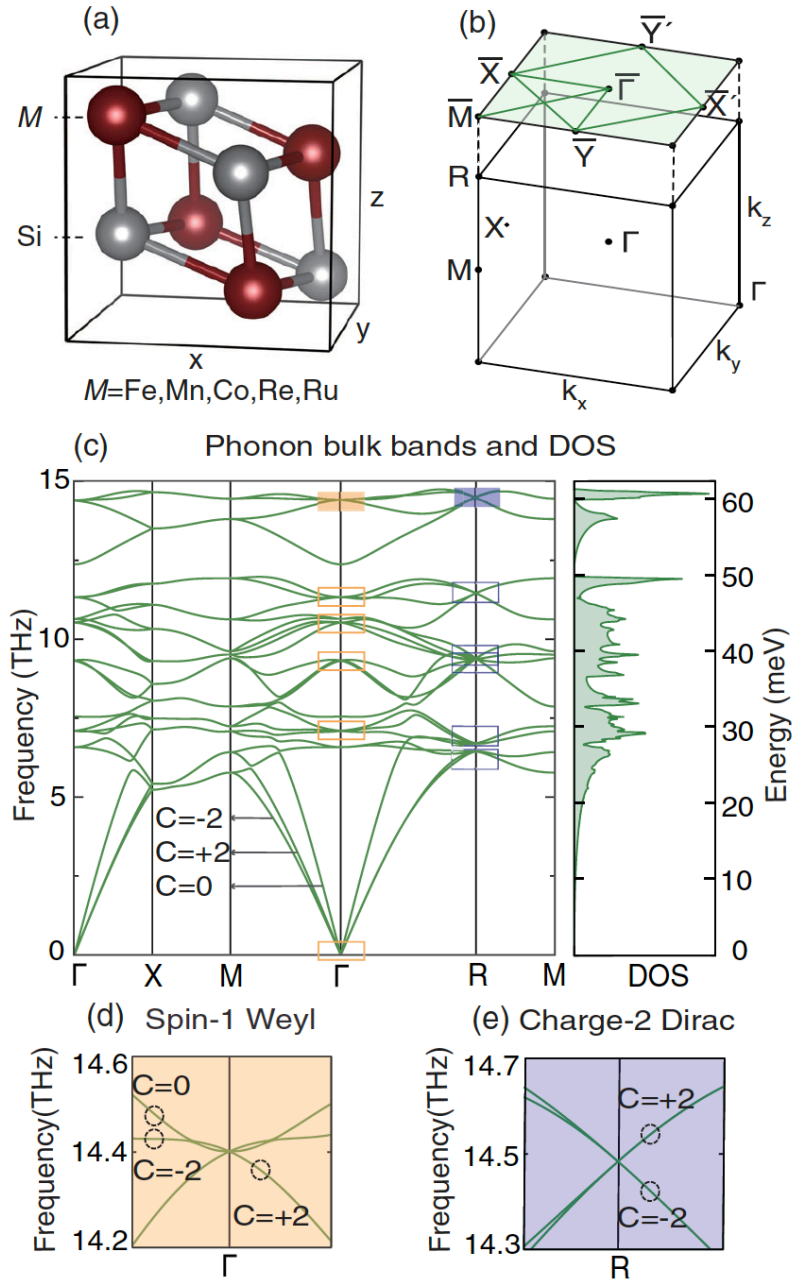


图 3.2 MSi 家族材料以 $FeSi$ 为例的晶体结构以及声子能带拓扑分析。(a) 为 MSi 家族材料的晶体结构示意图，每个原胞中都包含 4 个过渡金属元素和四个硅元素，(b) 为 MSi 家族材料的布里渊区以及沿 (001) 投影后的表面布里渊区，(c) $FeSi$ 的声子谱和声子态密度，其中橙色方框中的三重简并点都是 **spin-1** 类型的双外尔点，紫色方框中的四重简并点都是 **charge-2** 类型的双外尔点，(d) $FeSi$ 中 **spin-1** 类型的双外尔点，(e) $FeSi$ 中 **charge-2** 狄拉克点类型的双外尔点。

Figure 3.2 Topological phonons in $FeSi$. (a) is the crystal structure for MSi family materials, and (b) is the Brillouin zone. (c-d) are the bulk dispersion for $FeSi$.

3.2 过渡金属单硅化合物家族：拓扑双外尔声子材料

3.2.1 声子谱和双外尔点

图 3.2 (a-b) 为过渡金属单硅化合物的晶体结构和布里渊区。过渡金属单硅化合物家族包括 *FeSi*, *MnSi*, *CoSi*, *ReSi*, *RuSi*。他们都属于 #198 号空间群，简单立方结构。每个原胞中包含 8 个原子，因此对应的声子谱中含有 24 支能谱。通过第一性原理计算后，我们得到了 *FeSi* 的声子谱和态密度，如图 3.2 (c-d)。在 Γ 点，21 支光学模式根据其能带表示可以写为 $\Gamma = 2A + 2E + 5T$ ，其中 A 、 E 、 T 分别代表一维、两维和三维能带表示。

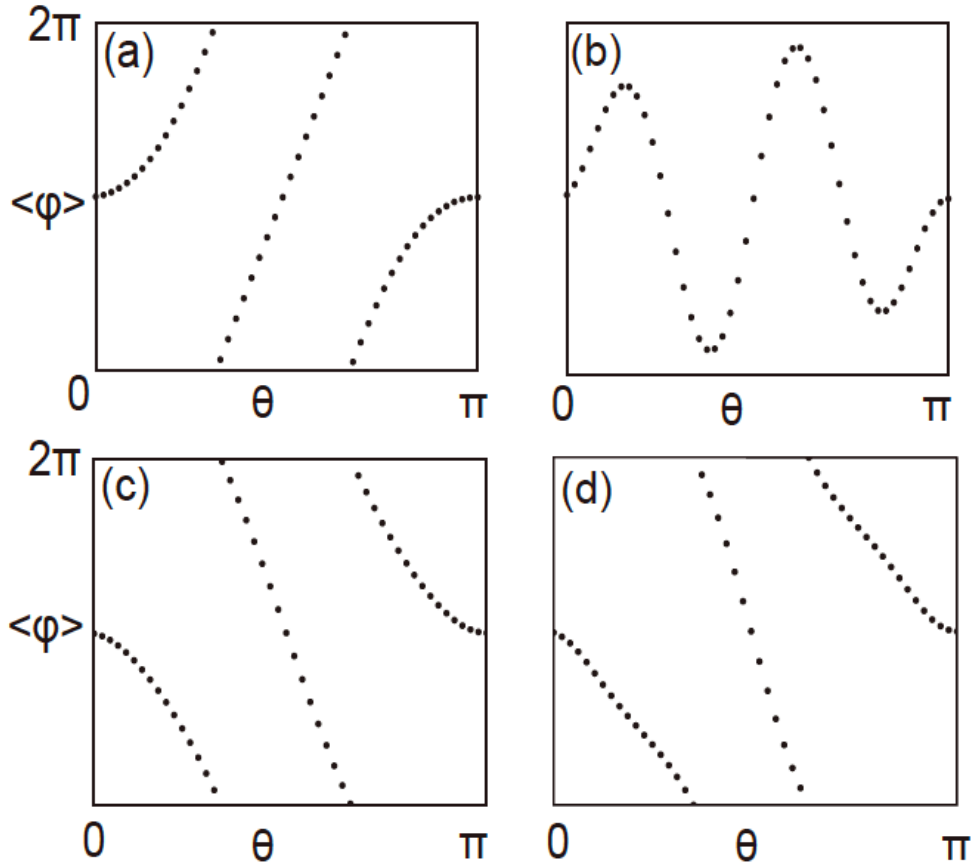


图 3.3 *FeSi* 中外尔点的 Wilson loop 计算结果。(a-c) 为 *FeSi* 材料中 Γ 点光学支第 22、23、24 条能带计算结果，我们可以看到这三条能带所带陈数分别为 +2,0,-2，(d) 为 R 点 21 加 22 两条能带的计算结果，所计算的陈数为-2。

Figure 3.3 Wilson loop result for *FeSi*. (a-c) are the Wilson loop results for the 22nd, 23rd, and 24th band at Γ point. (d) is the result for the sum of 21st and 22nd band at R point.

三维材料的声学支都有三条能带组成，其中一条为声学支纵波，另外两只为声学支横波。图 3.2 (c) 所示的声学支为三重表示。通过 Wilson loop(Yu 等, 2011) 计算三条声学支能带后得知，其纵波的陈数为 0，横波对应的陈数为 ± 2 。此声学

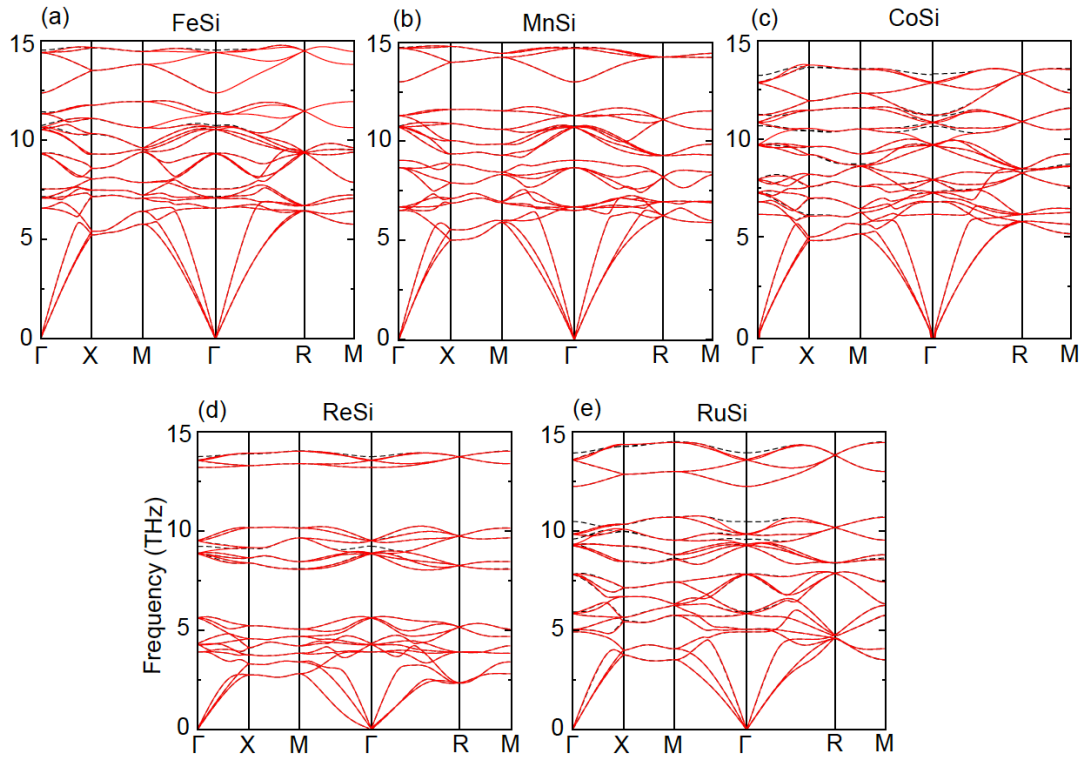


图 3.4 MSi 材料家族其他材料的声子色散图。(a-e) 分别是 $FeSi$ 、 $MnSi$ 、 $CoSi$ 、 $ReSi$ 、 $RuSi$ 的声子色散图，他们都具有类似的声子谱和相同的双外尔点。其中黑色虚线代表考虑离子实带波恩有效电荷后纵波-横波劈裂的计算结果 (LO-TO splitting)。

Figure 3.4 Phonon dispersions for the rest of MSi family materials.

