

Université de Montréal



La supraconductivité non-conventionnelle du ruthénate de strontium: corrélations électroniques et couplage spin-orbite

par

Olivier Gingras

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des Arts et des Sciences
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en Physique

Septembre 2021

© Olivier Gingras, 2021

Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Cette thèse intitulée

La supraconductivité non-conventionnelle du ruthénate de strontium: corrélations électroniques et couplage spin-orbite

présentée par

Olivier Gingras

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Andrea Bianchi

(président-rapporteur)

Michel Côté

(directeur de recherche)

André-Marie S. Tremblay

(codirecteur)

William Witczak-Krempa

(membre du jury)

Michel Ferrero

(examineur externe)

Richard Martel

(représentant du doyen de la FESP)

Résumé

Le progrès technologique de nos sociétés est intimement lié aux matériaux. La physique de la matière condensée cherche à expliquer, décrire et prédire leurs propriétés à partir de lois fondamentales. Bien que l'on connaisse assez bien les axiomes qui régissent notre univers, la combinaison d'un grand nombre de petits systèmes compris individuellement mais interagissants ensemble mène à des propriétés émergentes qui peuvent être complexes et difficilement prévisibles. Dans cette thèse, nous étudions la supraconductivité non-conventionnelle dans les matériaux corrélés, un phénomène émergent des fortes interactions électroniques qui possède un immense potentiel technologique. Pour ce faire, nous réalisons des simulations numériques sur un matériau bien spécifique: le ruthénate de strontium.

Dans un premier temps, nous discutons des états normaux des matériaux corrélés devenant supraconducteurs. Alors que la théorie des bandes permet de décrire le continuum entre un isolant électrique et un métal, elle n'arrive pas à décrire les phénomènes émergents des interactions à plusieurs électrons. Nous expliquons comment la théorie de la fonctionnelle de la densité permet d'obtenir la densité du niveau fondamental d'un système interagissant en le transformant vers un problème non-interagissant effectif. Elle peut également être employée pour les systèmes possédant un important couplage spin-orbite. Cependant, les fonctionnelles disponibles n'arrivent pas à bien incorporer les fortes corrélations électroniques. Une manière de corriger ce manque est d'employer la théorie du champ moyen dynamique. Cette dernière permet de capturer la dépendance en temps des interactions locales à un corps. Toutefois, la supraconductivité impliquant des paires d'électrons, il faut plutôt étudier des objets à deux corps afin de la caractériser. Nous discutons des critères nécessaires à la provocation de transitions supraconductrices, exprimés en termes de corrections du vertex. Également, nous présentons les paramètres d'ordre pour caractériser une phase supraconductrice.

La seconde partie se concentre sur la supraconductivité. D'abord, nous faisons un survol son historique, depuis sa découverte en 1911 jusqu'à celle de l'état supraconducteur du ruthénate de strontium. Ensuite, nous décrivons la supraconductivité conventionnelle, une classe particulière pour laquelle l'état ordonné est attribué à l'interaction entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin. Puis, nous introduisons un autre mécanisme d'appariement:

l'échange de fluctuations de spin et de charge. Finalement, nous présentons l'état des connaissances collectives modernes en ce qui a trait au ruthénate de strontium. Nos articles proposent de nouvelles avenues impliquant le couplage spin-orbite et les corrélations impaires en fréquences.

Nous terminons en introduisant différentes perspectives de recherche dans le domaine de la supraconductivité.

Mots clés: supraconductivité non-conventionnelle, ruthénate de strontium, corrélations électroniques, couplage spin-orbite, théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie du champ moyen dynamique, corrections de vertex.

Abstract

The technological progress of our societies is intimately linked with materials. Condensed matter physics tries to explain, describe and predict their properties from fundamental laws. Although we are quite familiar with the axioms that govern our universe, the combination of a large number of small systems understood individually but interacting together leads to emerging properties that can be complex and difficult to predict. In this thesis, we study unconventional superconductivity in correlated materials, a phenomenon emerging from strong electronic interactions that has immense technological potential. To do this, we carry out numerical simulations on a very specific material: strontium ruthenate.

First, we discuss the normal states of correlated materials becoming superconducting. While band theory can describe the continuum between an electrical insulator and a metal, it cannot describe the phenomena emerging from interactions with several electrons. We explain how density functional theory makes it possible to obtain the density of the fundamental level of an interacting system by mapping it into an effective non-interacting problem. It can also be used for systems with a large spin-orbit coupling. However, the available functionals do not manage to incorporate strong electronic correlations well. One way to correct this deficiency is to employ dynamical mean field theory. The latter makes it possible to capture the time dependence of interactions at the one body level. However, since superconductivity involves pairs of electrons, it is rather necessary to study two body objects in order to characterize it. We discuss the criteria necessary for inducing superconducting transitions, expressed in terms of vertex corrections. Also, we present the order parameters to characterize a superconducting phase.

The second part focuses on superconductivity. First, we review its history, from its discovery in 1911 to that of the superconducting state of strontium ruthenate. Next, we describe conventional superconductivity, a particular class for which the ordered state is attributed to the interaction between electrons and the vibrations of the crystal lattice. Then, we introduce another pairing mechanism: the exchange of spin and charge fluctuations. Finally, we present the state of modern collective knowledge about strontium ruthenate. Our articles propose new avenues involving spin-orbit coupling and odd frequency correlations.

We end by introducing different research perspectives in the field of superconductivity.

Keywords: unconventional superconductivity, strontium ruthenate, electronic correlations, spin-orbit coupling, density functional theory, dynamical mean field theory, vertex corrections.

Table des matières

Résumé	v
Abstract	vii
Liste des tableaux	xiii
Liste des figures	xv
Liste des sigles et des abréviations	xix
Remerciements	xxiii
Avant propos	xxvii
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. Propriétés des matériaux	3
1.2. Interactions à plusieurs corps	6
1.3. Supraconductivité	8
1.4. Ruthénate de strontium	9
Références bibliographiques	10
Chapitre 2. Transition de phase de l'état normal	13
2.1. Structure de bandes par principes premiers	15
2.1.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité	18
2.1.2. Replis dimensionnel sur un espace d'orbitales localisées	22
2.1.3. Couplage spin-orbite	24
2.2. Fortes corrélations électroniques	27
2.2.1. Origine	28
2.2.2. Modèle de Hubbard	30
2.2.3. Généralisation multi-orbitale	32
2.2.4. Fonctions de Green	33

2.2.5. Théorie du champ moyen dynamique	37
2.2.6. Théorie des fluctuations de spin et de charge	42
2.3. Mises en ordre électroniques et symétries brisées	46
Références bibliographiques	49
Chapitre 3. Supraconductivité	53
3.1. Survol historique	54
3.2. Mécanisme conventionnel	58
3.3. États non-conventionnels	64
3.3.1. Mécanisme répulsif	64
3.3.2. Paramètres d'ordre généralisés	67
3.4. Ruthénate de strontium	71
3.4.1. État normal	71
3.4.2. État supraconducteur	76
3.4.3. Symétries possibles du paramètre d'ordre	81
Références bibliographiques	84
Premier article. Superconducting Symmetries of Sr₂RuO₄ from First-Principles	
Electronic Structure	93
Acknowledgments	102
Supplemental Materials: Superconducting Symmetries of Sr ₂ RuO ₄ from First-Principles	
Electronic Structure	103
Spin-orbit Coupling	103
Bethe-Salpeter equation and Random phase approximation	105
Normal-state Eliashberg Equation	106
Properties of the gap function	107
Leading eigenvectors	109
Odd-orbital pairing mechanism	111
Références bibliographiques	112
Deuxième article. Coexistence of Even- and Odd-frequency Superconductivity in Multi-	
orbital Systems with Spin-orbit Coupling	121
A2.1. Introduction	123

A2.2. Normal state electronic structure.....	125
A2.2.1. Atomic problem.....	125
A2.2.2. Crystal field and pseudospin basis.....	126
A2.2.3. Realistic electronic structure.....	128
A2.3. Spin and charge fluctuation theory.....	129
A2.3.1. Two-particle susceptibilities.....	130
A2.3.2. Stoner factors in the particle-hole channel.....	133
A2.3.3. Particle-particle channel in the pseudospin basis.....	135
A2.4. Superconducting gap function.....	137
A2.4.1. SPOT contributions.....	138
A2.4.2. Group theory.....	139
A2.4.2.1. Spin-orbital basis.....	140
A2.4.2.2. Time-reversal symmetry.....	141
A2.4.3. Leading and subleading eigenvectors.....	142
A2.5. Conclusion.....	151
Acknowledgments.....	152
Annexes.....	152
A2.S1. Derivation from free-energy.....	152
A2.S2. Two-particle vertices.....	156
A2.S3. Kanamori vertex function.....	157
A2.S4. Connection between the general Green functions and the Green functions in model space.....	159
A2.S5. Properties of model Green functions.....	160
A2.S5.1. Other proof for time-reversal.....	162
A2.S6. Properties of susceptibilities.....	163
A2.S7. Group theory and D_{4h} space group.....	165
A2.S8. Convergence of the gap functions.....	166
Références bibliographiques.....	168

Troisième article. Frequency-dependent Inter-pseudospin Solutions to Superconducting Strontium Ruthenate	177
Acknowledgments	186
Références bibliographiques	186
Chapitre 4. Conclusion	193
4.1. Perspectives en supraconductivité	195
4.2. Transcendance des effets à plusieurs corps	201
Références bibliographiques	203

Liste des tableaux

A1.S1 Properties of the leading gap functions of Fig. A1.S5.....	110
A2.1 Basis functions of the SCOP in spin space.....	140
A2.2 Basis functions of the SCOP in orbital space.....	141
A2.3 Non-trivial basis functions in spin-orbital space.....	142
A2.4 <i>SPOT</i> decomposition of the gap functions denoted by \blacktriangle and \blackstar in Fig. A2.7.....	144
A2.S1 Space group symmetry generators g and corresponding transformation matrices in momentum $T_{\mathbf{k}}$, orbital T_l ($\{xy, yz, zx\}$) and spin T_σ basis.....	165
A2.S2 Character table for the D_{4h} space group.....	166
A3.1 <i>SPOT</i> decomposition of the gap functions in Figs A3.3.....	184

Liste des figures

1.1	Particules élémentaires du modèle standard.	1
1.2	Les niveaux d'organisation de la vie.	3
1.3	Motif répété périodiquement pour former un patron.	5
1.4	Ordinateur quantique de l'Espace IBM Q à l'Institut Quantique de l'Université de Sherbrooke.	6
1.5	Diagramme de phases d'un matériau cuprate.	7
1.6	a) Transition supraconductrice typique. b) Prototype miniature de train à lévitation magnétique de l'Université de Sherbrooke.	8
2.1	Différentes phases de la matière en fonction de la température.	13
2.2	a) Exemple de structure de bandes. b) La densité d'états comme indicateur qu'un matériau est métallique, semi-métallique, semi-conducteur ou isolant.	16
2.3	Distribution temporelle du nombre de publications utilisant la DFT.	18
2.4	Boucle d'auto-cohérence de la DFT.	21
2.5	a) Exemples d'orbitales hydrogéniques. b) Exemple d'un modèle de liaisons fortes.	23
2.6	Effet relativiste d'un électron orbitant autour d'un noyau atomique.	25
2.7	Couplage spin-orbite dans différentes bases.	26
2.8	Remplissage des niveaux électroniques d'un atome dans un cristal.	29
2.9	a) Modèle de Hubbard sur un réseau carré en deux dimensions. b) Effet du champ cristallin sur un matériau cuprate.	31
2.10	La règle du siège d'autobus pour expliquer les règles de Hund.	32
2.11	Représentation illustrée de l'Hamiltonien de Kanamori-Slater.	33
2.12	Représentation pictographique de l'équation de Dyson.	37
2.13	Représentation graphique de la DMFT.	38
2.14	Boucle auto-cohérente de DFT+DMFT.	42