支的陈数和上文中对 spin-1 weyl 的定义一样，因此 MSi 材料家族中的声学支都是 spin-1 Weyl 对应的双外尔点。在此需要强调的一点是，所有三维系统的声学支都是 spin-1 Weyl ，除非有 $\mathcal{PT}$ 对称性使得两条横模简并在一起。但是由于声学支两条横模的群速度同号，沿着布里渊区的任何方向都没有打开的能隙，因此此双外尔点对应的拓扑表面态是观察不到的。图 3.2 (c) 中的 Γ 点光学支三重简并能带放大图如图 3.2 (d) 所示。对这三条光学支能带进行 Wilson loop 计算后得到陈数为 $0, \pm 2$ 的结果，如图 3.3 (a-c)。因此 MSi 材料家族中 Γ 点所有的三重简并都是 spin-1 Weyl 对应的双外尔点，且受到 C_3^{111} 对称性和时间反演对称性的保护。图 3.2 (c) 中的 R 点光学支的四重简并能带图放大后如图 3.2 (e)。分别计算两两能带的陈数得到 ± 2 ，如图 3.3 (d)，对应上文中介绍的 charge-2 狄拉克点。在 R 点我们发现所有的能带都是四重简并的，因此 MSi 材料家族中 R 点都是 charge-2 狄拉克点对应的双外尔点。

这里，对于 R 点的双外尔点，我们研究组还提供了一种更直接的理解方式。 R 点的对称性除了有 C_3^{111} 旋转操作外，还有三个互相反对易的 $C_{2i}', i = x, y, z$ 螺旋轴操作，且满足 $C_{2i}'^2 = -1$ 。螺旋操作 C_{2i}' 所满足的数学规律与半整数自旋算符相同，因此我们可以用半整数自旋算符来理解 R 点的四重简并。由于半整数自旋操作算符 $\pm i\sigma_{x,y,z}$ 对应的最小哈密顿量是二维的，因此 R 点的简并也至少是二维的。但是由于 R 点还具有时间反演对称性，因此三个半整数自旋算符还需要与时间反演算符对易。综上，能满足所有条件的半整数自旋的表示矩阵必须为实矩阵，对应的最小维度为四维。因此 R 点的能带都是四重简并的。又由于时间反演算符不改变 Weyl 点的手性，因此 R 点的双外尔点是由两个手性相同的 Weyl 点重合在一起的，对应的陈数为 ± 2 。 MSi 材料家族其他材料的声子色散如图 3.4。

3.2.2 表面态分析

我们在第一章节中提到，外尔点一个显著的特征是在材料的界面会有无能隙的表面态。除了无能隙这一特点，外尔点的表面态还有一非常著名的特点是呈螺旋态 (helical surface state) (Fang 等, 2016)。对于一个拓扑平庸的表面态来说，如果画出它的等能面，我们会看到一个闭合的圈。通过调节表面的势，我们可以将这个拓扑平庸的闭合圈表面态消除掉。外尔点在材料中总是成对出现的。对于外尔点拓扑非平庸的表面态来说，如果我们画一个等能面，则可以看到拓扑非平庸的表面态从一个外尔点的投影点连接到另外一个手性的外尔点的投影点，通常这个表面态是一个开放的曲面弧 (surface arc)。但是在 MSi 材料家族中，由于两个手性相反的 Weyl 点分别位于布里渊区的中心以及边界点，因此 MSi 材料

家族中的 surface arc 是贯穿于整个表面布里渊区的。

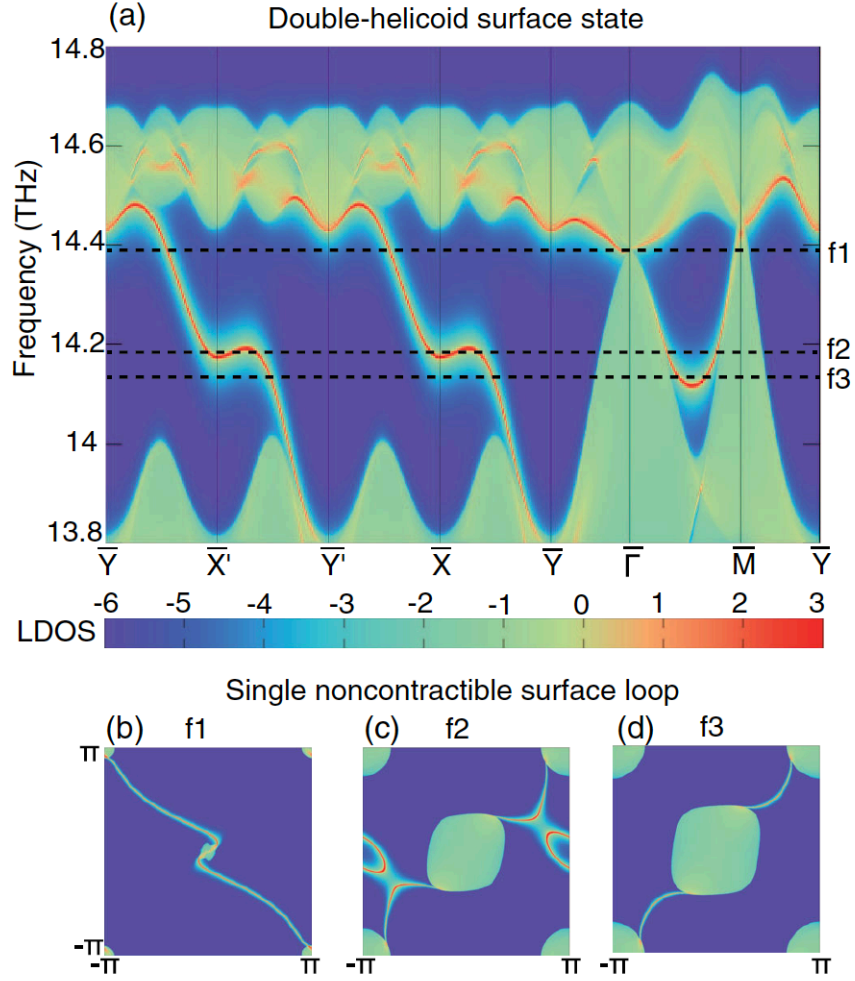


图 3.5 $FeSi$ 沿着 (001) 方向的表面态。(a) 为 $FeSi$ 沿着 (001) 表面的表面态密度图。(b-d) 是 $FeSi$ 在 (001) 表面不同能量的等能面。随着能量从 f_1 到 f_3 我们可以清楚的看到连接两个双外尔点的表面态在绕着这两个双外尔点旋转。

Figure 3.5 Surface states for $FeSi$ along (002) direction.

如图 3.5 (a) 是 $FeSi$ 沿 (001) 面的表面态态密度图，表面布里渊区的取点如图 3.2 (b)。在 (001) 表面上，时间反演对称性和晶体平移对称性是唯一剩下的对称性。沿着 (001) 方向投影后， Γ 点的 spin-1 Weyl 投影到了 $\bar{\Gamma}$ ， R 点的 Charge-2 狄拉克点投影到了 $\bar{M}$ 。由于四个 R 点的投影都是 $\bar{M}$ ，因此 (001) 表面布里渊区中四个 $\bar{M}$ 是等价点。根据上段的分析我们知道，表面态会从一个外尔点出发，连接到另外一个手性相反的外尔点去。图 3.5 (b) 中 $\bar{\Gamma}$ 点是手性为正的双外尔点的投影， $\bar{M}$ 点是手性为负的双外尔点的投影。由于双外尔点陈数为 2，因此会有两只表面态与之相连。我们发现确实有两条表面态从 $\bar{\Gamma}$ 出发连接到 $\bar{M}$ 点，且由时间反演对称性联系在一起。当我们取不同等能面的时候，由于表面态

具有螺旋状的特性，会发现表面态会绕着 $\bar{\Gamma}$ 、 $\bar{M}$ 进行旋转，如图 3.5 (b-d)。对于

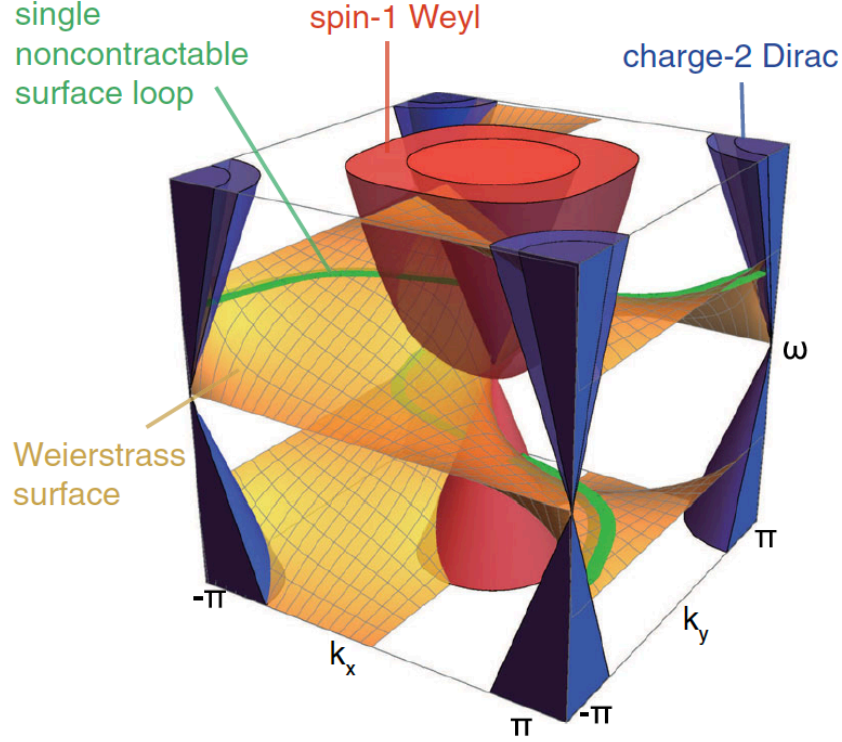


图 3.6 Weierstrass 椭圆函数。图中红色的固体状色散对应 *MSi* 家族 Γ 点的 **spin-1** 类型双外尔点，深紫色固体状色散代表 *MSi* 家族中 R 点的 **charge-2** 狄拉克型双外尔点。黄色曲面状的色散代表 *MSi* 家族中的双螺旋表面态。如果我们切一个等能面，则可以在表面态上切出上图绿色的曲线。随着能量的变化，绿色的曲线也在绕着两个双外尔点做螺旋旋转。

Figure 3.6 Weierstrass elliptic function for *MSi* family materials. The red solid part is the bulk dispersion for spin-1 Weyl at Γ point, the purple solid part is the charge-2 Dirac point at R . The yellow sheets are surface states, and the green arcs are surface arcs at different energy.

图 3.5 中的双螺旋表面态，可以用 Weierstrass 椭圆函数 ($\wp$) 来描述。Weierstrass 椭圆函数在整个 k 空间是可以求解析解的。2016 年 Fang 等人指出，外尔点的表面态是和黎曼表面的解析函数是同构的，黎曼空间对应的表面动量是个虚数 $k \equiv k_x + ik_y$ 。对于具有陈数 C 的外尔点，其色散同构于具有 C 阶零点 ($C > 0$) 或 C 阶极点 ($C < 0$) 的解析函数。*MSi* 材料家族中对应的能量解析形式为：

$$\begin{aligned} \omega(k_x, k_y) &\sim \wp(z; 2\pi, 2\pi) \\ &= \text{Im} \log \left[\frac{1}{z^2} \sum_{n,m \neq 0} \left(\frac{1}{(z + 2m\pi + 2n\pi i)^2} - \frac{1}{(2m\pi + 2n\pi i)^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

其中 z 是 Weyl 点投影面内的动量， ω 是能量，对应的色散图如图 3.6。对于此 Weierstrass 椭圆函数 $\wp$ ，在 $k_+ = (\pi, \pi)$ 点有一个二阶极点，对应陈数为-2 的双外尔点，在图中是深紫色的色散。在 k_- 处的二阶零点对应陈数为 +2 的双外尔点，对应红色的色散。图中黄色二维的色散代表双螺旋的表面态，我们可以看到它们从陈数为 +2 的双外尔点出发连接到陈数为-2 的双外尔点，并且随着能量变化呈现双螺旋的形状。*MSi* 材料家族其他材料的声子色散如图 3.7。

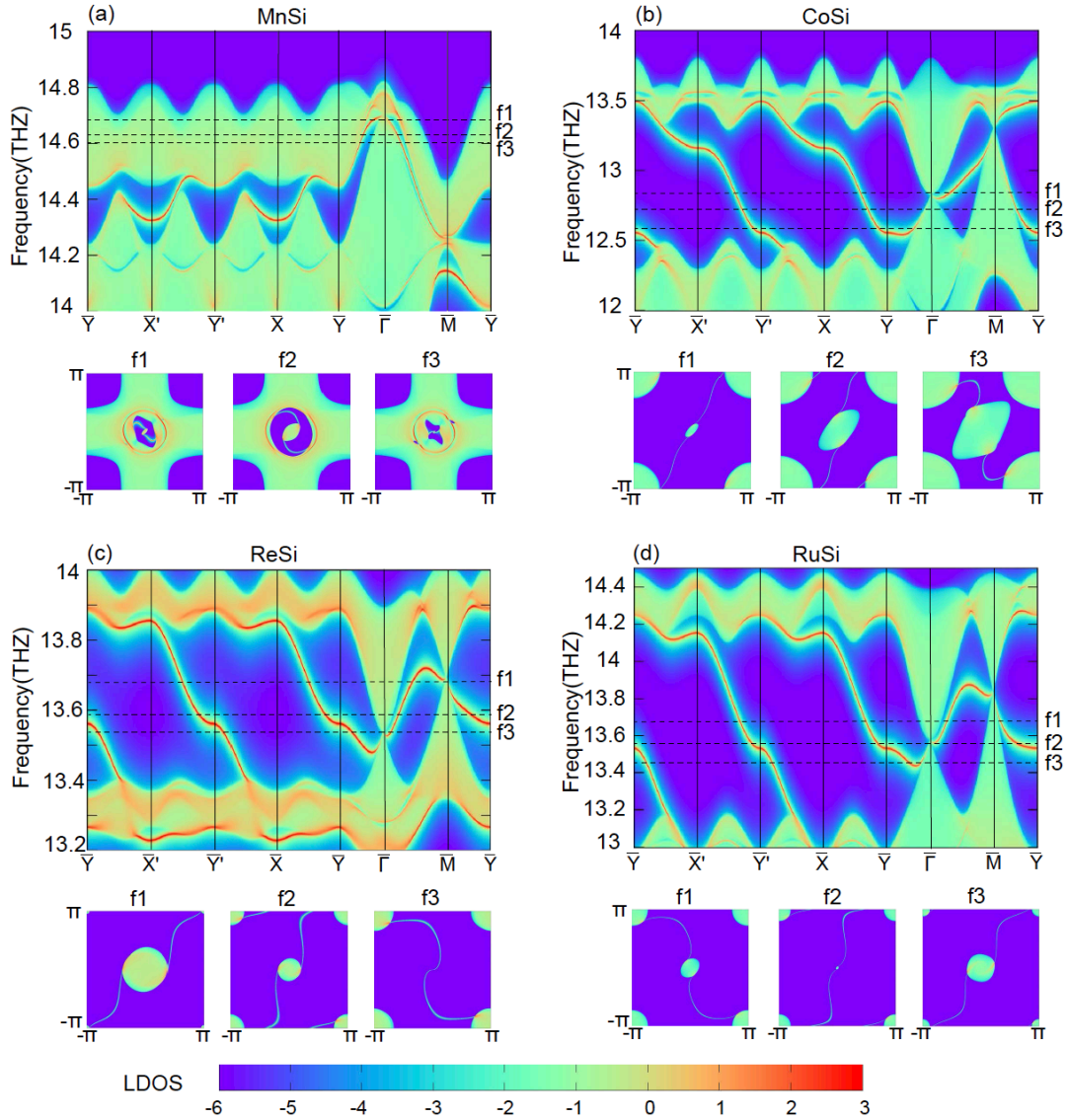


图 3.7 *MSi* 材料家族其他材料沿着 (001) 方向投影之后的表面态计算结果。(a-e) 分别是 *FeSi*、*MnSi*、*CoSi*、*ReSi*、*RuSi* 的表面态密度计算结果。

Figure 3.7 Surface states for *MSi* family materials along (001) direction.

3.2.3 kp model

Γ 和 R 点的双外尔点都可以用低维有效模型来刻画。在这两点处，生成元都是 C_3^{111} 、 $C_{2y}|(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ，但是相同的生成元在两个 k 点的表示矩阵式是不同的。在 Γ 点，双外尔点是三重简并点。因此时间反演算符可以写为： $\mathcal{T} = \kappa \otimes I_{3 \times 3}$ ，其中 κ 是复共轭算符。在实轨道基下， C_3^{111} 、 $C_{2y}|(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ 两个操作的表示矩阵可以写为：

$$C_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$C_{2y} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ 取到 } k \text{ 一阶的有效哈密顿量为:}$$

$$H(k) = A \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{L} = \begin{pmatrix} 0 & ik_z & -ik_y \\ -ik_z & 0 & ik_x \\ ik_y & -ik_x & 0 \end{pmatrix} \text{ 其中 } \mathbf{L} \text{ 为角动量为 1 的表示矩阵。}$$

对于 R 点来说，双外尔点是四重简并点，因此时间反演算符要写成 $\mathcal{T} = \kappa \otimes I_{4 \times 4} = \kappa \sigma_0 \otimes \sigma_x$ 的形式。取生成元 C_3^{111} 、 $C_{2x}|(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 。对于 $C_{2x}|(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ 来说，其在 R 点的表示矩阵可以写为：

$$C_{2x} = i\sigma_z \otimes \sigma_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

C_3^{111} 的表示矩阵稍微复杂一些，为：

$$C_3^{111} = \begin{pmatrix} \cos(\frac{\pi}{12}) & \cos(\frac{\pi}{12}) & \sin(\frac{\pi}{12}) & \sin(\frac{\pi}{12}) \\ \sin(\frac{\pi}{12}) & -\sin(\frac{\pi}{12}) & -\cos(\frac{\pi}{12}) & \cos(\frac{\pi}{12}) \\ -\sin(\frac{\pi}{12}) & -\sin(\frac{\pi}{12}) & \cos(\frac{\pi}{12}) & \cos(\frac{\pi}{12}) \\ \cos(\frac{\pi}{12}) & -\cos(\frac{\pi}{12}) & \sin(\frac{\pi}{12}) & -\sin(\frac{\pi}{12}) \end{pmatrix}$$

经过么正变换后，可以得到块对角的表示矩阵：

$$C_3^{111} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\pi}{12}} & e^{-i\frac{\pi}{12}} & 0 & 0 \\ ie^{-i\frac{\pi}{12}} & -ie^{-i\frac{\pi}{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\frac{\pi}{12}} & e^{i\frac{\pi}{12}} \\ 0 & 0 & -ie^{i\frac{\pi}{12}} & ie^{i\frac{\pi}{12}} \end{pmatrix}$$

所以得到 R 点的低维有效模型为: $H(k) = B \begin{pmatrix} \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} & 0 \\ 0 & \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} \end{pmatrix}$

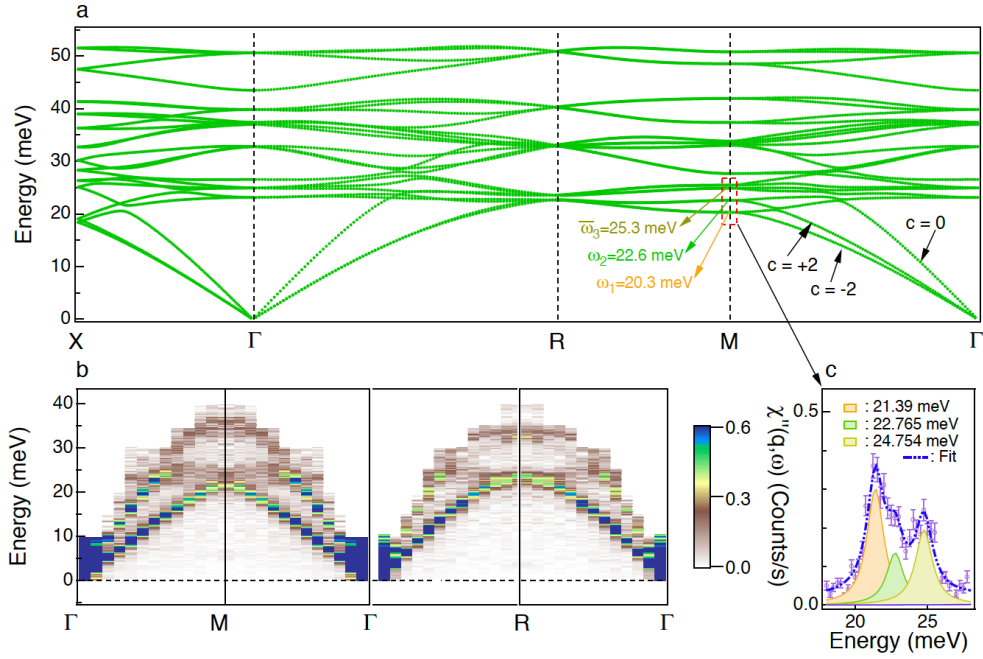


图 3.8 高分辨非弹性 X 射线散射测量 $FeSi$ 声学支双外尔点的结果。(a) 为 $FeSi$ 理论计算的声子能带图, (b-c) 是 $FeSi$ 沿着不同动量方向的实验数据。对比 (a-b) 中我们可以得知理论预言 $FeSi$ 声学支双外尔点的正确性。图片取自 (Miao 等, 2018)

Figure 3.8 Experimental results for $FeSi$ by high-resolution inelastic X-ray scattering.