2.15	Représentation pictographique des susceptibilités habillées par les interactions à deux corps.	43
2.16	Exemple de vecteur d'emboîtement.	44
2.17	Expression diagrammatique du vertex d'appariement Γ_{pp}	45
2.18	Différences d'entropie entre différentes phases de la matière.	46
2.19	Exemples de paramètres d'ordre pour de la mise en ordre de charge et de spin.	48
3.1	Évolution des températures critiques supraconductrices selon l'année de découverte.	57
3.2	Abondance de la supraconductivité conventionnelle.	59
3.3	Attraction effective entre deux électrons due à l'échange d'un phonon.	59
3.4	Surfaces de Fermi de matériaux monoatomiques qui forment de bons liquides de Fermi.	60
3.5	Illustration d'un gap supraconducteur uniforme sur une surface de Fermi sphérique ainsi que son effet sur une dispersion parabolique.	63
3.6	Croquis d'une oscillation de Friedel.	65
3.7	Émergence de la supraconductivité de type $d_{x^2-y^2}$ dans les cuprates.	66
3.8	a) Générateurs des opérations de symétrie dans le groupe spatial D_{4h} . b) Table des représentations irréductibles (irreps) du groupe spatial D_{4h}	68
3.9	Exemples d'utilisation des harmoniques sphériques pour caractériser une fonction de gap.	69
3.10	a) Structure cristalline du ruthénate de strontium. b) Symétries dans le plan ruthénium-oxygène.	72
3.11	Résistance d'un courant électrique le long de l'axe z et dans le plan xy dans le SRO. ...	72
3.12	Effet du champ cristallin généré par l'octaèdre d'oxygène entourant les électron $4d$ du ruthénium.	73
3.13	Surfaces de Fermi α , β et $G\gamma$ du SRO obtenue via la DFT avec SOC et projetée sur les orbitales atomiques t_{2g} du ruthénium.	74
3.14	Surfaces de Fermi obtenue par spectroscopie de photoémission résolue en angle.	74
3.15	a) Vecteurs d'emboîtement sur la surface de Fermi du SRO. b) Diagramme de phases causé par la substitution ionique dans le SRO.	75
3.16	a) Croquis des deux possibilités de décalage de Knight dans un métal ou bien un supraconducteur. b) Résultat expérimental récent du décalage de Knight.	76

3.17	a) Exemple de lignes de nœuds verticales ou horizontales. b) Résidu de la conductivité dans la limite où la température tend vers zéro en fonction de la quantité d'impureté.	77
3.18	a) Exemple d'un état à deux composantes qui brise la symétrie d'inversion du temps, l'état de type p chiral $p_x + ip_y$. b) Croquis d'une signature de brisure de l'inversion du temps dans une expérience de μ SR.....	78
3.19	a) Table du produit d'irreps paires sous inversion dans le groupe D_{4h} . b) Croquis de l'évidence d'un couplage entre la fonction de gap supraconductrice du SRO et le mode de cisaillement c_{66}	79
3.20	Conditions de pression uniaxiale et effet sur la température critique supraconductrice et la surface de Fermi dans le SRO.	80
3.21	Diagramme de phase construit à partir des résultats de la référence [84].....	80
3.22	a) Valeur d'un gap de symétrie $d_{zx} \pm id_{yz}$ sur les surfaces de Fermi α , β et γ du ruthénate de strontium. b) Croquis d'un état de symétrie $d_{x^2-y^2} \pm ig_{xy(x^2-y^2)}$ projeté sur une surface de Fermi circulaire en deux dimensions.	81
3.23	Diagramme de phase des symétries des vecteurs propres dominants résultant de notre approche.....	84
A1.1	Partial in-plane spectral weight of the ruthenium t_{2g} orbitals on the Fermi surface of SRO, with nesting vectors.	96
A1.2	Comparison between LDA, QP and LDA+DMFT bare p - h susceptibilities in SRO.	97
A1.3	Comparison between QP and LDA+DMFT bare p - p susceptibilities in SRO.	98
A1.4	Phase diagram of the leading superconducting instabilities.	101
A1.S1	Effect of SOC on the Fermi surface of SRO.....	103
A1.S2	Effect of SOC on the bare susceptibilities of SRO.....	104
A1.S3	Diagrammatic representation of a) the fully interacting Green's function and b) the dressed p - h susceptibility.....	105
A1.S4	Spin-diagonalized pairing vertices entering the particle-particle channel in a) singlet and b) triplet channels.....	106
A1.S5	Leading eigenvalues as a function of J_s/U_s for various values of the Stoner factor S^m ..	109
A1.S6	Schematics of the sign changing behavior of all dominant intra-orbital gap functions on the Fermi surface.....	110
A2.1	Non-zero components of the Hamiltonian projected on the Ru $4d$ -shell in different basis sets.	126

A2.2	Effect of the crystal field generated by the octahedron of oxygens around the Ru-4d electrons.	127
A2.3	Spectral function in the orbital basis of the non-interacting system obtained by DFT with SOC for in-plane momentums $k_z = 0$ and $k_z = \frac{2\pi}{c}$ with dominant nesting vectors.	129
A2.4	Real part of the bare susceptibilities in SRO with SOC.	132
A2.5	Dependence of the Stoner factors on the parameters of the bare p - h vertex.	134
A2.6	Example of a first order diagram of the dressed p - h susceptibility that does not preserve pseudospin.	136
A2.7	Leading (a) and subleading (b) eigenvector total irrep in parameter space.	143
A2.8	B_{1g}^+ gap function in the pseudospin-orbital basis.	144
A2.9	Weighted distributions of the complex phases of the B_{1g}^+ gap function.	145
A2.10	A_{2g}^- gap function in the pseudospin-orbital basis.	146
A2.11	Weighted distributions of the complex phases of the A_{2g}^- gap function.	147
A2.12	Temperature dependence of the eigenvalues at the a) triangle and star b) points of Fig. A2.7.	148
A2.13	Structure in pseudospin-orbital and momentum space of the subleading gap functions.	150
A2.S1	Structure of the ph vertex in spin and pseudospin basis.	159
A2.S2	Three categories of diagrams representing bare particle-hole susceptibilities.	164
A2.S3	Examples of eigenvalue convergences in momentum and frequency space as a function of temperature.	167
A3.1	Orbital character projected on the α , β and γ Fermi sheets.	181
A3.2	Global irrep of the leading eigenvectors of Eq. (A3.2) in the J/U vs S^m parameter space.	183
A3.3	Representations of B_{1g}^+ and A_{2g}^- gap functions examples in the pseudospin-orbital basis.	184
4.1	Ingénierie d'hétérostructure.	195
4.2	Abondance relative des éléments dans le système solaire.	196
4.3	Tableau périodique de la supraconductivité dans les matériaux binaires à base d'hydrogène.	197
4.4	Illustration d'un matériau excité par la lumière.	199

Liste des sigles et des abréviations

AFM	Antiferromagnétique ou antiferroaimant, de l'anglais <i>Antiferromagnet</i>
AIM	Modèle d'impureté d'Anderson, de l'anglais <i>Anderson Impurity Model</i>
AMF	Autour du champ moyen, de l'anglais <i>Around Mean-Field</i>
ARPES	Spectroscopie de photoémission résolue en angles, de l'anglais <i>angle-resolved photoemission spectroscopy</i>
BCS	Théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer
BdG	Bogolibov-de Gennes
CDW	Onde de densité de charge, de l'anglais <i>Charge Density Wave</i>
dc	Double comptage
d	Densité

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>
DMFT	Théorie du champ moyen dynamique, de l'anglais <i>Dynamical Mean-Field Theory</i>
FL	Liquide de Fermi, de l'anglais <i>Fermi Liquid</i>
FLL	Limite complètement localisée, de l'anglais <i>Fully Localized Limit</i>
FS	Surface de Fermi, de l'anglais <i>Fermi Surface</i>
HK	Hohenberg-Kohn
IRM	Imagerie par résonance magnétique
KS	Kohn-Sham
KSH	Hamiltonien de Kanamori-Slater, de l'anglais <i>Kanamori-Slater Hamiltonian</i>
LDA	Approximation de la densité locale, de l'anglais <i>Local Density Approximation</i>
m	Magnétique

nFM	Presque ferromagnétique, de l'anglais <i>nearly Ferromagnetic</i>
NMR	Résonance magnétique nucléaire, de l'anglais <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
p-h	Particule-trou, de l'anglais <i>particle-hole</i>
p-p	Particule-particule
ph	Saut de paire, de l'anglais <i>pair-hopping</i>
QP	Quasi-Particule
q1D	Quasi-une-dimension, de l'anglais <i>Quasi-one-dimension</i>
RPA	Approximation de la phase aléatoire, de l'anglais <i>Random Phase Approximation</i>
s	Singulet
SC	Supraconducteur
SCOP	Paramètre d'ordre supraconducteur, de l'anglais <i>Superconducting Order Parameter</i>
SDW	Onde de densité de spin, de l'anglais <i>Spin Density Wave</i>

SOC	Couplage spin-orbitale, de l'anglais <i>Spin-orbit Coupling</i>
sf	Inversion de spin, de l'anglais <i>spin-flip</i>
SG	Verre de spins, de l'anglais <i>Spin Glass</i>
SM	Matériel supplémentaire, de l'anglais <i>Supplemental Material</i>
SRO	Ruthénate de strontium, de la formule chimique Sr_2RuO_4
t	Triplet
T_C	Température critique
TPSC	Auto-cohérence à deux particules, de l'anglais <i>Two-Particle Self-Consistency</i>
TRIM	Momentum invariant sous inversion du temps, de l'anglais <i>Time-Reversal Invariant Momentum</i>
TRSB	Brisure de la symétrie d'inversion du temps, de l'anglais <i>Time-Reversal Symmetry Breaking</i>
vHS	Singularité de van Hove, de l'anglais <i>van Hove Singularity</i>
μ SR	Relaxion de spin muonique, de l'anglais <i>muon (μ) Spin Relaxation</i>

Remerciements

Tel qu'exprimé à la section 4.2, cette thèse est un résultat émergent d'une multitude d'interactions. Elle est le fruit non pas d'un seul homme, mais d'une communauté toute entière. Dans la présente section, j'aimerais démontrer ma gratitude et remercier tous ceux qui ont contribué d'une manière significative à la création de ce document, ainsi qu'à mon développement personnel en tant que physicien et en tant qu'individu.

Académiquement, je ne serais pas le chercheur que je suis en train de devenir sans les importants enseignements de mes mentors. Michel Côté, mon superviseur de l'université de Montréal, m'a enseigné les bases de la matière condensée ainsi que l'immense pouvoir des simulations par principes premiers. C'est grâce à ses nombreuses explications à propos des détails de la théorie de la fonctionnelle de la densité que je suis aujourd'hui développeur de *ABINIT*, un des programmes de simulations numériques les plus utilisés au monde. André-Marie S. Tremblay, mon superviseur de l'université de Sherbrooke, m'a non seulement enseigné les rudiments des simulations numériques pour traiter les interactions à plusieurs corps, il m'a également expliqué les théories les plus poussées au monde à ce sujet, en plus de m'aider à développer des généralisations inédites. En plus, les impressionnantes connaissances d'André-Marie vont bien au-delà du problème à N-corps et il ne manque jamais d'énergie et d'enthousiasme pour discuter de n'importe quelle interrogation, même lorsqu'elles sont excessivement poussées et techniques. Finalement, Reza Nourafkan, post-doctorant et assistant de recherche du groupe, a su me fournir les outils nécessaires autant numériques que théoriques pour me permettre d'avancer en direction de mon plein potentiel. Lorsque les professeurs étaient occupés, il était celui qui prenait le temps de s'assurer que ma compréhension atteignait un niveau d'excellence maximal.

Bien sûr, les mentors sont une chose, mais ceux qui m'ont accompagné lors de mon chemin de croix doctoral ont également droit à de chaleureux remerciements. J'aimerais souligner ceux que j'ai côtoyé au cours de mes études graduées, mes adorés collègues avec qui j'ai pu socialiser, ventiler, discuter, voyager et visiter des contrées lointaines, faire du sport, manger, boire... vivre quoi! Au cours des années, j'ai eu la chance d'en côtoyé plusieurs, notamment Félix Antoine Goudreault, Olivier Malenfant-Thuot, Sékou-Oumar Kaba, Pierre Olivier Downey, Chloé-Aminata Gauvin-Ndiaye, Nicolas Kowalski, Vincent Gosselin, Véronique Brousseau-Couture,

Simon Verret, Maxime Charlebois, Gabriel Antonius, Marc-Antoine Gauthier, Nikita Allaglo, Kevin Ryczko, Julien Groulx, Daniel Gendron, Josiane Goudreau, Bruno Rousseau, Azin Kazemi, Surya Prasad Timilsina, Sovannie Sir, Benjamin Groleau et Gabrielle Beaudin.