3.2.4 实验验证

声子系统中的拓扑有多种测量方法。其中对体态拓扑能带的测量方法有中子散射、X 光散射、拉曼散射等等, 对表面拓扑声子态的探测可以用高分辨率电子能损失谱 (HEELS)、 He^4 散射等。2018 年布鲁克海文国家实验室 (BNL) Mark 等人用高分辨率的非弹性 X 射线散射 (inelastic X-ray scattering, IXS) 探测到了 $FeSi$ 中两种双外尔点, 验证了我们组的理论预言, 为拓扑声子物理的发展起到了推动作用。

图 3.8 (a) 是第一性计算结果, 图 3.8 (b-c) 是 IXS 沿着 Γ -M- Γ 和 Γ -R- Γ 两个方向探测到的声学支双外尔点。实验结果显示在这两条不等价的路径上, 声学纵模和声学横模是分开的, 但是两条声学横模靠的很近, 这跟第一性计算的结果相一致。图 3.9 (a-b) 是 IXS 测得的 R 点双外尔的实验数据和第一性原理计算的对比图。由于实验测量温度为室温, 声学模式相对于第一性计算的结果有“红移”现象, 因此在图 3.9 (a-b) 中第一性原理计算的能带数据是乘以一个重整化

因子 0.8 的结果。图 3.9 (a-b) 显示 IXS 的实验测量结果和乘以重整化因子的第一性计算的结果高度吻合，从而验证了我们组预言拓扑声子的正确性。

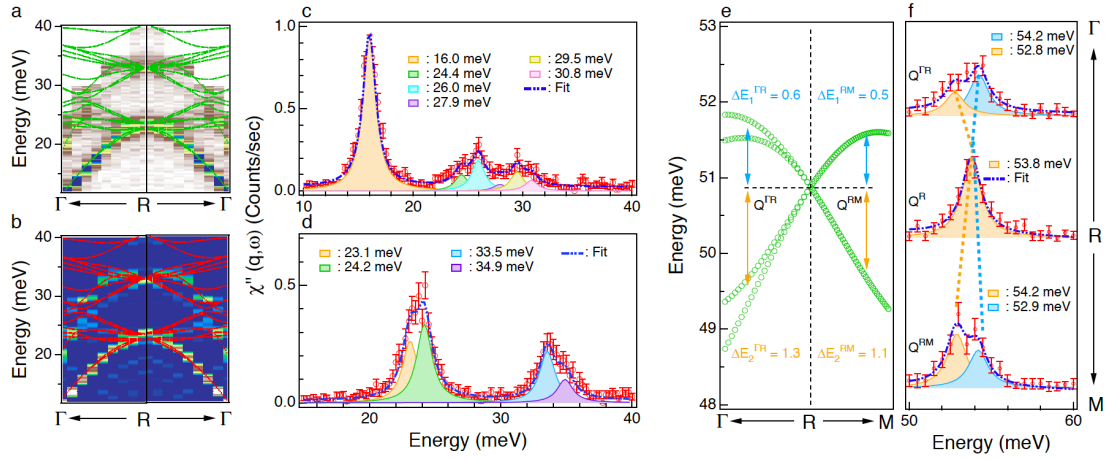


图 3.9 高分辨非弹性 X 射线散射测量 $FeSi$ 声学支双外尔点的结果。(a-b) 为 $FeSi$ 在 Γ -R- Γ 方向上的实验数据，其中绿色、红色虚线为第一性计算结果乘以了 0.85 的重整化系数。(c-d) 分别是动量点 $(4.26, 0.26, 0.26)$ 和 $(4.5, 0.5, 0.5)$ 的实验结果。(e) 是 $FeSi$ 在 R 点附近理论计算乘以 0.85 重整化系数后的结果。(f) 为高分辨率非弹性 X 散射沿着不同动量方向的实验数据。图片取自 (Miao 等, 2018)

Figure 3.9 Experimental results for $FeSi$ by high-resolution inelastic X-ray scattering.

高分辨率的非弹性 X 射线散射虽然可以对声子体态中的拓扑进行有效的验证，但是由于其穿透深度较大，所以无法分辨出拓扑的表面态。因此希望今后可以有高分辨率电子能损失谱 (HEELS)、 He^4 散射等实验组继续关注拓扑声子的表面态研究，早日完成对 MSi 家族中声子拓扑表面态的验证。另外此次高分辨率的非弹性 X 射线散射对高频拓扑声子谱的探测有所欠缺，没有探测到最高频率处的两个双外尔点。因此希望中子散射、X 光散射、拉曼散射等等可以对高频处的双外尔点的研究继续跟进、研究并验证。

第4章 拓扑电子材料的高通量计算

2017年拓扑“词典”工作在拓扑材料领域产生了巨大的反响(Song 等, 2018b,a; Khalaf 等, 2018), 并使高通量且全自动判断拓扑材料成为可能。2018年年初, 本课题组就利用拓扑“词典”工作的结果, 设计出了一套可以用于高通量计算的自动判别拓扑材料的流程(Zhang 等, 2019)。在这个自动化流程中, 有一些列的逻辑判断和对应的结果输出, 最终可以将一个材料分类为磁性材料、常规金属、高对称点拓扑半金属、高对称线拓扑半金属、一般点拓扑半金属、拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体。对于拓扑晶体绝缘体, 我们组还对齐进一步进行了细分。利用这个自动化判别方法, 我们组扫描了共约四万种实验上合成过的无机晶体材料, 并发现将近九千种是拓扑的。这近九千种拓扑材料不仅包含之前物理学家们找到过的拓扑材料, 更多的是未被发现的新拓扑材料。大批量的拓扑材料为交叉学科的发展以及拓扑材料的应用提供了非常好的平台。

4.1 拓扑材料分类

我们在第一章中介绍了有能隙系统的拓扑分类以及一些拓扑半金属的分类。在此章节, 为了高通量计算时方便判别, 我们对拓扑半金属按照新的规则进行了分类。这个新的规则便是拓扑能带交叉点出现在布里渊区中的位置, 能带交叉点指的是最高占据态能带和最低非占据态能带的交叉。如果拓扑能带交叉点在布里渊区高对称点上, 则我们称之为高对称点拓扑半金属 (**high-symmetry point semimetal**)。如果拓扑能带交叉点出现在某条高对称线上, 则我们称之为高对称线拓扑半金属 (**high-symmetry line semimetal**)。如果拓扑能带交叉点出现在非高对称的 k 点, 则我们称之为一般点的拓扑半金属 (**generic momentum semimetal**)。

如图 4.1 为几种绝缘体和拓扑半金属分类的示意图, 其中红色的能带代表最高占据态, 蓝色的能带代表最低导带。对于图 4.1 (a) 来说, 布里渊区中每个 k 点的最高占据态和最低非占据态之间都有一个能隙 (**full gap**), 通常我们根据能隙的大小称此类材料为绝缘体或者半导体。图 4.1 (b) 展示的为“补偿半金属” (**compensation semimetal**), 此类体系中虽然也有 **full gap**, 但是由于最高导带和最低导带在布里渊区某处有个电子型(空穴型)费米面, 因此最低导带为了满足电中性需要在某处有个空穴型(电子型)费米面。对于 (a-b) 两种分类的材料, 我们会利用对称性指标公式对其进行进一步的拓扑分类为拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体。

对于拓扑晶体绝缘体，我们还可以利用对称性指标公式和“拓扑字典”来对他们进行进一步的拓扑分类。

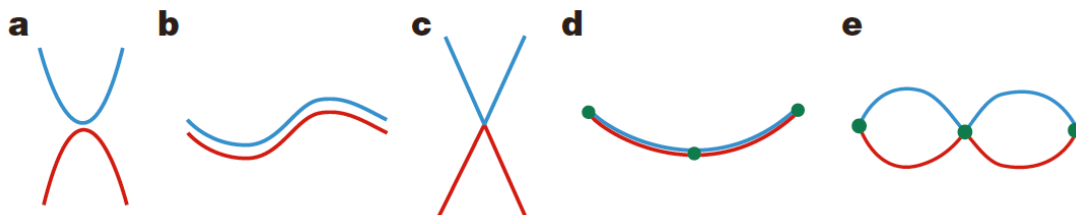


图 4.1 占据态和非占据态的定义。(a-e) 中蓝色能带代表最低非占据态，红色能带代表最高占据态。(a) 代表绝缘体或者半导体，在整个布里渊区中最高价带和最低导带之间是开能隙的。(b) 代表补偿半导体，对应的材料往往有比较大的电子口袋或者空穴口袋。(c) 是拓扑半金属在布里渊区中的典型能带交叉，(d-e) 代表奇数电子系统中有空间反演和无空间反演时候的能带交叉形式，绿色点代表时间反演不变点。

Figure 4.1 The definition for occupied bands. The blue bands in (a-e) are the highest occupied bands and the red ones are the lowest conduction bands.

图 4.1 (c-e) 是三种拓扑半金属分类的情形。其中 (c) 展示的是一个拓扑能带交叉点。(d) 展示的是有奇数个电子且有空间反演和时间反演对称性的体系，由于 $\mathcal{PT}$ 会使布里渊区中自旋向上和自旋向下的能带处处简并，因此此类系统是在布里渊区中处处简并的“拓扑半金属”。(e) 图展示的是有奇数个电子且有空间反演对称性、但无时间反演对称性的系统，由于缺失 $\mathcal{PT}$ 对称性，因此系统自旋向上和自旋向下的能带只会在布里渊区时间反演不变点简并，属于高对称点拓扑半金属分类。由于 (d-e) 两类具有奇数电子体系的拓扑分类已经明确，因此我们将具有奇数电子的材料放到常规金属分类中不再对其进行计算。

4.2 拓扑电子材料的高通量计算

4.2.1 自动化算法流程

为了高效率进行大数据计算，我们组设计了一套计算有时间反演对称性的任意空间群的自动化流程，如图 4.2。其中绿色梯形部分代表数据处理模块、绿色菱形代表逻辑判断模块、橙色平行四边形代表输出结果（判断材料拓扑性质的结果）模块。对于任一有时间反演对称性的材料，经过此流程后便可得到确定的拓扑分类结果。具体步骤如下：

- 第一步，从开源数据库 *Materials project* 网站下载具有 *ICSD* 标签的材料。如果一个材料具有 *ICSD* 标签，说明这个材料曾经被实验室合成过、或者被

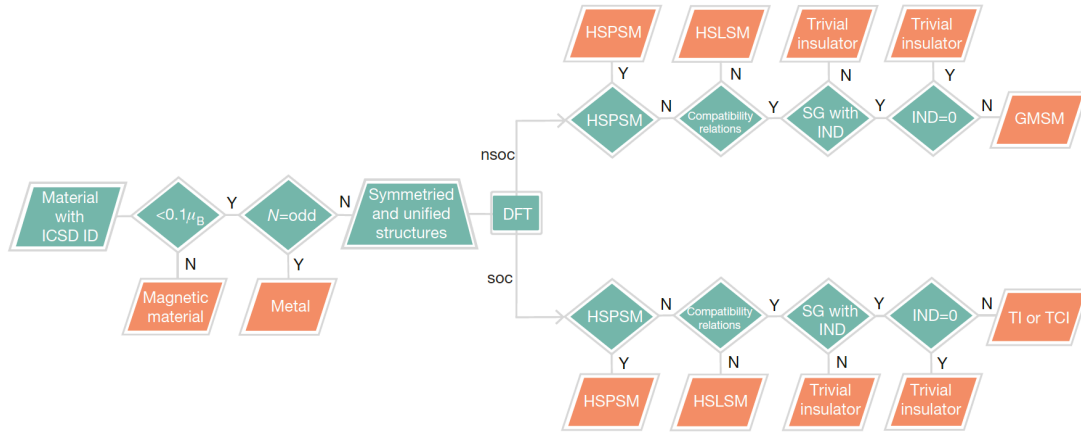


图 4.2 高通量计算流程。对于一个有 *ICSD* 标号的材料，我们现在 *Materialsproject* 网站 (Jain 等, 2013) 上查看其总磁矩是否小于 $0.1\mu_B$ ，如果是的话可将其认为是非磁性材料进入下一个流程。对于奇数个电子的材料因为具有固定的能带结构和拓扑分类，我们先将其删选出来标记为常规金属。对于剩下的材料再进行结构规范化之后，我们对其进行了考虑和不考虑自旋轨道耦合两种情况的第一性原理计算（只计算布里渊区中几个高对称点）。得到布里渊区高对称点上的对称数据后就可以进行拓扑分类了。利用相容性关系和对称性指标，一个材料可以被分类为普通绝缘体、高对称点拓扑半金属、高对称线拓扑半金属、一般点拓扑半金属、拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体这几类。

Figure 4.2 Flowchart for the high throughput calculations. Firstly, we download materials with ICSD number from *Materialsproject* website, and then throw the ones with a magnetic moment larger than $0.1\mu_B$ and a total number of odd electrons away. After symmetrizing and standardizing the structures, we put all the rest materials into first-principle calculations.

理论计算报道过 (Brown 和 Altermatt, 1985)。在这一过程, 我们从 133691 种的晶体材料中删选出了 39519 种具有 ICSD 标签的材料。

- 第二步, 从 39519 种晶体材料中筛选出总磁矩小于 $0.1\mu_B$ 的材料。因为我们使用的对称性指标公式都是在有时间反演对称性情况下的, 因此剔除有磁性的材料至关重要。在这一步, 我们总共筛选出 10348 个总磁矩大于 $0.1\mu_B$ 的材料, 剩下的材料进行下一步计算。

- 第三步, 判断材料中总电子数是否为奇数。如果材料中总电子数是奇数, 根据我们之前的讨论, 此材料的拓扑分类已经明确。因此我们就不再对这些材料进行进一步的拓扑分类。这一过程总共剔除 2483 个电子数为奇数的材料。

- 第四步, 删掉所得空间群与 *Materials project* 网站上不符的材料, 并对材料结构进行规范化。对于高通量计算来说, 数据的规范统一是十分重要的。例如对于 C_i 点群的材料来说, 空间反演中心在坐标原点与否会使得计算的对称性指标得出不同的结果。因此在这一步, 我们将相空间群 (点群) 的同一操作都沿着相同的方向放置。经过这一步, 我们得到 26688 个材料。

- 第五步, 进行第一性原理计算, 其中包括考虑自旋轨道耦合的计算和不考虑自旋轨道耦合的计算, 且只计算布里渊区 4-8 个高对称点上的波函数。对于一些“轻”元素, 例如碳、氢等, 其自旋轨道耦合强度十分小。所以我们在研究的材料费米面附近能带由这些“轻”元素构成时, 不考虑自旋轨道耦合效应是更合理且更“物理”的做法。例如石墨烯的成分组成只有碳元素, 由于自旋轨道耦合效应打开的能隙只有 $10^{-6}eV$, 因此我们在讨论石墨烯的时候更喜欢将其作为狄拉克半金属来讨论, 这时是不考虑自旋轨道耦合效应的。

- 第六步, 进行高对称点半金属的判断。鉴于对称性指标理论是建立在高对称点的占据态能带空间的, 因此对高对称点上能带简并的判断是显而易见的事情。如果布里渊区高对称点处有一个部分占据的高维能带表示, 则说明此材料是高对称点拓扑半金属。在非自旋轨道耦合时, 我们共判别 5508 种此类拓扑半金属; 对考虑自旋轨道耦合时情况, 我们共判别出 2713 种此类拓扑半金属。

- 第七步, 进行高对称线半金属的判断。在这一步我们使用了 2017 年拓扑量子化学中提到的相容性关系。如果一个材料高对称点上的能带表示满足相容性关系, 则此材料在高对称线上是有开能隙的。如果不满足, 则我们不但可以知道此材料在高对称线上会有能带交叉, 还可以知道能带交叉出现在哪条高对称线上。在这一步, 对于考虑和不考虑自旋轨道耦合情况下, 我们分别判别出 2292、3269 种高对称线拓扑半金属。

- 第八步，判断材料是否有非平庸的对称性指标。如果没有，则输出为普通绝缘体；如果有，则进行下一步判断。
- 第九步，使用对称性指标公式来进一步做拓扑分类，此步需要对考不考虑自旋轨道耦合两种情况分开来讨论：

对于不考虑自旋轨道耦合的体系，对称性指标判断的都是拓扑半金属。通过第七步我们得到满足相容性关系的材料。虽然这些材料在高对称点和高对称线上没有能带交叉，但是还有可能在一般位置的 k 点有能带交叉。此时使用对称性指标公式进行判断，如果对称性指标非零则该材料是一般点拓扑半金属，如果对称性指标为零则为普通绝缘体。在这一步，我们共判别出 112 种一般点拓扑半金属。

对于考虑自旋轨道耦合的体系，使用对称性指标对其进行拓扑绝缘体/拓扑晶体绝缘体的分类。如果对称性指标为零，则同样将改材料标记为普通绝缘体；如果对称性指标不为零，则查询“拓扑字典”再将该材料进行拓扑绝缘体/拓扑晶体绝缘体的分类。在这一步，我们共判别出 1814 种拓扑绝缘体和 1237 种拓扑晶体绝缘体。

4.2.2 高通量计算结果

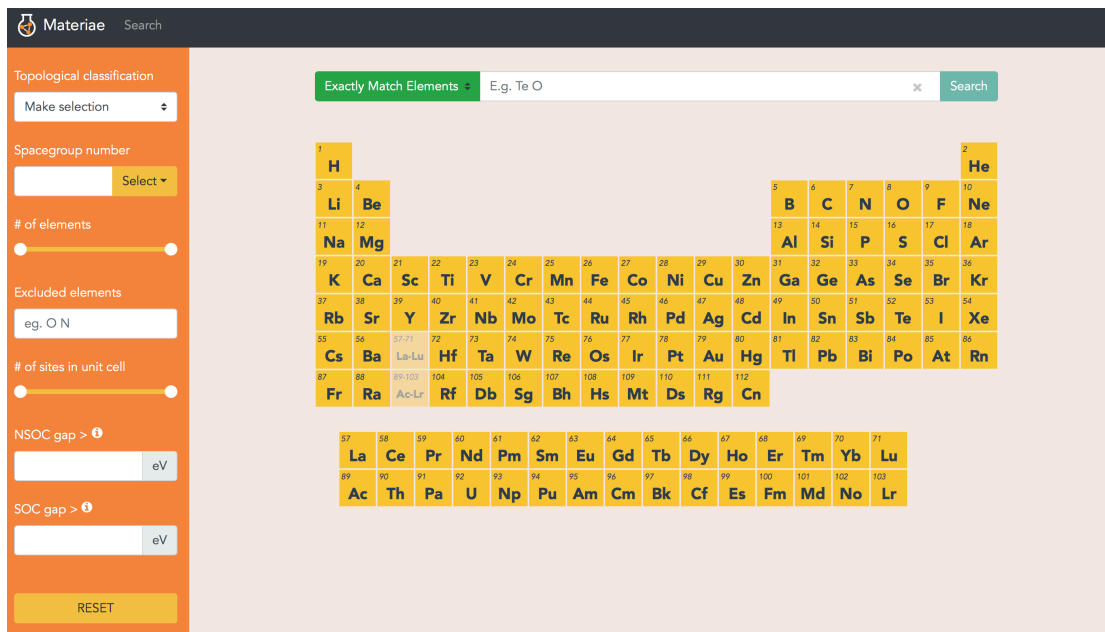


图 4.3 拓扑材料数据库网站。在元素周期表中点击任意多个元素便可得到所有包含这些元素的材料组合，并得知这些材料的 *ICSD* 信息、化学式、材料结构、能隙大小、对称性指标以及拓扑分类等信息

Figure 4.3 All the data are searchable and available at our topological materials website.