De plus, évidemment que mon parcours n'a pas commencé aux études graduées, mais longtemps avant. Comme physicien, c'est le baccalauréat qui m'a réellement initié. Dans mon cas, c'est l'université de Montréal avec ses incroyables professeurs qui m'ont fait grandir comme scientifique. À cet égard, j'aimerais particulièrement remercier Richard MacKenzie, Yvan St-Aubin et Luc Vinet pour leur enseignement de qualité supérieure. Également une étape difficile et remplie de défis, j'ai eu l'occasion de m'y faire des amis pour la vie. Que ce soit lors de nos récurrentes expéditions d'escalade et de canoë-camping, nos soupers chics ou simplement nos rencontres spontanées, je tiens à saluer et remercier Antoine Darveau-Bernier, Hubert Trépanier, Vincent Dumont, Félix Thouin, Vincent Garofano, Olivier Mastropietro, Jak Lentaigne, Marie-Maude Roy, Jean-Michel Lemay, Roxanne Barnabé, Anne Boucher, Mathilde Jutras, Alexis Riopel, Vincent Boudriau, Stéphanie Codsí, Étienne Raymond ainsi que Alexis Laurin. Mention spéciale à David Paré, triathlète d'exception, pour son empathie et les nombreuses fois où il m'a hébergé chez lui, à Sherbrooke.

Maintenant, hors de la vie académique, vous pouvez bien deviner qu'une montagne de gens formidables a contribué à mon succès, au cours des années. Depuis ma tendre enfance, ma famille m'a inculqué des valeurs extrêmement précieuses à mes yeux. Je remercie spécialement mes grands-parents Bertrand, Janine, Yolande, Gilbert, Georges et Marielle pour leur amour inconditionnel ainsi que leur attention particulière à s'assurer que j'emprunte le bon chemin, c'est-à-dire celui qui mène à mon bonheur et à ma santé. Je salue également mon frère Michael Gingras, ma soeur Élie-Blanche Rocheleau, ainsi que ma soeur Stéphanie Girard-Gingras et sa petite famille, Danick Soczniew et leur fille, ma filleule Léa. Finalement, je dois nécessairement attribuer une grande part des mes réalisations à ceux qui m'ont élevé. Je remercie mon père Jean-Marc Gingras et ma belle-mère Isabelle Rocheleau pour leurs supports incessants, les années qu'ils ont dévoué à me développer comme athlète et comme penseurs, en plus de la grande confiance qu'ils m'ont démontré, me faisant sentir comme quelqu'un d'adulte et responsable. Je remercie également ma fabuleuse mère Christyne Girard, une femme incroyable dotée d'une empathie hors du commun, d'une écoute légendaire et d'une capacité d'enseignement encore difficile pour moi à concevoir. Ce bijou de femme détient une immense part de responsabilité dans ce que je suis et ce que je deviens.

À présent, je dois remercier mes amis proches. J'ai eu la chance de grandir dans une école secondaire remplie d'inclusion, d'harmonie, de compassion et d'amour. Tous ceux avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir durant ces années ont eu un impact important sur moi, que je

n'oublierai jamais. Encore aujourd'hui, plusieurs de ces gens continuent d'agrémenter mon quotidien et ils sont extrêmement importants pour moi. D'abord, mes colloques de la dernière année: Mathieu Lachapelle, Simon Polon Gervais, Jean-Louis Bordeleau et Matthieu Gemme. Ces être exceptionnels m'ont permis de canaliser mon savoir et mon énergie lors d'une dernière année difficile et isolante. Les perpétuels soupers, soirées arrosées, discussions variées, expéditions et *jam* musicaux ont libéré mon esprit et amplifié mon empathie. Également, mes amis proches Jean-Michel Beaudin, Daniel Ducharme, Catherine Morin, Rémi Gauvin, Antoine Majeau-Rajotte, Virginie Gauvin, Matthieu Margra, Simon Gagnon et Vincent Desaulniers Brousseau ont toujours été présents pour m'écouter et me changer les esprits.

Également, il me faut nécessairement énoncer une personne absolument chère à mes yeux, qui malgré les distances qui nous ont séparé reste une part importante de mon être. C'est elle qui m'a supporté au plus creux de mon existence, avec qui j'ai vécu les expériences les plus exceptionnelles, qui a écouté mes théories et réfuté mes fabulations, qui a pris de la charge de mes épaules tout en me donnant l'amour et l'affection dont j'avais besoin. Merci infiniment à Anouk Béraud, et du même coup à sa famille directe Agnès Connat, Frank Béraud et Marie Béraud.

Enfin, il me faut remercier autre chose que des êtres humains. Effectivement, ce sont plus que des individus qui m'ont couvé, mais également des institutions et un système tout entier. Je tiens à remercier le système d'éducation pour m'avoir donné accès à des connaissances ainsi qu'à des gens fantastiques me permettant d'évoluer rapidement dans les années qui comptent le plus. Merci à l'école Aux-Quatres-Vents, l'école d'éducation internationale de McMasterville avec en particulier Sylvain Vachon et Josée Fournier, le cégep Édouard-Montpetit, l'université de Montréal avec en particulier Sophie Tremblay, Marie-Lou Rondeau et Louis Lemay, l'université de Sherbrooke avec en particulier David Sénéchal, le regroupement québécois sur les matériaux de pointes avec en particulier Jacqueline Sanchez, ainsi l'institut quantique avec en particulier Hughes Vincelette.

Pour terminer, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mon amour envers tous les êtres ou concepts présents dans ces remerciements, en plus d'offrir une pensée à ceux qui ne s'y retrouvent pas. Je remercie tout particulièrement les membres de mon jury Andrea Bianchi, William Witczak-Krempa et Michel Ferrero pour leur attention au travail que j'ai conféré dans cette thèse, ainsi que ceux m'ayant déjà donné des commentaires après la lecture complète ou partielle de ma thèse, soit André-Marie S. Tremblay, Michel Côté, Félix Antoine Goudreault, Olivier Malenfant-Thuot, Félix Thouin et Sékou-Oumar Kaba. Je vous serais à jamais reconnaissant et prierai régulièrement à Josée Fournier et Jean-Patrick Bourbon pour que votre existence continue de s'améliorer.

Avant propos

L'objectif d'un doctorat est de faire progresser le savoir collectif. Nécessairement pour ce faire, son sujet est extrêmement précis, spécialisé et technique. Comme la thèse se veut le rapport de recherche dudit doctorat, manifestement elle atteint des niveaux conceptuels que seule une infime quantité des gens peuvent entièrement capter. C'est particulièrement le cas dans une thèse par articles comme celle-ci puisqu'elle intègre littéralement des communiqués scientifiques.

Cependant, la thèse se veut également un outil de communication permettant au docteur de dévoiler le chemin vers son savoir nouvellement acquis. Dans cette optique, cette thèse tente de rejoindre ses locuteurs à plusieurs différents niveaux de savoir. Ainsi, un non-initié ou une non-initiée peut se satisfaire de l'introduction et de la conclusion aux chapitres 1 et 4. On y introduit le concept d'émergence dans les systèmes à plusieurs participants en interaction pour ultimement aborder le phénomène physique de la supraconductivité. Quelqu'un de plus motivé pourrait y ajouter la discussion sur les symétries brisées et le survol historique de la supraconductivité aux sections 2.3 et 3.1. Une personne étudiant la physique du solide intéressée par les simulations numériques réalistes de matériaux devrait consulter la section 2.1, ou bien les sections 2.2, 3.2, 3.3 et 3.4 si elle est curieuse à propos des systèmes d'électrons fortement corrélés, de la supraconductivité conventionnelle de la théorie BCS, de la supraconductivité non-conventionnelle ou bien de l'état des connaissances sur le ruthénate de strontium, respectivement. Les articles A1, A2 et A3 sont simplement les versions hautement spécialisées et condensées des autres sections et sont réservées aux plus spécialistes et à ceux qui sont excessivement motivés.

Ces articles font partis des six contributions scientifiques que j'ai eu l'occasion de coécrire au cours de mon doctorat, soit

- (1) Gingras, O., Nourafkan, R., Tremblay, A.-M. S., & Côté, M. (2019). Superconducting symmetries of Sr_2RuO_4 from first-principles electronic structure. *Physical review letters*, **123**(21), 217005.
- (2) Gonze, X., Amadon, B., Antonius, G., Arnardi, F., Baguet, L., Beuken, J. M., ... & Zwanziger, J. W. (2020). The ABINIT project: Impact, environment and recent developments. *Computer Physics Communications*, **248**, 107042.

- (3) Romero, A. H., Allan, D. C., Amadon, B., Antonius, G., Applencourt, T., Baguet, L., ... & Gonze, X. (2020). ABINIT: Overview and focus on selected capabilities. *The Journal of chemical physics*, **152**(12), 124102.
- (4) Gingras, O., Allaglo, N., Nourafkan, R., Côté, M., & Tremblay, A.-M. S. (2021). Coexistence of even- and odd-frequency superconductivity in multi-orbital systems with spin-orbit coupling. arXiv:2201.08918. *Submitted to Physical Review B*.
- (5) Gingras, O., Allaglo, N., Nourafkan, R., Côté, M., & Tremblay, A.-M. S. (2021). Frequency-dependent Inter-pseudospin Solutions to Superconducting Strontium Ruthenate. arXiv:2201.08917. *Submitted to Physical Review Letters*.
- (6) Downey, P.-O., Gingras, O., Hébert, C.-D., Charlebois, M., & Tremblay, A.-M. S. Pseudogap formation at the spiral order's hot spots in the half-filled, 2D triangular Hubbard model. *In preparation*.

Ils correspondent aux articles (1), (4) et (5) de cette liste. Les articles (2) et (3) témoignent plutôt de mes contributions dans *ABINIT*, un programme libre-accès permettant de réaliser des simulations numériques réalistes en utilisant diverses théories à la fine pointe de la technologie. L'article (6) résulte de collaborations à l'intérieur des groupes de recherche et porte sur l'étude du phénomène du pseudogap dans les réseaux triangulaires corrélés.

Chapitre 1

Introduction

L'univers visible peut être décomposé en *particules élémentaires*. Ce terme signifie que l'on n'arrive plus à séparer ces particules en composantes plus simples encore. Dans le vide, certaines sont parfaitement stables et ont un temps de vie infini, alors que les autres sont métastables et se désintègrent éventuellement en particules stables, après un temps de vie caractéristique.

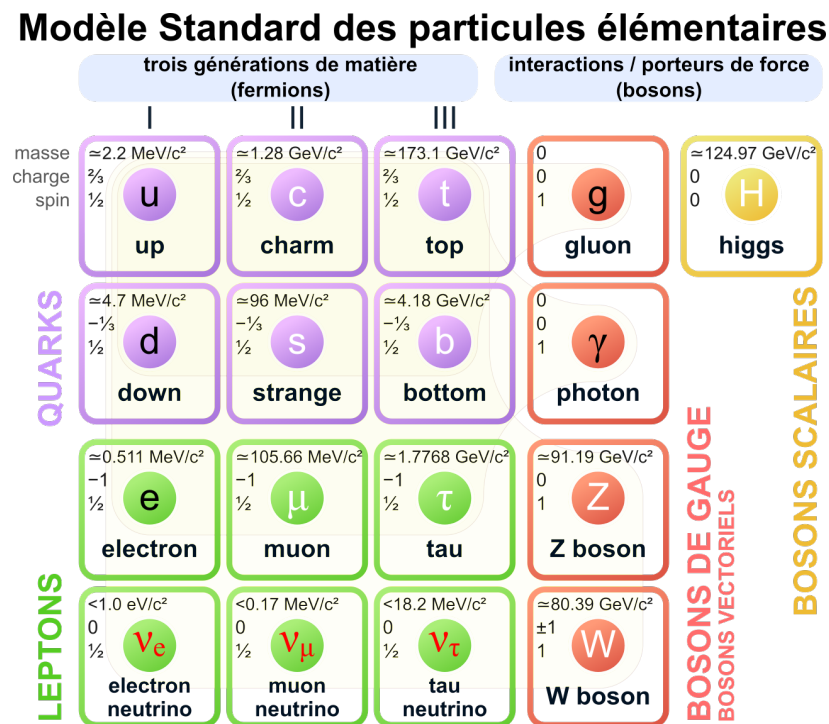


Fig. 1.1. Particules élémentaires du modèle standard. Les particules en mauve et vert forment la matière et sont appelés fermions alors que les bosons en rouge et jaune sont les porteurs de force. Les particules dont les symboles sont écrits en noir sont stables, en blanc métastables et en rouge oscillent entre elles. Image modifiée de la référence [1] sous la licence CC BY 3.0. On a ajouté les couleurs des symboles.