在上一节介绍的高通量计算中，我们在自旋轨道耦合体系共判别出了 5005 种拓扑半金属、1814 种拓扑绝缘体和 1237 种拓扑晶体绝缘体，在非自旋轨道耦合体系判别出了 8889 种拓扑半金属。数目如此庞大的拓扑材料，如何呈现给凝聚态领域的研究者们供其使用呢？在 2018 年夏，我们组联合中科院计算机网络信息中心的黄老师研究组，建立了世界上首个开源拓扑材料数据库网站<http://materiae.iphy.ac.cn>来供科研工作者们查询使用。网站主页如图 4.3 所示。只要随意点击元素周期表中的任意几个元素，便可以得到所有含有这些元素的拓扑材料以及对应的拓扑分类信息。

在<http://materiae.iphy.ac.cn>网站中，我们还给出了每一种材料的 ICSD 信息、化学式、材料结构、能隙大小、对称性指标以及拓扑分类等信息。对于拓扑材料来说，我们还计算了该材料的能带图和态密度图供研究者们查阅。非拓扑材料的能带图和态密度正在陆续更新中。有了这个拓扑材料网站，任何人都可以查阅其感兴趣的材料是否有拓扑性质以及对应的具体拓扑信息是什么。接下来，我将在五个拓扑分类中各找一个代表材料来详细解释高通量的计算结果，如图 4.4。

图 4.4 (a, j) 为高对称点拓扑半金属代表 $BaPbPt$ 的能带图以及布里渊区中能带路径的示意图。根据上一小节的定义，如果某个材料的最高占据态能带和最低导带在某一高对称点同属于一个高维表示，那么这个材料被称作高对称点拓扑半金属。 $BaPbPt$ 中高对称点 Γ 、 R 在费米面附近分别都有个部分占据的多重简并能带，所以被称为高对称点拓扑半金属。 Γ 点部分占据的四重简并能带放大图在 4.4 (f) 中， R 点部分占据的六重简并能带图放大在 4.4 (g) 中。

图 4.4 (b, k) 为高对称线拓扑半金属代表 BaC_{20} (不考虑自旋轨道耦合)。根据相容性关系计算显示， $X-\Gamma$ 、 $\Gamma-R$ 、 $M-\Gamma$ 这三条高对称线上有能带反转。 BaC_{20} 的空间群为 #223 ($Pm\bar{3}n$)，由于具有 $\mathcal{TP}$ 对称性，因此 $X-\Gamma$ 、 $\Gamma-R$ 、 $M-\Gamma$ 这三条高对称线上的能带交叉点必然属于 nodal line/ring 的一部分，也就是说 BaC_{20} 是 nodal line/ring 拓扑半金属。经过进一步计算分析后，我们发现 BaC_{20} 中有 9 个围绕着 Γ 点的 nodal ring，如图 4.5。由于 $Pm\bar{3}n$ 在 $k_i = 0$, ($i = x, y, z$) 三个垂直于倒空间基矢的平面内都有镜面对称性，所以 4.5 (a) 中三个互相垂直且等价的 nodal ring 是由这三个镜面保护的。图 4.5 (b) 中有六个半径稍大的 nodal ring，它们受 $k_i \pm k_j = 0$, ($i, j = x, y, z, i \neq j$) 所在平面的滑移镜面保护，且互相等价。

图 4.4 (c, l) 为一般点的拓扑半金属 (不考虑自旋轨道耦合) 能带图以及布

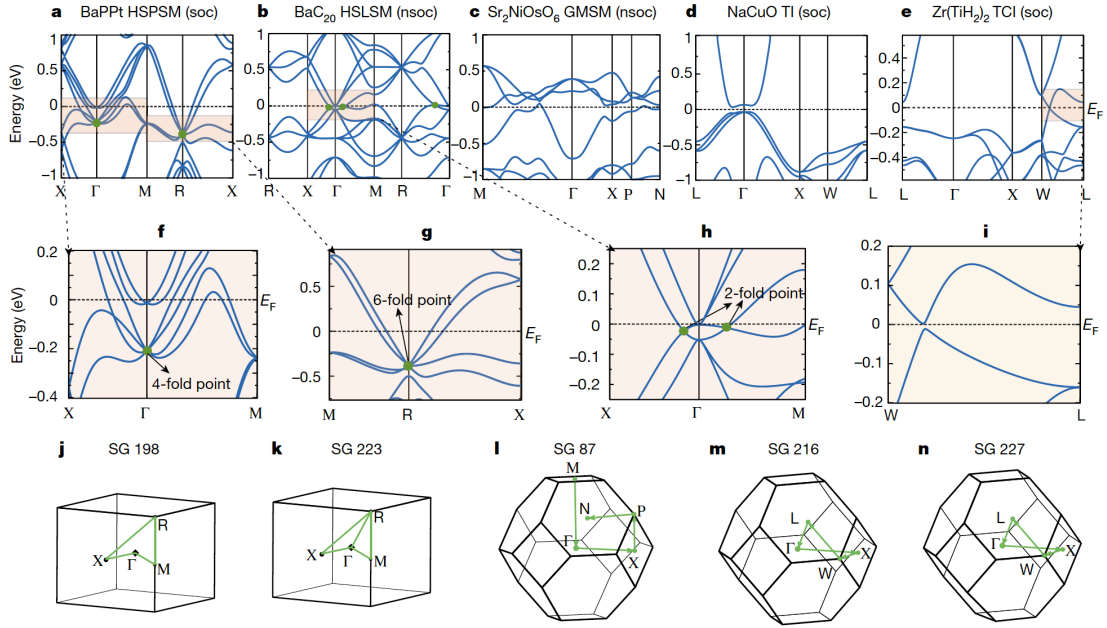


图 4.4 五类拓扑材料代表。(a, j) 为高对称点拓扑半金属 $BaPbPt$ 的能带图以及布里渊区中能带所选取的路径, Γ 点和 R 点的多重简并点放大图在 (f, g) 中。(b, k) 为高对称线拓扑半金属 BaC_{20} 的能带图及布里渊区中能带所选取的路径, 在放大图 (h) 中可以看到 $X-\Gamma-M$ 路径上均有一个能带交叉点。(c, i) 为一般点拓扑半金属 Sr_2NiOsO_6 的能带图及布里渊区中能带所选取的路径, (d, m) 为强拓扑绝缘体 $NaCuO$ 的能带图以及布里渊区中能带所选取的路径示意图, (e, n) 为拓扑晶体绝缘体 $Zr(TiH_2)_2$ 的能带图以及布里渊区中能带路径的选取, 在放大图 (i) 中可以看到该材料有个约为 10meV 的能隙。

Figure 4.4 Five candidates for high-symmetry point semimetal, high-symmetry line semimetal, generic momentum semimetal, topological insulator, and topological crystalline insulator.

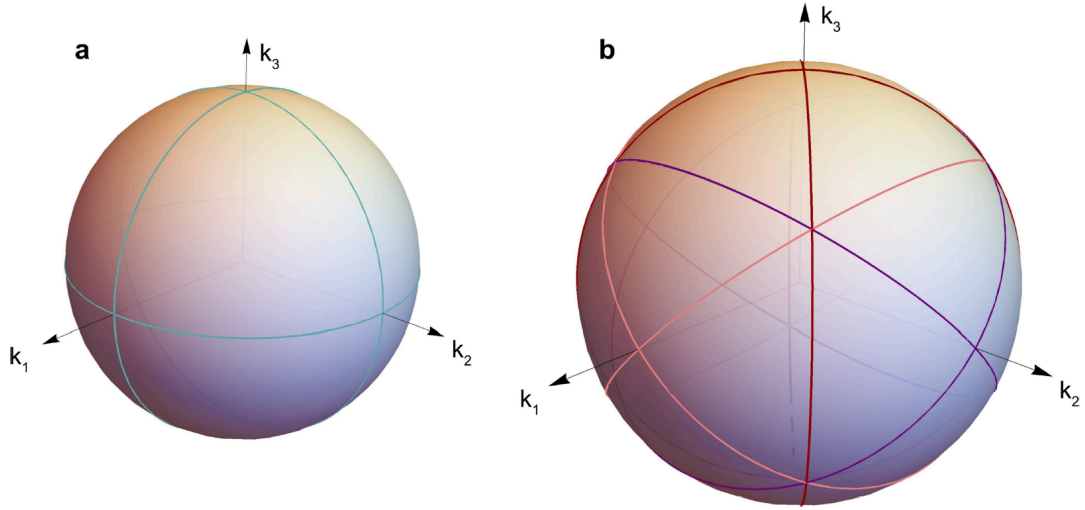


图 4.5 BaC_{20} 中九个 **nodal ring** 的分布示意图。(a) 中为 $k_i = 0$, ($i = x, y, z$) 面内三个等价的 **nodal ring**, (b) 为 $k_i \pm k_j = 0$, ($i, j = x, y, z, i \neq j$) 所在平面内 6 个半径稍大且互相等价的 **nodal ring**。

Figure 4.5 Configuration for 9 nodal rings in BaC_{20} .

里渊区中能带路径的示意图。根据上文中的定义，一般点拓扑半金属是指能带交叉点在高对称点和高对称线上的拓扑半金属。图 4.4 (c) 显示 Sr_2NiOsO_6 在高对称点和高对称线上最高价带和最低导带都没有能带交叉，因此 Sr_2NiOsO_6 是一般点的拓扑半金属。

图 4.4 (d, m) 是强拓扑绝缘体 $NaCuO$ 的能带图以及布里渊区中能带路径的选取。此材料所属空间群没有空间反演对称性，因此不能用 Fu-Kane 公式来判断是否为强拓扑绝缘体。但是由于 S_4 对称性的存在，因此我们在对 $NaCuO$ 是否为强拓扑绝缘体的判别中可以使用新的对称性指标公式 (Song 等, 2018b; Khalaf 等, 2018)。通过能带图我们可以发现， Γ 点有三次能带反转，而其他高对称点却没有能带反转，这也佐证了 $NaCuO$ 为强拓扑绝缘体。

$Z_{2,2,2,4}$	weak	$m_{(2)}^{010}$	$g_{\frac{1}{4}0}^{001}$	$g_{\frac{1}{4}0}^{001}$	$g_{\frac{1}{4}0}^{101}$	2^{001}	2^{011}	i	2_1^{001}	2_1^{011}	4_1^{001}	4_3^{001}	$\bar{4}^{001}$
0000	000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0000	000	2	0	0	1	0	1	0	0	1	1	1	1
0002	000	0	1	1	0	0	1	1	0	1	1	1	0
0002	000	2	1	1	1	0	0	1	0	0	0	0	1

图 4.6 227 号空间群对称性指标表。 $Z_{2,2,2,4} = (0002)$ 有两组可能的拓扑不变量。

Figure 4.6 Indicator table for space group 227.