Dans ces conditions de stabilité temporaire ou permanente, on peut mesurer leurs caractéristiques intrinsèques de manière extrêmement précise, notamment la masse, la charge électrique et le spin. Ces particules et leurs propriétés forment le modèle standard des particules fondamentales, simplifié à la figure 1.1. Les quarks et les leptons ont un spin demi-entier ce qui les classe parmi les *fermions*, alors que les autres ont un spin entier et donc sont catégorisés comme des bosons. Les fermions sont associés à la matière tangible tandis que les *bosons* sont les porteurs des différentes forces.

Comme tout de l'univers est un composé de particules élémentaires, tout phénomène peut être simplifié en ses pièces minimales. Les éléments dit composites sont formés de fermions mis en relations par les biais d'interactions, d'échanges de bosons. Ces interactions ont un effet capital car elles modifient l'état des particules, qui conséquemment ne sont pas stables. Dans ces conditions, les états en équilibre sont plutôt des composites résultant de constituants en interaction. Ce sont des entités émergentes qui peuvent être parfaitement stables, ou bien plus ou moins dépendamment de l'échelle de temps considérée. Parfois, leurs nouvelles propriétés sont simplement celles des particules fondamentales avec une petite modulation alors que dans d'autres cas, elles sont complètement modifiées et peuvent mener à l'apparition de phénomènes disproportionnés.

Dans ce contexte, le concept de particule élémentaire devient parfois moins valide qu'une combinaison de plusieurs éléments en un tout cohérent. Dans le domaine des matériaux et de la matière condensée, on retrouve le concept des *quasi-particules*, qui décrivent des éléments effectifs analogues aux particules mais dont les interactions avec le reste sont minimisées. Quand leur temps de vie τ est infini, elles sont non-interagissantes et elles expriment parfaitement l'état total du système. Quand τ est fini, les interactions effectives restantes font éventuellement détériorer l'état, un processus appelé la décohérence.

Ainsi, même en connaissant parfaitement les caractéristiques fondamentales des plus petites unités d'univers, la richesse des interactions rend exponentiellement difficile la simulation complète et exacte de phénomènes collectifs. Le concept de quasi-particule permet de simplifier une échelle du problème en utilisant une représentation mieux adaptée. Lorsqu'on fait entrer ces quasi-particules en interactions avec d'autres choses, il faut trouver les nouvelles entités composites qui permettent de simplifier le problème. En appliquant cette logique à diverses échelles de grandeur, on peut alors concevoir d'une manière extrêmement simple une situation impliquant une quantité de degrés de liberté abracadabrante. À chaque échelle, on conceptualise simplement les entités effectives avec des nouvelles caractéristiques et propriétés émergentes, ce qui permet de faire des prédictions simplifiées beaucoup plus aisément. La science travaille à définir ces concepts, à les mesurer et à les combiner. À la figure 1.2, on illustre que cette conception s'exprime dans les niveaux d'organisation de la vie. En science informatique, on cherche à générer des simulations permettant de mieux comprendre et même prédire l'information d'un système. Utiliser des modèles effectifs qui captent l'essence des interactions

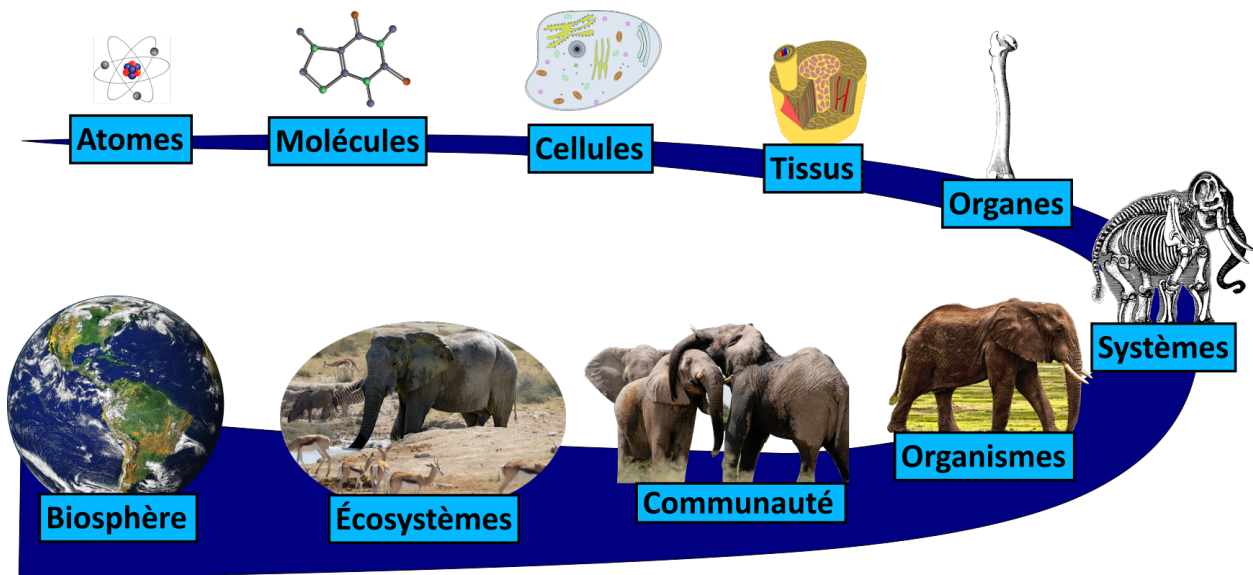


Fig. 1.2. Les niveaux d'organisation de la vie. À chacune des échelles, une nouvelle entité composite agit comme un état stable, analogue au concept de quasi-particule. À l'échelle suivante, plusieurs de ces entités en interaction mènent à une nouveau concept stable. Images obtenues du site d'images libres de droit à la référence [2] sous la licence Pixabay.

en jeu est un concept qui revient fréquemment car il permet de réaliser des calculs hautement complexes à moindre coût numériques et qui peuvent quand même reproduire l'essentiel des phénomènes qu'on cherche à comprendre.

Dans cette thèse, nous nous en tenons à l'étude des niveaux d'organisation très bas. Nous étudions les propriétés des quasi-électrons dans des matériaux périodiques cristallins formés d'atomes. En incluant les interactions entre ces quasi-particules, nous investiguons un état macroscopique dont les propriétés quantiques sont observables à des échelles macroscopiques: la *supraconductivité*. Nous cherchons à comprendre en détail l'émergence de ces états ainsi que leurs caractéristiques. Nous appliquons notre savoir à un matériau particulier: le *ruthénate de strontium*.

1.1. Propriétés des matériaux

Au niveau des particules élémentaires et des atomes, c'est la théorie de la mécanique quantique qui dicte les règles du jeu. L'équation de Schrödinger nous permet de prédire l'évolution d'un système. Mathématiquement, c'est une équation aux valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien \hat{H} et ses solutions sont des configurations stables dans le temps, des états d'équilibre. Dans le cas d'un matériau, les particules de bases considérées sont N_{at} noyaux atomiques ainsi que N_{el} électrons, qu'on met en interaction. Ici, bien que les noyaux soient en réalité formés d'une multitude de quarks interagissant via de nombreuses formes, ils sont déjà considérés

comme des particules composites stables. Effectivement, au niveau d'un cristal, un noyau atomique se comporte essentiellement comme une particule ponctuelle dont la charge électrique est celle de l'ensemble de ses protons.

Si par simplicité on néglige la dépendance en spins des particules, l'équation de Schrödinger pour une solution Ψ s'exprime comme

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) = E\Psi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_{at}}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}), \quad (1.1)$$

avec E l'énergie de la solution et où on a explicité la dépendance de cette solution sur les positions des N_{at} noyaux et des N_{el} électrons. Une telle dépendance croît exponentiellement avec le nombre de particules et la résolution en position, alors simplement emmagasiner en mémoire la fonction d'onde Ψ est habituellement unimaginable. Il faut nécessairement trouver un moyen de simplifier cette équation pour la rendre résoluble.

D'abord, l'approximation de Born-Oppenheimer utilise le fait qu'un électron est environ mille fois plus léger qu'un proton d'un noyau atomique [3]. Conséquemment, ils se déplacent considérablement plus rapidement que les noyaux et même quand ces derniers bougent, les électrons ont le temps de s'adapter à leur déplacement au fur et à mesure. De ce fait, on peut découpler les degrés de liberté respectifs \mathbf{R} et \mathbf{r} . Les termes impliquant seulement les positions atomiques peuvent être exprimés comme les modes de vibrations des noyaux, qu'on peut conceptualiser comme des particules bosoniques appelées phonons. Cependant, nous ne discuterons pas vraiment de ces derniers de manière quantitative dans la présente thèse. Nous verrons comment les interactions entre les noyaux et les électrons, lorsqu'on peut négliger les interactions électron-phonon, peuvent être intégrées aux degrés électroniques en les représentant par un potentiel électrique effectif. Ainsi, on peut concentrer notre étude des propriétés électroniques en ne considérant seulement que la fonction d'onde électronique $\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}})$.

Cette fonction d'onde est encore gigantesque. Rappelons qu'un gramme de substance contient de l'ordre du nombre d'Avogadro d'électrons, soit environ 10^{23} ! Plutôt que de considérer chacun des électrons indépendamment, on utilise un nouveau concept extrêmement puissant: la *symétrie*. Les matériaux auxquels on s'intéresse ici sont des cristaux, des éléments extrêmement symétriques. Effectivement, un cristal est défini comme un motif de base appelé la *maille élémentaire*, qui est répétée à l'infini dans toutes les directions de manière périodique. On montre en exemple le patron affiché à la figure 1.3. Ainsi, chaque point de l'espace peut être ramené dans la maille élémentaire en utilisant les symétries de translation spatiale. Dans ces conditions, le théorème de Bloch nous assure que l'effet du potentiel ionique périodique sur les électrons est de moduler leurs propriétés ondulatoires, ce qui s'intègre parfaitement à la conceptualisation de quasi-électron. C'est un principe extrêmement puissant et indispensable pour réaliser des simulations numériques, car les cellules unitaires considérées ont souvent un nombre raisonnable d'électrons, soit de l'ordre des dizaines.

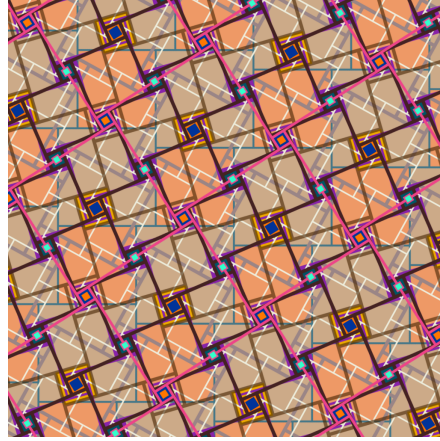


Fig. 1.3. Motif répété périodiquement pour former un patron. Image obtenue de la référence [4] sous la licence CC BY-SA 3.0.

Comme même un simple problème de mécanique classique impliquant trois corps est insoluble exactement [5], cette réduction du nombre de constituants d'un facteur 10^{21} n'est pas suffisante pour rendre le problème trivial, bien loin de là. Lorsque les électrons sont peu interagissants, il n'est pas nécessaire de scruter chaque paire d'interaction. Une méthode extrêmement puissante consiste à représenter les interactions entre un électron et la moyenne de tous les autres dans un potentiel effectif. La moyenne des électrons est appelée la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et constitue l'amplitude de probabilité qu'un électron soit à la position spatiale \mathbf{r} . Elle est définie dans la maille élémentaire et répliquée à travers le cristal. En solutionnant l'équation de Schrödinger 1.1 avec ce potentiel, on trouve les niveaux d'énergie d'un quasi-électron dans le système. Ces concepts sont à l'origine de la *théorie de bandes* et de la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT), décrites dans la section 2.1. Dans la DFT, on démontre la fonction d'onde électronique du niveau fondamental peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité $\Psi_e[\rho(\mathbf{r})]$ et ainsi uniquement dépendre d'une position cartésienne à trois dimensions, un objet beaucoup plus simple que la fonction d'onde initiale Ψ . C'est une méthode auto-cohérente, c'est-à-dire qu'on entre les paramètres initiaux du système et que l'algorithme converge itérativement vers la solution. De plus, elle se base sur des principes premiers, ce qui signifie que les paramètres initiaux sont fondamentaux. Dans ce cas-ci, ce sont essentiellement les positions et les nombres de protons des noyaux. Cependant, bien que la DFT puisse en principe être exacte, les fonctionnelles employées doivent toutes reposer sur des approximations pour être calculables et les plus utiles sont uniquement valides pour les systèmes faiblement interagissants. Comme nous sommes intéressés ici par les propriétés émergentes des fortes interactions électroniques, nous la combinons à des *méthodes à plusieurs corps*.

1.2. Interactions à plusieurs corps

Dans les matériaux dits *fortement corrélés*, les interactions entre les électrons sont si importantes que les quasi-particules du système peuvent ne plus être simplement qu'un quasi-électron avec des propriétés modulées. En un certain sens, ces quasi-particules préservent le caractère quantique du système car elles sont formées de superpositions quantiques d'électrons intriqués par leurs interactions. Ces systèmes sont ainsi communément appelés des matériaux quantiques et accueillent des phénomènes émergents fascinants. Par exemple, on peut observer la transition de phase entre un métal et isolant selon la température, la séparation de la charge et du spin électronique, ou bien l'apparition de nouvelles phases comme le pseudogap. Dans cette thèse, le phénomène émergent qui nous intéresse est la *supraconductivité non-conventionnelle*. Lorsqu'on comprend bien un matériau quantique, le but est de le représenter simplement, puis de le mettre en interaction avec d'autres afin de faire apparaître de nouvelles propriétés émergentes. Parmi leurs applications possibles, certains de ces matériaux peuvent héberger des *qubits*, la généralisation quantique du bit informatique. Un des buts principaux du domaine des matériaux quantiques est d'utiliser ces systèmes à l'intérieur de circuits électroniques afin de concevoir des *ordinateurs quantiques*, comme celui affiché à la figure 1.4.

À la section 2.2, nous définissons ce qu'on entend par les interactions électroniques et dans quelles circonstances elles se manifestent. Nous introduisons un modèle simple et extrêmement étudié dans le contexte des matériaux corrélés: le *modèle de Hubbard*, puis nous le généralisons aux modèles multi-orbitales. Malgré le fait que ce problème soit insoluble, il y a plusieurs méthodes pour l'approcher et nous présenterons la théorie du champ moyen dynamique (DMFT). La DMFT permet de calculer exactement les fortes corrélations locales sur les

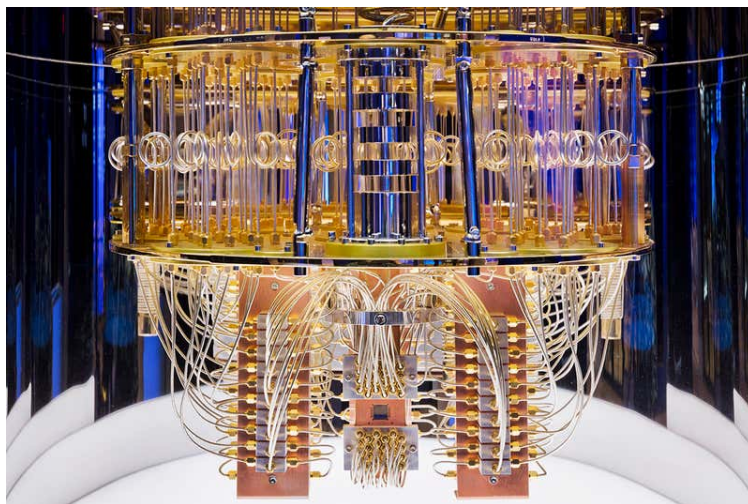


Fig. 1.4. Ordinateur quantique de l'Espace IBM Q à l'Institut Quantique de l'Université de Sherbrooke. Photo obtenue et recadrée de IBM Research.

sites atomiques fortement interagissants. Au niveau des quasi-particules à un corps, les corrélations sont capturées par la self-énergie qui introduit du même coup un temps de vie aux quasi-particules. Lorsque les corrélations sont trop fortes et que le temps de vie devient nul, le concept de quasi-particule s'effondre au sens d'un quasi-électron effectif et il faut étudier des objets ayant des niveaux plus complexes d'organisation. Les objets de la prochaine échelle sont les propagateurs à deux corps, qui résultent des interactions à deux corps contenues dans l'objet appelé le *vertex*. Lorsque la tendance à propager en paires est supérieure à celle de propager individuellement, un effet d'avalanche mène à l'omniprésence cohérente de ces paires dans le matériau, caractérisé par une *transition de phase*.

À la section 2.3, nous discutons du principe général des transitions de phase en physique. À chaque nouvelle phase de la matière, un *paramètre d'ordre* décrit la *brisure de symétries* qu'un état subit afin de s'ordonner et réduire son entropie. Nous donnons des exemples classiques de phases comme les gaz, les liquides et les solides, mais également de la mise en ordre électronique comme le magnétisme, les ondes de charge, et bien entendu la supraconductivité. Comme ces différents états ordonnés émergent du même mécanisme que sont les corrélations électroniques, soit ils sont en compétition pour former l'état fondamental choisi par le système, ou bien ils sont être en coexistence pour former un état mixte. Ainsi, en modifiant légèrement la composition ou les conditions environnantes des matériaux corrélés, on peut découvrir de riches diagrammes de phases contenant une large gamme d'états ordonnés. On donne en exemple le diagramme de phases des cuprates en fonction du nombre d'électrons à la figure 1.5.

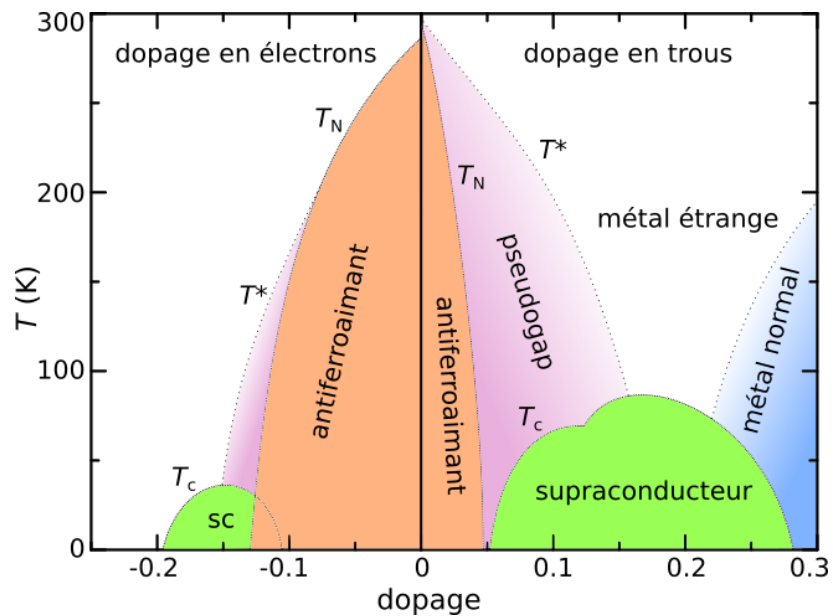


Fig. 1.5. Diagramme de phases d'un matériau cuprate. Dépendamment du dopage, on obtient une gamme étendue d'états ordonnés. Des antiferroaimants, de la supraconductivité (SC), ainsi que d'autres types non-discutés dans la présente thèse. Ces états peuvent être en compétition ou en coexistence. Image modifiée à partir de la référence [6] sous la licence CC BY-SA 3.0.

1.3. Supraconductivité

Le phénomène de la supraconductivité est discuté au chapitre 3. Il y a plus de cent ans, un état dont la résistivité électrique était totalement nulle a été découvert et rapporté par Kamerlingh Onnes, avec une figure de la résistance en fonction de la température similaire à celle illustrée à la figure 1.6 a). Cette phase de la matière a alors été nommée supraconductivité et ses propriétés ont fait miroiter une révolution technologique tout droit sortie de la science fiction. Effectivement, les applications technologiques de la supraconductivité sont pratiquement surréalistes: le transport sans perte de l'électricité, la lévitation magnétique illustrée à la figure 1.6 b) qui permettrait des trains lévitant à grandes vitesses et à faible coût, la production de forts champs magnétiques nécessaire aux appareils d'imagerie par résonance magnétique, les ordinateurs quantiques, et bien plus encore. Ces applications ont depuis été développées, mais sont très rares et coûteuses. La raison est que malgré la découverte d'une quantité extraordinaire de matériaux supraconducteurs, leurs propriétés restent difficiles à exploiter. Parmi les conditions contraignant l'émergence de la supraconductivité, les températures auxquelles on observe le phénomène sont typiquement extrêmement basses et nécessitent l'utilisation d'hélium liquide. À la section 3.1, nous faisons un survol historique des différents types de supraconductivité.

La température de transition à laquelle un état dit normal devient supraconducteur est appelée température critique supraconductrice (T_C). Depuis la découverte du premier matériau de ce genre, les expérimentateurs, expérimentatrices, théoriciennes et théoriciens ont travaillé de concert afin de chercher un moyen d'augmenter la T_C maximale. L'approche théorique a

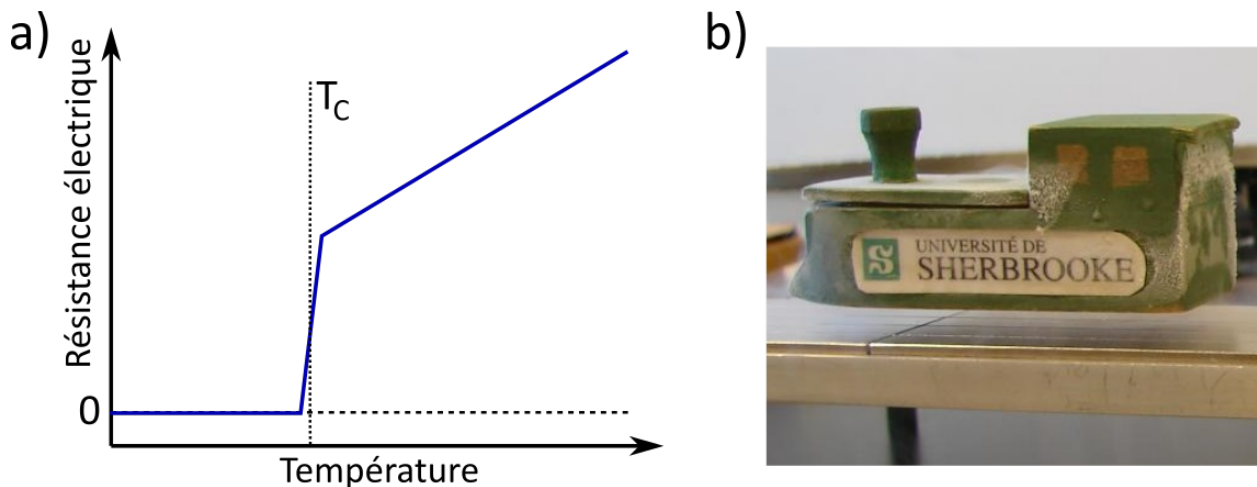


Fig. 1.6. a) Transition supraconductrice typique. À la température critique T_C , la résistance électrique devient complètement nulle. Pour un exemple, voir le graphique original du premier état supraconducteur rapporté dans la référence [7]. b) Prototype miniature de train à lévitation magnétique de l'Université de Sherbrooke. Ce dernier utilise des supraconducteurs à haute température. Image modifiée de la référence [8].

pour but de comprendre si bien les conditions d'émergence qu'on arrive à prédire les propriétés mesurables, notamment la T_C . L'objectif est de guider les expériences vers les matériaux ayant le meilleur potentiel avant même de devoir établir les protocoles de leur synthèse. Pour ce faire, il faut être en mesure de décrire quantitativement, pour tout matériau, le *mécanisme d'appariement microscopique* qui permet d'apparier deux fermions en un boson composite qu'on appelle une paire de Cooper.