图 4.4 (e, n) 为拓扑晶体绝缘体代表 $Zr(TiH_2)_2$ 。根据计算结果显示，此材

料的对称性指标为 $\mathbb{Z}_{2,2,2,4} = (0002)$ 。根据对称性指标理论 (Song 等, 2018b; Khalaf 等, 2018) 显示, 此对称性指标对应的可能的拓扑不变量有两组, 如图 4.6。这两组拓扑不变量中 m_{010} 对应的镜面陈数不同, 因此只要在做一步 m_{010} 镜面陈数的计算便可唯一地确定 $Zr(TiH_2)_2$ 材料的各个拓扑不变量。图 4.7 (a) 为倒空间 m_{010} 面以及镜面的两个基矢。Wilson loop 计算结果显示 m_{010} 面的镜面陈数为 0, 如图 4.6 (b), 也就是说系统的拓扑不变量对应 $\mathbb{Z}_{2,2,2,4} = (0002)$ 中的第一组。这组不变量还告诉我们 $Zr(TiH_2)_2$ 中有 C_2^{011} 、空间反演、 C_4' 、滑移面和时间反演对称性保护的拓扑晶体绝缘体态。如果把晶体做成一个正方体, 那么在正方体的各个棱上将会存在一维的棱态。在 $(1\bar{1}0)$ 、 (110) 这两个面内, 由于滑移对称性的存在, 晶体表面将会出现沙漏形状的表面态。

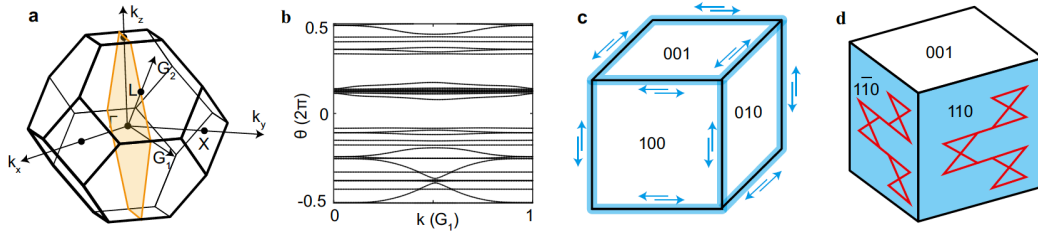


图 4.7 $Zr(TiH_2)_2$ 中的拓扑晶体绝缘体态。(a) 中黄色平面为 m_{010} , G_1 、 G_2 为镜面内的两个基矢, (b) 为镜面内 Wilson loop 的计算结果, (c) 为立方形状样品中的一维棱态, (d) 为不同表面对应的二维沙漏形状的表面态。

Figure 4.7 Topological crystalline insulator states in $Zr(TiH_2)_2$. (a) is the Brillouin zone for $Zr(TiH_2)_2$, and the yellow plane is the mirror plane. (b) is the Wilson loop calculation for the mirror plane in (a). (c-d) are the topological crystalline insulator states in $Zr(TiH_2)_2$.

第 5 章 总结和展望

本论文主要介绍了我在博士期间的四个理论及计算的工作，这四个工作根据研究体系的不同可以分为两类：第一类是讲拓扑能带论应用到声子体系并在实际材料中发现了两种声子双外尔点；第二类是电子体系拓扑能带论的研究和高通量计算，具体是参与了对称性指标公式的导出以及主导拓扑电子材料的高通量计算和判别。

在第一类工作中，我们在 MSi 过渡金属单硅化合物家族材料中发现有两类双外尔点。第一类是在 Γ 点的三重简并点，因为其低维有效模型可以用自旋为 1 的角动量算符做一阶展开，因此也被称作 **spin-1** 外尔。这类双外尔点受时间反演和 C_3^{111} 对称性保护。第二类是 R 点的四重简并点，因其低维有效模型是两个手性相同的外尔点直和的形式，因此也被称作 **charge-2** 狄拉克点，与石墨烯中两个手性相反组成的“**charge-0**”狄拉克点对应。此类双外尔点受时间反演对称性和 C_2 螺旋操作对称性保护。这两类双外尔点在我们理论预言不久后便被实验验证。

在第二类工作中，我们先是对对称性指标进行了解释。在不考虑自旋轨道耦合的系统，对称性指标对应着一系列拓扑半金属；在考虑自旋轨道耦合的系统，对称性指标对应拓扑绝缘或拓扑晶体绝缘体。然后我们给出了对称性指标的具体公式，告诉大家如何用布里渊区高对称点上的对称性数据来判断体系拓扑。最后利用对称性指标公式计算了材料库中所有实验上和合成过的非磁性晶体材料，并将判别出的近 9000 中拓扑材料数据同步到网站上<http://www.materiae.iphy.ac.cn>。因为我们所研究的体系是有时间反演的体系，因此所有的磁性材料都没有在计算的范围内。所以接下来非常显然的研究方向便是解决破坏时间反演对称性的磁性材料体系中拓扑态的判别和寻找拓扑磁性材料。另外可以做的事情是寻找具有奇异物性的拓扑材料，例如在<http://www.materiae.iphy.ac.cn> 拓扑材料数据库中寻找已有的超导材料、热电材料等，进而拓展拓扑和其他物理领域的交叉领域。

参考文献

- 黄昆, 韩汝琦. 固体物理学[M]. 人民教育出版社, 1979.
- BECKE A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [J]. Physical review A, 1988, 38(6):3098.
- BERNEVIG B A, HUGHES T L, ZHANG S C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells[J]. Science, 2006, 314(5806):1757-1761.
- BORN M, OPPENHEIMER R. Zur quantentheorie der molekeln[J]. Annalen der physik, 1927, 389 (20):457-484.
- BRADLYN B, ELCORO L, CANO J, et al. Topological quantum chemistry[J]. Nature, 2017, 547 (7663):298.
- BROWN I, ALTERMATT D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database[J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 1985, 41(4):244-247.
- CEPERLEY D M, ALDER B. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. Physical Review Letters, 1980, 45(7):566.
- CHANG C Z, ZHANG J, FENG X, et al. Experimental observation of the quantum anomalous hall effect in a magnetic topological insulator[J/OL]. Science, 2013, 340(6129):167-170. <http://science.sciencemag.org/content/340/6129/167>. DOI: 10.1126/science.1234414.
- CHIU C K. Nontrivial surface topological physics from strong and weak topological insulators and superconductors[J]. arXiv preprint arXiv:1410.1117, 2014.
- CHIU C K, TEO J C, SCHNYDER A P, et al. Classification of topological quantum matter with symmetries[J]. Reviews of Modern Physics, 2016, 88(3):035005.
- EVARESTOV R, USVYAT D, SMIRNOV V. Full inclusion of symmetry in constructing wannier functions: Chemical bonding in mgo and tio 2 crystals[J]. Physics of the Solid State, 2003, 45 (11):2072-2082.
- FANG C, GILBERT M J, DAI X, et al. Multi-weyl topological semimetals stabilized by point group symmetry[J]. Physical review letters, 2012, 108(26):266802.
- FANG C, CHEN Y, KEE H Y, et al. Topological nodal line semimetals with and without spin-orbital coupling[J]. Physical Review B, 2015, 92(8):081201.
- FANG C, LU L, LIU J, et al. Topological semimetals with helicoid surface states[J]. Nature Physics, 2016, 12(10):936.
- FOCK V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems[J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 61(1-2):126-148.
- FU L. Topological crystalline insulators[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2011, 106:106802. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.106802>.

- FU L, KANE C L. Time reversal polarization and a z_2 adiabatic spin pump[J]. Physical Review B, 2006, 74(19):195312.
- HARTREE D R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods[C]//Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society: volume 24. Cambridge University Press, 1928: 89-110.
- HASAN M Z, KANE C L. Colloquium: topological insulators[J]. Reviews of modern physics, 2010, 82(4):3045.
- HATSUGAI Y. Chern number and edge states in the integer quantum hall effect[J]. Physical review letters, 1993, 71(22):3697.
- HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical review, 1964, 136(3B): B864.
- HSIEH D, QIAN D, WRAY L, et al. A topological dirac insulator in a quantum spin hall phase[J]. Nature, 2008, 452(7190):970.
- HSIEH T H, LIN H, LIU J, et al. Topological crystalline insulators in the snite material class[J]. Nature communications, 2012, 3:982.
- HUANG S M, XU S Y, BELOPOLSKI I, et al. New type of weyl semimetal with quadratic double weyl fermions[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(5):1180-1185.
- HUBER S D. Topological mechanics[J]. Nature Physics, 2016, 12(7):621.
- JAIN A, ONG S P, HAUTIER G, et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation[J]. Apl Materials, 2013, 1(1):011002.
- KANE C L, MELE E J. z_2 topological order and the quantum spin hall effect[J]. Physical review letters, 2005, 95(14):146802.
- KANE C L, MELE E J. A new spin on the insulating state[J/OL]. Science, 2006, 314(5806):1692-1693. <http://science.sciencemag.org/content/314/5806/1692>. DOI: [10.1126/science.1136573](https://doi.org/10.1126/science.1136573).
- KHALAF E, PO H C, VISHWANATH A, et al. Symmetry indicators and anomalous surface states of topological crystalline insulators[J]. Physical Review X, 2018, 8(3):031070.
- KIM Y, WIEDER B J, KANE C, et al. Dirac line nodes in inversion-symmetric crystals[J]. Physical review letters, 2015, 115(3):036806.
- KING-SMITH R, VANDERBILT D. Theory of polarization of crystalline solids[J]. Physical Review B, 1993, 47(3):1651.
- KITAEV A. Periodic table for topological insulators and superconductors[C]//AIP Conference Proceedings: volume 1134. AIP, 2009: 22-30.
- KLITZING K V, DORDA G, PEPPER M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance[J]. Physical Review Letters, 1980, 45(6):494.
- KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical review, 1965, 140(4A):A1133.