La première classe à avoir été découverte est nommée la supraconductivité conventionnelle et émerge des interactions entre les électrons et les vibrations du système, le *couplage électron-phonon*. Elle est discutée à la section 3.2. Ce type de supraconductivité est excessivement bien compris grâce à la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [9] et se retrouve dans bon nombre de métaux lorsque l'on abaisse suffisamment la température. Comme l'effet de cette interaction est d'attirer les électrons, elle génère un paramètre d'ordre relativement simple et uniforme à travers tous les matériaux de cette classe. Le problème avec la supraconductivité conventionnelle est qu'elle apparaît typiquement, soit à des températures cryogéniques, soit à des pressions de l'ordre de celle au centre de la Terre, tel qu'on en discute au chapitre 4.

Les autres classes de supraconducteurs ont été découvertes bien après et sont classées par leur composition atomique. On y retrouve les fermions lourds, les supraconducteurs organiques, les cuprates, les supraconducteurs à base de fer, et bien plus [10]. On les regroupe comme les supraconducteurs non-conventionnels car leur mécanisme d'appariement est présumé comme totalement différent de celui des supraconducteurs conventionnels. Dans plusieurs des cas, l'appariement serait un résultat des corrélations électroniques, bien plus complexe que le couplage électron-phonon et donnant lieu à des paramètres d'ordre hautement plus compliqués. Ces matériaux ont toutefois des propriétés remarquables et parfois des T_C pouvant potentiellement atteindre des températures terrestres, également discuté au chapitre 4. Dans la section 3.3, nous nous intéressons au mécanisme d'échange de fluctuations de spin et de charge et à ses conséquences sur le paramètre d'ordre. Comme il découle des interactions entre les électrons eux-mêmes, il dépend de manière cruciale de la structure des électrons, qui elle-même est difficile à obtenir. Ainsi, faire des prédictions grâce à des simulations numériques pour ces matériaux est encore extrêmement difficile et nécessitera encore beaucoup d'efforts scientifiques.

1.4. Ruthénate de strontium

Connu comme la formule chimique Sr_2RuO_4 , le ruthénate de strontium (SRO) possède la même structure cristalline que les supraconducteurs à haute température à base de cuivre. Il est le supraconducteur non-conventionnel dont l'état normal est le mieux compris. Comme son critère de pureté pour l'observation de supraconductivité est le plus strict de tous les matériaux connus [11], son étude a motivé la croissance de cristaux uniques extrêmement purs

par la méthode de la zone fondue [12]. La grande majorité des sondes expérimentales développées à ce jour ont été utilisées sur lui. Cependant, alors que son état normal est complètement compris, son état supraconducteur ne l'est pas encore et continue de motiver l'amélioration des techniques expérimentales et des méthodes théoriques [13]. Malgré des avancées époustouflantes dans les dernières années, une information aussi élémentaire que la symétrie de son paramètre d'ordre est contestée.

La section 3.4 est réservée à ce matériau. D'abord, on présente l'état des connaissances de son état normal, puis on revient sur les résultats expérimentaux dans son état supraconducteur jugés les plus importants. Finalement, on présente les propositions dominantes de la littérature quant à la symétrie de son paramètre d'ordre. Les articles scientifiques que nous avons publiés sur le sujet sont ajoutés dans les chapitres des articles A1, A2 et A3.

Références bibliographiques

- [1] Wikipédia, “Modèle standard de la physique des particules — Wikipédia, l'encyclopédie libre,” 2021, [En ligne; Page disponible le 7-juin-2021]. [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Mod%C3%A8le_standard_de_la_physique_des_particules&oldid=183625788
- [2] Pixabay, “Plus d'un million d'images libres de droits,” 2021, [En ligne; Page disponible le 26-août-2021]. [Online]. Available: <https://pixabay.com/fr/>
- [3] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, p. 457–484, 1927.
- [4] Wikimedia Commons, “File:07C A wallpaper.svg — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 11-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:07C_A_wallpaper.svg&oldid=483839221
- [5] Wikipedia contributors, “Three-body problem — Wikipedia, the free encyclopedia,” 2021, [Online; accessed 23-August-2021]. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Three-body_problem&oldid=1039519492
- [6] Wikimedia Commons, “File:Cuprates phasedigagram en.svg — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 12-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Cuprates_phasedigagram_en.svg&oldid=488371927
- [7] H. K. Onnes, *Sur les résistances électriques*. Gauthier Villars, 1912.
- [8] Département de physique de l'Université de Sherbrooke, “Page: Trains à lévitation magnétique,” [Online; accessed 12-August-2021]. [Online]. Available: <https://tp.physique.usherbrooke.ca/index.php/trains-a-levitation-magnetique>
- [9] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity,” *Physical Review*, vol. 108, no. 5, pp. 1175–1204, Dec. 1957. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>
- [10] M. R. Norman, “Unconventional Superconductivity,” *ArXiv e-prints*, vol. 1302, p. arXiv:1302.3176, Feb. 2013. [Online]. Available: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2013arXiv1302.3176N>
- [11] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, “The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 657–712, May 2003. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.657>

- [12] Z. Q. Mao, Y. Maenoab, and H. Fukazawa, "Crystal growth of Sr_2RuO_4 ," *Materials Research Bulletin*, vol. 35, no. 11, p. 1813–1824, Aug 2000. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540800003780?via%3Dihub>
- [13] A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks, and Y. Maeno, "Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 ," *npj Quantum Materials*, vol. 2, no. 1, p. 40, Jul. 2017. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-017-0045-4>

Chapitre 2

Transition de phase de l'état normal

L'un des premiers concepts qu'on apprend en science est les différents états ou phases de la matière. On nous présente l'exemple de l'eau, un liquide, qui lorsqu'on le refroidit peut devenir de la glace, un solide, ou bien lorsque chauffé devient de la vapeur, un gaz. À pression ambiante, le changement d'un état à un autre se fait de manière abrupte, à une température bien précise. On appelle ce phénomène une transition de phase et il se traduit par une réduction du désordre du système, aussi connu sous le nom d'*entropie*, lorsque la température est abaissée. Éventuellement, on apprend qu'il y a une quatrième phase de la matière lorsqu'on augmente encore plus la température: le plasma. La figure 2.1 illustre différentes phases que l'on peut observer en fonction de la température. Plus on descend en température, plus les états sont ordonnés et plus l'entropie est faible.

En physique du solide, on se concentre sur les phases solides qu'on retrouve à de basses températures dans ce spectre. Elles sont distinctes du fait que leurs atomes sont plutôt fixes les uns par rapport aux autres. Toutefois, il y a des phases qu'on peut retrouver à plus basses températures que le simple solide. Effectivement, bien que les atomes soient déjà ordonnés dans un solide, on peut réduire encore plus l'entropie du système en ordonnant également les

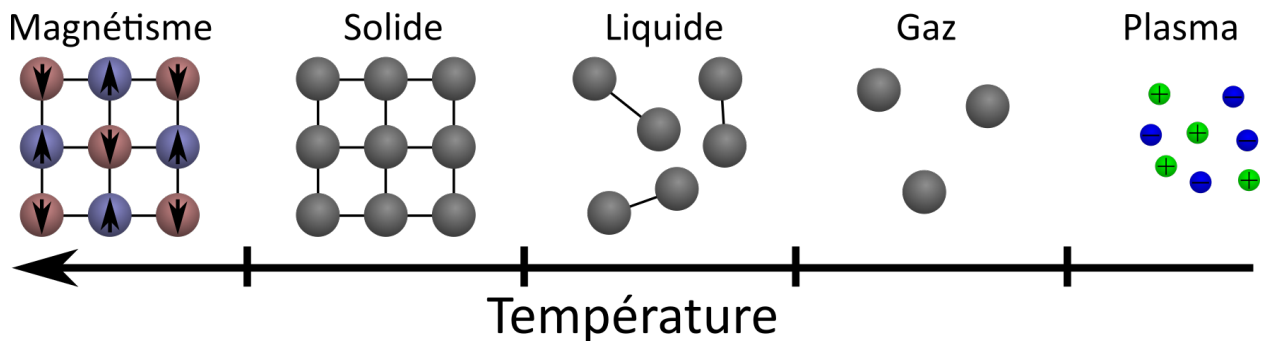


Fig. 2.1. Différentes phases de la matière s'observent à pression fixe lorsqu'on fait varier la température. De gauche à droite, un état magnétique, un solide paramagnétique, un liquide, un gaz puis un plasma.

électrons. Ainsi, les interactions entre les électrons peuvent favoriser l'émergence de nouveaux états ordonnés comme le magnétisme, la modulation de la charge ou bien, plus particulièrement dans cette thèse, la supraconductivité.

À cause de l'immense complexité des phases supraconductrices, les simuler numériquement à partir d'équations physiques est extrêmement difficile. Par contre, l'état solide duquel elle émerge est beaucoup plus simple, étant donné l'existence de nombreuses méthodes employant des approximations mieux adaptées à des électrons non-ordonnés. On appelle la phase précédant la mise en ordre supraconductrice l'*état normal* et c'est de lui que démarre la transition de phase lorsqu'on abaisse la température. Dans les matériaux corrélés, la supraconductivité est censée émerger des fortes corrélations électroniques, il est donc primordial de débiter avec une description correcte du comportement des électrons dans l'état normal. Cependant, incorporer ces corrélations est en soi un défi de taille, même au niveau de l'état normal.

À la section 2.1, nous présentons la théorie de bandes afin de caractériser un état normal approximatif. Notre méthode d'intérêt principal est la DFT, qui réussit à simplifier la difficulté du problème en passant par un système auxiliaire non-interagissant, mais du même coup néglige les fortes corrélations électroniques qui nous intéressent. Pour mieux traiter les corrélations, nous discutons de comment projeter la structure de bandes résultante de la DFT sur un modèle d'orbitales localisées, car c'est une base mieux adaptée pour traiter les fortes interactions locales. Également, nous introduisons le *couplage spin-orbite* (SOC) et expliquons comment le traiter dans une base pseudospin.

À la section 2.2, nous introduisons le traitement des fortes interactions entre électrons. Lorsque les électrons sont fortement liés à leur atome, ils sautent rarement d'un site à l'autre par l'entremise du recouvrement entre les orbitales. Lorsque deux électrons se retrouvent sur un même site, ils ont de la difficulté à s'éviter et interagissent fortement via la répulsion coulombienne. Le plus simple modèle caractérisant ce genre d'interactions est le modèle de Hubbard, largement étudié dans le contexte des cuprates fortement corrélés. Il peut être généralisé aux systèmes à plusieurs orbitales comme le SRO ou les supraconducteurs à base de fer. Nous présentons la DMFT comme méthode pour approcher la résolution de ces modèles. Cette dernière consiste à projeter le réseau étudié sur un modèle d'impureté locale connectée à un bain effectif d'électrons via une fonction d'hybridation dynamique. Ainsi, on arrive à capter toute la dépendance en temps des interactions locales. On peut également unir cette méthode à la DFT afin de produire une procédure de simulation des matériaux corrélés basée sur une approche par principes premiers. Également dans cette section, nous introduisons l'utilité des propagateurs à deux corps à travers la *théorie des fluctuations de spin et de charge*. Cette dernière formalise l'interaction effective à deux corps comme l'échange de fluctuations électroniques.

Finalement, on discute plus formellement dans la section 2.3 de comment définir une transition de phase. À chacune des transitions réduisant l'entropie, un état voit certaines de ses symétries se briser afin d'augmenter l'ordre global du système. Ces brisures sont explicitement

caractérisées par un paramètre d'ordre qui se développe leur de la transition. On donne des exemples dans les cas connus comme les gaz, les liquides, les solides et les plasmas, puis les ordres électroniques comme les ondes de densité de charge, de spin et les supraconducteurs.

2.1. Structure de bandes par principes premiers

En physique quantique, les niveaux d'énergie liés sont quantifiés. L'un des exemples phares de ce principe est l'atome d'hydrogène libre, dans lequel les niveaux d'énergie sont quantifiés par couche électronique n comme $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$ où E_I est l'énergie d'ionisation du premier niveau. Similairement, lorsqu'on étudie la molécule de dihydrogène H_2 avec un électron du premier niveau par hydrogène, on réalise qu'individuellement ces électrons ont la même énergie, mais que l'interaction entre les systèmes mène à un couplage qui lève la dégénérescence. Les nouveaux états stables sont un état liant les deux molécules avec l'électron sur le lien, et un état anti-liant qui se localise sur les atomes. La théorie des bandes est une extrapolation de ce concept à des cristaux.

Formellement, la fonction d'onde électronique totale du système $\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}})$ discutée à la section 1.1 est une solution de l'équation de Schrödinger. Conséquemment, elle satisfait

$$\left[\underbrace{-\sum_e \frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m}}_{\hat{T}} + \underbrace{\sum_e v(\mathbf{r}_e)}_{\hat{V}} + \underbrace{\sum_{e_1 < e_2} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_{e_1} - \mathbf{r}_{e_2}|}}_{\hat{U}} \right] \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) = E \Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) \quad (2.1)$$

avec E son énergie, \hbar la constante de Planck, q la charge électronique et m la masse électronique. Pour $N_{el} > 1$, cette équation est extrêmement difficile à solutionner exactement à cause du terme en q^2 qui couple les électrons entre eux. De ce fait, Ψ_e ne peut à priori pas être simplifiée et la taille de la mémoire requise pour l'emmagasiner croît exponentiellement avec N_{el} . Il faut nécessairement employer des méthodes pour simplifier ce problème.

Si les électrons n'interagissent pas beaucoup entre eux, on peut considérer chaque électron comme indépendant et évoluant dans un potentiel électrostatique périodique $v(\mathbf{r})$. Dans ce cas, l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v(\mathbf{r}) \right] \psi_v(\mathbf{r}) = \epsilon_v \psi_v(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

pour la solution v d'énergie ϵ_v , avec $\psi_v(\mathbf{r})$ la fonction d'onde associée. Comme les particules sont indépendantes dans cette formulation, la fonction d'onde peut être exprimée comme un produit de fonctions d'onde indépendantes. Cependant, pour respecter la nature fermionique des électrons, une conséquence du principe d'exclusion de Pauli, il faut que la fonction d'onde totale soit anti-symétrique sous l'échange de deux électrons. Une manière simple de satisfaire

cette condition est d'exprimer Ψ_e comme un déterminant de Slater, soit

$$\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) = \frac{1}{\sqrt{N_{el}!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \psi_{N_{el}}(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{N_{el}}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_{N_{el}}) & \psi_2(\mathbf{r}_{N_{el}}) & \dots & \psi_{N_{el}}(\mathbf{r}_{N_{el}}) \end{vmatrix}. \quad (2.3)$$

Dans le cas des cristaux parfaits, un patron minimal reproduit périodiquement jusqu'à l'infini permet de construire l'entièreté du réseau formant le matériau. Ce patron minimal est appelé la maille élémentaire et le théorème de Bloch nous démontre que la fonction d'onde d'un électron indépendant $\psi_\nu(\mathbf{r})$ dans un potentiel périodique est une onde plane modulée par une fonction ayant la même périodicité que le réseau. Ainsi, la fonction d'onde électronique totale d'un système d'électrons non-interagissants $\Psi_e(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}})$ peut être exprimée à partir des N électrons de la maille élémentaire. Le théorème montre que les électrons des autres cellules auront simplement une phase additionnelle dépendant du vecteur d'onde \mathbf{k} , un nombre quantique résultant de la périodicité parfaite et décrivant l'impulsion d'un électron. Ce vecteur d'onde est défini dans la zone de Brillouin de l'espace réciproque et, avec l'autre nombre quantique de bande ν , l'ensemble des solutions s'appelle la *structure de bandes* du système. Pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} de la zone de Brillouin, il existe une succession de solutions ordonnées en énergie par indice de bande ν . En échantillonnant la zone de Brillouin selon un chemin passant par des points de haute symétrie, on peut afficher la structure de bandes d'un matériau comme c'est fait à la figure 2.2 a) pour le silicium cristallin.

Une bande remplie représente un électron de chaque spin possible dans la maille élémentaire, alors un point de la structure de bande représente $2/N_k$ électrons avec N_k le nombre de

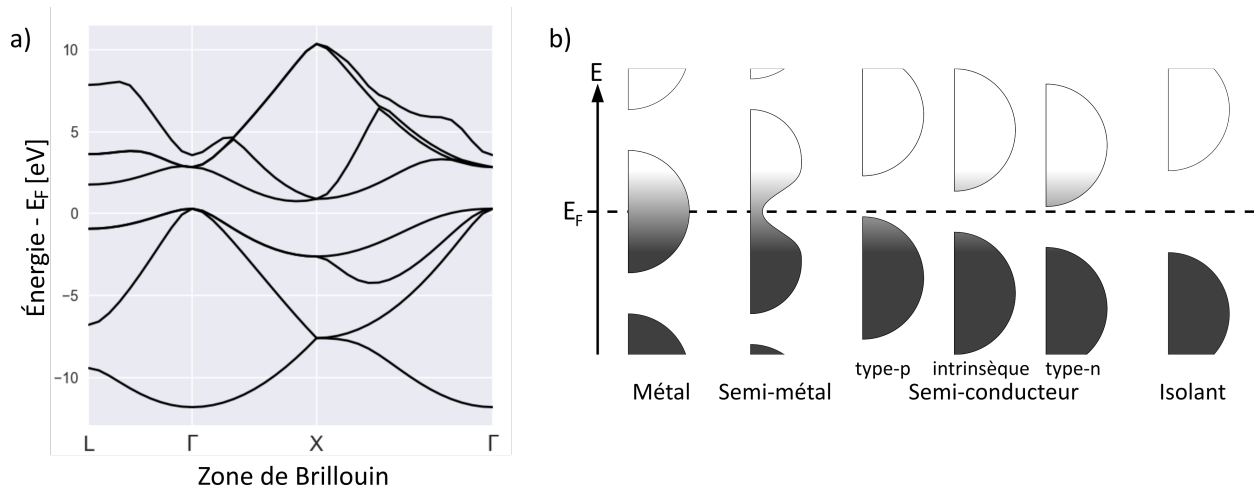


Fig. 2.2. a) Exemple de structure de bandes caractérisant le silicium cristallin. Image modifiée à partir d'un tutoriel du projet *ABINIT* [1] la référence [2]. b) La densité d'états associée à une structure de bandes permet de définir si un matériau est un métal, un semi-métal, un semi-conducteur ou un isolant. Image obtenue de la référence [3] sous la licence CC0 1.0.

points \mathbf{k} . La *densité d'états* est proportionnelle aux nombres d'états d'une énergie donnée. On remplit la structure de bandes en s'assurant qu'on occupe le bon nombre d'état, correspondant au nombre d'électrons du système. À température nulle, le dernier état occupé a une énergie appelée énergie de Fermi. À température finie, l'occupation d'un état est donnée par la distribution de Fermi-Dirac de son énergie par rapport à l'énergie de Fermi. Un des grands succès de la théorie des bandes a été de réussir à prédire la métallicité de matériaux simples. Les différentes catégories d'états sont illustrées à la figure 2.2 b). Si l'énergie de Fermi traverse une bande, ou bien si la densité d'états au niveau de Fermi est grande, on a un métal bon conducteur. Si elle est nulle, mais qu'il y a des états disponibles à des énergies infinitésimales autour, on a un semi-métal. S'il n'y a aucun état autour de l'énergie de Fermi mais qu'il y en a suffisamment proche pour que l'occupation thermique les occupent, on a un semi-conducteur. S'il n'y a aucun état autour ni proche, ni relativement loin, alors on a un isolant électrique. Par contre, négligeant le SOC, comme une bande peut accueillir deux électrons, alors un nombre impair d'électrons dans un système devrait toujours donner un métal. Ce n'est pas toujours le cas dans les matériaux corrélés, notamment.

Le problème dans le formalisme énoncé est que nous ne considérons que les systèmes d'électrons non-interagissants, alors que nous sommes justement intéressés à l'effet des corrélations électroniques. À la section 2.1.1, nous présentons la DFT, une méthode excessivement populaire et efficace d'obtenir des structures de bandes pour des matériaux réalistes. Plutôt que d'utiliser la fonction d'onde du niveau fondamental $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}})$, la DFT exprime son énergie comme une fonctionnelle de sa densité électronique $\rho_0(\mathbf{r})$. Cette dernière ne dépend que de la position \mathbf{r} et ainsi, est manifestement plus simple à manipuler. Également, la DFT transforme le problème interagissant de l'équation 2.1 vers un système effectif de particules non-interagissantes qui produisent la même densité ρ_0 , mais qui sont excessivement plus simples à solutionner. Ainsi, la formulation de la DFT a permis de calculer des structures de bandes en incluant une partie des interactions électroniques et ce, sur des ordinateurs personnels, ce qui a grandement démocratisé la simulation de matériaux.

Toutefois, la DFT ne fonctionne plus adéquatement quand il y a trop de corrélations électroniques. En prévision de méthodes traitant les corrélations locales sur les atomes corrélés, nous présentons à la section 2.1.2 le processus de repliement dimensionnel d'un Hamiltonien DFT sur une base d'orbitales localisées. À la section 2.1.3, nous ajoutons l'interaction du couplage spin-orbite qui est nécessaire pour décrire correctement le comportement des électrons affectés à des atomes ayant de grands nombres atomiques. Ce couplage mélange les nombres quantiques électroniques de moment cinétique orbitale avec ceux de spins. Nous expliquons l'impact du SOC sur les électrons d d'un atome comme le ruthénium et introduisons le concept de pseudospin qui découle du principe d'addition de moments cinétiques.

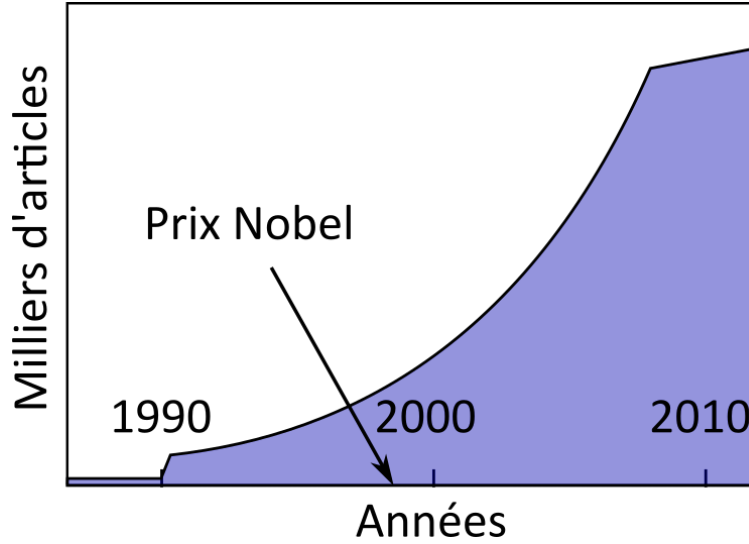


Fig. 2.3. Évolution approximative de la quantité d’articles publiés utilisant la DFT par année. Pour les données exactes, consulter la référence [4].

2.1.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Depuis sa formulation initiale [5], la DFT n’a cessé de croître en popularité. De par sa simplicité, son universalité ainsi que son utilité omniprésente permettant la simulation numérique d’une variété immense de systèmes physiques, le nombre d’articles publiés utilisant cette méthode n’arrête plus d’augmenter, tel que l’illustre la figure 2.3. C’est également une méthode de choix en chimie quantique [6]. Ainsi, de nombreux excellents ouvrages ont maintes et maintes fois expliqués la DFT et nous conseillons aux personnes intéressées d’y jeter un oeil [7, 8, 9].