- KÖNIG M, WIEDMANN S, BRÜNE C, et al. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells[J]. Science, 2007, 318(5851):766-770.
- LANGRETH D C, PERDEW J P. Theory of nonuniform electronic systems. i. analysis of the gradient approximation and a generalization that works[J]. Physical Review B, 1980, 21(12):5469.
- LI K, LI C, HU J, et al. Dirac and nodal line magnons in three-dimensional antiferromagnets[J]. Physical review letters, 2017, 119(24):247202.
- LIU C X, QI X L, ZHANG H, et al. Model hamiltonian for topological insulators[J]. Physical Review B, 2010, 82(4):045122.
- LIU C C, ZHOU J J, YAO Y, et al. Weak topological insulators and composite weyl semimetals: β -bi 4 x 4 (x= br, i)[J]. Physical review letters, 2016, 116(6):066801.
- LIU Z, ZHOU B, ZHANG Y, et al. Discovery of a three-dimensional topological dirac semimetal, na₃bi[J]. Science, 2014, 343(6173):864-867.
- LU L, JOANNOPOULOS J D, SOLJAČIĆ M. Topological photonics[J]. Nature Photonics, 2014, 8(11):821.
- LV B, WENG H, FU B, et al. Experimental discovery of weyl semimetal taas[J]. Physical Review X, 2015, 5(3):031013.
- MARZARI N, VANDERBILT D. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands[J]. Physical review B, 1997, 56(20):12847.
- MARZARI N, MOSTOFI A A, YATES J R, et al. Maximally localized wannier functions: Theory and applications[J]. Reviews of Modern Physics, 2012, 84(4):1419.
- MIAO H, ZHANG T, WANG L, et al. Observation of double weyl phonons in parity-breaking fesi [J]. Physical review letters, 2018, 121(3):035302.
- PERDEW J P, ZUNGER A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems[J]. Physical Review B, 1981, 23(10):5048.
- PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical review letters, 1996, 77(18):3865.
- PO H C, VISHWANATH A, WATANABE H. Symmetry-based indicators of band topology in the 230 space groups[J]. Nature communications, 2017, 8(1):50.
- QI X L, ZHANG S C. Topological insulators and superconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 2011, 83(4):1057.
- RESTA R. Theory of the electric polarization in crystals[J]. Ferroelectrics, 1992, 136(1):51-55.
- RESTA R. Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach[J]. Reviews of modern physics, 1994, 66(3):899.
- SLATER J C. Note on hartree's method[J]. Physical Review, 1930, 35(2):210.
- SMIRNOV V, USVYAT D. Variational method for the generation of localized wannier functions on the basis of bloch functions[J]. Physical Review B, 2001, 64(24):245108.
- SONG Z, ZHANG T, FANG C. Diagnosis for nonmagnetic topological semimetals in the absence of spin-orbital coupling[J]. Physical Review X, 2018, 8(3):031069.

- SONG Z, ZHANG T, FANG Z, et al. Quantitative mappings between symmetry and topology in solids[J]. Nature communications, 2018, 9(1):3530.
- STONE M, CHIU C K, ROY A. Symmetries, dimensions and topological insulators: the mechanism behind the face of the bott clock[J]. Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical, 2010, 44(4):045001.
- SÜSSTRUNK R, HUBER S D. Classification of topological phonons in linear mechanical meta-materials[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(33):E4767-E4775.
- VANDERBILT D, KING-SMITH R. Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge[J]. Physical Review B, 1993, 48(7):4442.
- VOON L C L Y, WILLATZEN M. The kp method: electronic properties of semiconductors[M]. Springer Science & Business Media, 2009.
- WAN X, TURNER A M, VISHWANATH A, et al. Topological semimetal and fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates[J]. Physical Review B, 2011, 83(20):205101.
- WANG Z, SUN Y, CHEN X Q, et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in a 3 bi (a= na, k, rb)[J]. Physical Review B, 2012, 85(19):195320.
- WANG Z, WENG H, WU Q, et al. Three-dimensional dirac semimetal and quantum transport in cd 3 as 2[J]. Physical Review B, 2013, 88(12):125427.
- WANG Z, ALEXANDRADINATA A, CAVA R J, et al. Hourglass fermions[J]. Nature, 2016, 532 (7598):189.
- WENG H, FANG C, FANG Z, et al. Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides[J]. Physical Review X, 2015, 5(1):011029.
- XU G, WENG H, WANG Z, et al. Chern semimetal and the quantized anomalous hall effect in hger 2 se 4[J]. Physical review letters, 2011, 107(18):186806.
- XU Q, SONG Z, NIE S, et al. Two-dimensional oxide topological insulator with iron-pnictide superconductor lifeas structure[J]. Physical Review B, 2015, 92(20):205310.
- XU Q, YU R, FANG Z, et al. Topological nodal line semimetals in the cap 3 family of materials[J]. Physical Review B, 2017, 95(4):045136.
- XU S Y, BELOPOLSKII I, ALIDOUST N, et al. Discovery of a weyl fermion semimetal and topological fermi arcs[J/OL]. Science, 2015, 349(6248):613-617. <http://science.sciencemag.org/content/349/6248/613>. DOI: [10.1126/science.aaa9297](https://doi.org/10.1126/science.aaa9297).
- YAO W, LI C, WANG L, et al. Topological spin excitations observed in a three-dimensional anti-ferromagnet[J]. arXiv preprint arXiv:1711.00632, 2017.
- YU R, ZHANG W, ZHANG H J, et al. Quantized anomalous hall effect in magnetic topological insulators[J]. Science, 2010, 329(5987):61-64.
- YU R, QI X L, BERNEVIG A, et al. Equivalent expression of z 2 topological invariant for band insulators using the non-abelian berry connection[J]. Physical Review B, 2011, 84(7):075119.

- YU R, WENG H, FANG Z, et al. Topological node-line semimetal and dirac semimetal state in antiperovskite Cu_3PdN [J]. Physical review letters, 2015, 115(3):036807.
- ZHANG H, LIU C X, QI X L, et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface[J]. Nature physics, 2009, 5(6):438.
- ZHANG T, SONG Z, ALEXANDRADINATA A, et al. Double-weyl phonons in transition-metal monosilicides[J]. Physical review letters, 2018, 120(1):016401.
- ZHANG T, JIANG Y, SONG Z, et al. Catalogue of topological electronic materials[J]. Nature, 2019, 566(7745):475.

作者简历

基本情况

张田田，女，一九九一年农历八月十八出生于河北石家庄。

教育情况

2010 年 9 月 - 2014 年 6 月就读于北京师范大学物理系，物理学专业

2014 年 9 月 - 2019 年 5 月于中国科学院物理研究所理论物理专业直博

参加的研究项目及获奖情况:

2017 年获所长奖学金表彰奖

2018 年获所长奖学金优秀奖及特优奖

2018 年博士生国家奖学金

发表文章目录

T Zhang, S Zhang, G Xu, N Wang, Z Fang. Valley polarization generated in 3-dimensional group-IV monochalcogenids. arXiv preprint arXiv:1708.01480.

Zhang T, Song Z, Alexandradinata A, et al. Double-weyl phonons in transition-metal monosilicides[J]. Physical review letters, 2018, 120(1): 016401.

Zhang T, Jiang Y, Song Z, et al. Catalogue of topological electronic materials[J]. Nature, 2019, 566(7745): 475.

D Chen, **T-T Zhang**, et al. New phase transition in $Na_2Ti_2As_2O$ revealed by Raman scattering. Physical Review B 93 (14), 140501.

Chen D, Jia Y L, **Zhang T T**, et al. Raman study of electron-phonon coupling in thin films of the spinel oxide superconductor $LiTi_2O_4$ [J]. Physical Review B, 2017, 96(9): 094501.

D Chen, **T-T Zhang**, et al. Robustness of topological states with respect to lattice instability in the nonsymmorphic topological insulator $KHgSb$. Physical Review B 96 (6), 064102.

Fu B, Yi C, **Zhang T**, et al. Observation of bulk nodal lines in topological semimetal $ZrSiS$ [J]. arXiv preprint arXiv:1712.00782, 2017.

Miao H, **Zhang T T**, Wang L, et al. Observation of double Weyl phonons in parity-breaking $FeSi$ [J]. Physical review letters, 2018, 121(3): 035302.

Zhu Y, **Zhang T**, Hu J, et al. Multiple topologically nontrivial bands in noncentrosymmetric YSn_2 [J]. Physical Review B, 2018, 98(3): 035117.

Song Z, **Zhang T**, Fang Z, et al. Quantitative mappings between symmetry and topology in solids[J]. Nature communications, 2018, 9(1): 3530.

Song Z, **Zhang T**, Fang C. Diagnosis for Nonmagnetic Topological Semimetals in the Absence of Spin-Orbital Coupling[J]. Physical Review X, 2018, 8(3): 031069.

Rao Z, Li H, **Zhang T**, et al. Observation of unconventional chiral fermions with long Fermi arcs in $CoSi$ [J]. Nature, 2019: 1.

致 谢

随着毕业论文的完成，五年的研究生生涯也将要画上一个句号了。但在毕业论文结束之前，我要感谢每一位指导、帮助过我的老师和同学们。首先我要感谢我的导师方忠老师。在六年前的面试中我认识了知识渊博、和蔼可亲的方老师，感谢方老师对我的信任与认可让我能有机会加入 T03 组学习。感谢方老师为组里同学创造的如此优秀的科研平台，让我们的研究步伐能时刻与国际接轨，没有科研之外的后顾之忧。其次我要感谢教我写文章的陆凌老师。谢谢陆老师的耐心与事无巨细地指导，让我明白“差不多”与“完美”是一个优秀的科研工作者需要时刻警醒的工作态度。感谢接触时间最长的翁红明老师，我与实验组的每一次合作都是在翁老师的指导下完成的，谢谢翁老师的指导和帮助。我还要感谢翁老师在我科研、生活中犯错的时候对我的宽容和积极指正。最后我要感谢对我影响最大的方辰老师。每次与方老师讨论，他总是能指出问题的关键所在，并为我解决问题提供宝贵的意见。方老师不仅有着扎实的物理功底，还有非常敏锐的科研直觉，总是能发现一个接一个有创意的课题。感谢方老师在我事业迷茫期时对我的开导，让我明白美好生活不止一种，希望自己在未来的路上能通过自己的努力与越来越多的美好不期而遇。谢谢上述各位老师的悉心指导，使我与优秀的科研工作者的距离越来越近。

感谢钱天老师、Pierres Richard 老师、石友国老师、毛志强老师、Mark Dean 老师、苗虎师兄、陈迪师姐、宋志达师兄、付彬彬师兄、饶志成师弟、朱杨林师姐、徐刚师兄在合作时的努力以及对我的帮助。感谢其他和我合作过的老师们和同学们。感谢陈迪师姐、许秋楠师姐、王志俊师兄、聂思敏师兄、王义琳师兄、许霄琰师兄、秦彦齐师兄、崔志海师兄、岳长明师兄、徐远锋师兄、宋志达师兄、付彬彬师兄、张健师兄、顾跃强师兄、毛林枫同学、蒋毅师弟、饶志诚师弟、张坦师弟、彭士宇师弟、任宏斌师弟、孙松师弟、张中义师弟、刘子宏师弟、孙光宇师弟、陈闯师弟、李哲师弟、廖元达师弟、钱玉婷师妹、周丽琴师妹、张帅师弟、高嘉成师弟、李烁辉师弟、刘毓智师弟、王薇师妹、王瑶师妹对我的帮助，尤其感谢宋志达师兄在科研和生活上对我事无巨细的关心和指导。感谢齐老师、刘青梅老师、李晶晶老师在科研之外的生活上对我的帮助。

我要感谢我的未婚夫王建恒。很幸运在中科院物理所与你相遇，谢谢你在整个研究生生涯中的爱和陪伴，希望你明年能够毕业。

谨以此文献给我亲爱的父母，感谢你们把我养育成人。