Théorème de Hohenberg-Kohn. — La DFT permet de solutionner simplement l’équation 2.1, mais dans la pratique il est préférable de ne pas l’utiliser pour les systèmes possédant de fortes corrélations électroniques. Pour ce faire et comme son nom l’indique, elle utilise la densité électronique du niveau fondamental ρ_0 plutôt que la fonction d’onde. C’est un peu contre-intuitif étant donné que la densité est donnée par

$$\rho_0(\mathbf{r}) = N_{el} \int d^3\mathbf{r}_2 \dots \int d^3\mathbf{r}_{N_{el}} \Psi_0^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) \quad (2.4)$$

et est donc définitivement simplifiée par rapport à la fonction d’onde. Pourtant, le théorème de Hohenberg-Kohn (HK) démontre que la fonction d’onde électronique non-dégénérée du niveau fondamental est une fonctionnelle unique de la densité, c’est-à-dire que $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_{el}}) = \Psi_0[\rho_0(\mathbf{r})]$ [10]. Conséquemment, la valeur attendue d’un observable \hat{O} mesuré dans l’état fondamental est aussi une fonctionnelle de la densité étant donné que

$$O_0 = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = O[\rho_0(\mathbf{r})]. \quad (2.5)$$

L'observable le plus important est l'énergie du niveau fondamental $E_0[\rho_0]$, car le théorème repose sur le fait que, pour un potentiel externe $v(\mathbf{r})$, la densité ρ_0 minimise l'énergie tel que

$$E[\rho_0, v] \leq E[\rho', v] \quad (2.6)$$

où ρ' est une densité quelconque. Ainsi, on peut utiliser un principe variationnel de minimisation de l'énergie du système afin de trouver la densité qui décrit l'état fondamental électronique et donc la fonction d'onde Ψ_0 .

Un autre point important du théorème de HK est que comme la partie cinétique \hat{T} et les interactions électroniques \hat{U} dans l'équation 2.1 sont indépendantes du potentiel externe $v(\mathbf{r})$, elles constituent des fonctionnelles universelles de la densité $F[\rho] \equiv T[\rho] + U[\rho]$. Le partie provenant des interactions ioniques est clairement dépendante du système, mais peut être simplement exprimée lorsque le système est connu. On trouve finalement

$$E[\rho, v] = F[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Une fois qu'on a trouvé la densité de l'état fondamental, on peut calculer tous les observables qui en dépendent. On peut également faire varier le potentiel externe afin de trouver la configuration des atomes qui minimisent l'énergie. Par exemple, prenons $v(\mathbf{r})$ qui dépend d'un paramètre de maille a de la maille élémentaire. On peut faire varier a pour trouver la valeur qui minimise l'énergie. Similairement, on est en mesure de trouver la vraie symétrie de la maille élémentaire, sa taille et ses distributions de charge. Avec les variations de l'énergie par rapport aux paramètres de mailles, on peut calculer des compressibilités, des dispersions de phonons ou bien des modules de Young. En comparant les énergies totales du solide avec les constituants individuels, on peut calculer l'énergie de dissociation. En ajoutant ou en enlevant un électron au système, on peut obtenir l'affinité électronique ainsi que les énergies d'ionisation.

La DFT ne manque certainement pas d'observables à comparer avec l'expérience, et c'est pourquoi elle est si populaire: elle donne de très bons résultats! En principe, on peut calculer tous les observables qui dépendent du niveau fondamental parce que selon le théorème de HK, ils sont tous des fonctionnelles de sa densité électronique. En pratique, on ne sait pas exactement comment tous les relier à la densité. Une autre difficulté est la minimisation de l'énergie, mais le réel défi est de savoir quelles sont les fonctionnelles universelles. Il y a énormément de fonctionnelles différentes sur le sujet et nous n'entrerons pas dans ces détails, mais nous vous invitons à vous informer sur les différences entre les fonctionnelles avant d'en choisir une pour une simulation.

Équations de Kohn-Sham. — Maintenant, pour tirer profit au maximum du théorème de HK, nous voulons obtenir une théorie effective à un corps. En représentant correctement les fonctionnelles universelles $T[\rho]$ et $U[\rho]$ à travers une fonctionnelle d'échange et corrélations,

on peut incorporer les effets à plusieurs corps provenant des interactions électroniques à travers une approche effective à un corps. Pour ce faire, il faut d'abord décomposer la partie cinétique $T[\rho]$ en une composante qui décrit la cinétique de particules non-interagissantes $T_s[\rho]$, s pour un seul électron, de l'anglais *single electron*. Le reste est inclus dans une partie corrélation $T_c[\rho]$. La partie non-interagissante peut être exprimée en termes d'orbitales à une particule $\phi_e(\mathbf{r})$ d'un système non-interagissant avec une densité ρ comme

$$T_s[\{\phi_e[\rho]\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_e^{N_{el}} \int d^3\mathbf{r} \phi_e^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_e(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

C'est simplement la somme des contributions cinétiques de toutes les contributions individuelles. Ensuite, la fonctionnelle de répulsion coulombienne $U[\rho]$ peut également être décomposée en $U_H[\rho]$ l'énergie de Hartree et $U[\rho] - U_H[\rho]$. L'énergie de Hartree est donnée par

$$U_H[\rho] = \frac{q^2}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \equiv \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} v_H(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \text{ avec } v_H[\rho](\mathbf{r}) \equiv q^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \quad (2.9)$$

qui est simplement l'énergie d'interaction électrostatique de la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ et où on a défini le potentiel de Hartree $v_H[\rho](\mathbf{r})$. On se retrouve avec

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + \underbrace{T_c[\rho] + U[\rho] - U_H[\rho]}_{E_{xc}[\rho]} + V[\rho] \quad (2.10)$$

où on a défini l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} . Le théorème de HK nous assure que c'est également une fonctionnelle de ρ . Il n'y a pas d'expression générale explicite connue pour E_{xc} en terme de la densité ou des orbitales, toutefois il y a différentes manières de l'approcher: la méthode variationnelle, probabilistique, au-delà de l'approche de champ moyen ou bien par les trous d'échange-corrélation [7].

À présent, il faut minimiser l'expression pour l'énergie par rapport à la densité. Comme la solution $E[\rho_0]$ est un minimum, on a

$$0 = \left. \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})} = \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{v(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta U_H[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{v_H(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{v_{xc}(\mathbf{r})} \right] \Big|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_0(\mathbf{r})}. \quad (2.11)$$

Sous cette forme, on retrouve le potentiel externe $v(\mathbf{r})$, de Hartree $v_H(\mathbf{r})$ ainsi que celui d'échange-corrélation défini par $v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ qui dépend du choix de fonctionnelle E_{xc} .

Considérons à présent un système non-interagissant de particules qui se déplacent dans un potentiel $v_s(\mathbf{r})$. Il n'y a ni terme de Hartree, ni d'échange et corrélation. En minimisant similairement, on trouve

$$0 = \left. \frac{\delta E_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{0,s}(\mathbf{r})} = \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \Big|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{0,s}(\mathbf{r})} = \left[\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) \right] \Big|_{\rho(\mathbf{r})=\rho_{0,s}(\mathbf{r})} \quad (2.12)$$

où $\rho_{0,s}$ est la densité non-interagissante. En comparant les équations 2.11 et 2.12, on trouve que la minimisation mène à la même solution $\rho_0(\mathbf{r}) = \rho_{0,s}(\mathbf{r})$ si

$$v_s[\rho](\mathbf{r}) = v[\rho](\mathbf{r}) + v_H[\rho](\mathbf{r}) + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}). \quad (2.13)$$

En d'autres mots, on peut calculer la densité d'un système de particules interagissantes dans un potentiel $v(\mathbf{r})$ en solutionnant les équations d'un système non-interagissant décrit par le potentiel $v_s(\mathbf{r})$. En particulier, l'équation de Schrödinger de ce système de particules auxiliaires s'exprime comme celle d'une particule libre, c'est-à-dire

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_e(\mathbf{r}) = \epsilon_e \phi_e(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Elle donne des solutions orbitales $\phi_e(\mathbf{r})$ qui reproduisent la densité $\rho(\mathbf{r})$ du système originel,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) = \sum_e^{N_{el}} f_e |\phi_e(\mathbf{r})|^2 \quad \text{avec} \quad f_e = \frac{1}{e^{(\epsilon_e - \epsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (2.15)$$

où f_e est l'occupation de l'orbitale e . Comme on a affaire à des fermions, l'occupation est donnée par la distribution de Fermi-Dirac avec k_B la constante de Boltzmann, T la température du système et ϵ_F l'énergie de Fermi. Cette dernière est fixée de sorte qu'on retrouve le bon nombre d'électrons dans le système et donc que la condition suivante est respectée:

$$N_{el} = \int d^3 \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Voici donc le pouvoir de la DFT: on remplace le problème de trouver l'énergie de l'état fondamental $E[\rho_0]$ d'un système de particules interagissantes par celui de résoudre plusieurs équations de Schrödinger chacune à une particule non-interagissante auxiliaire. Ne nous faisons pas trop d'illusions: ce nouveau problème reste complexe car il est non-linéaire. Effectivement, le

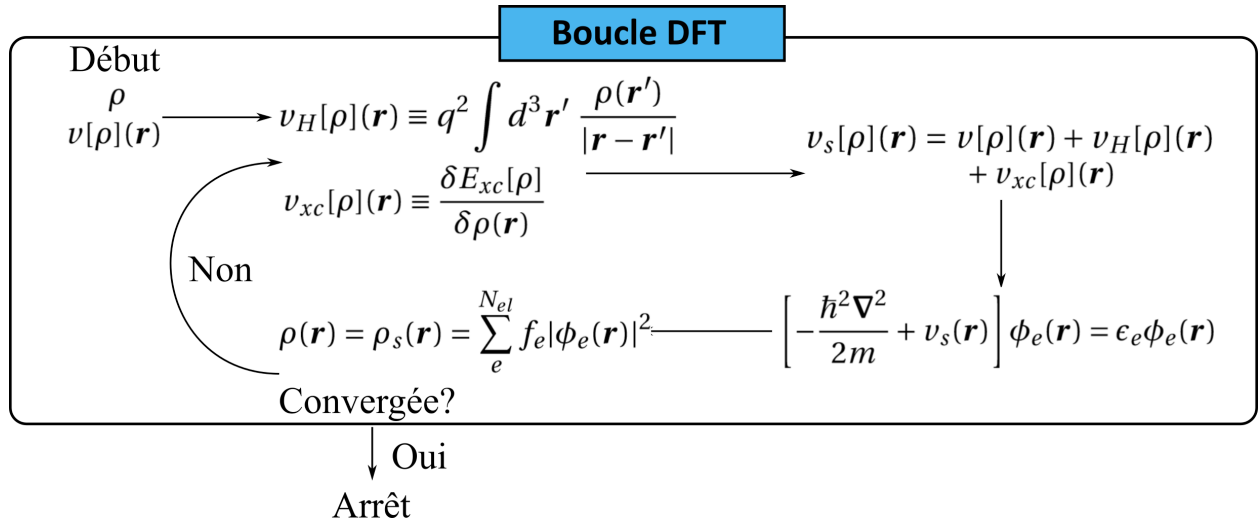


Fig. 2.4. Boucle d'auto-cohérence de la DFT telle que décrite dans le texte.

potentiel de Hartree v_H et celui d'échange et corrélation v_{xc} dépendent de la densité ρ , qui dépend des orbitales ϕ_e , qui dépendent du potentiel non-interagissant v_s , qui lui-même dépend de v_H et v_{xc} . La procédure pour le résoudre est la suivante et est schématisée à la figure 2.4. On commence avec une densité test ρ , qui nous permet de calculer les potentiels d'Hartree et d'échange et corrélation qui construisent le potentiel effectif à une particule $v_s[\rho](\mathbf{r})$. Avec ce dernier, on solutionne l'équation de Schrödinger du système non-interagissant 2.14 afin d'obtenir les orbitales et les valeurs propres associées $\{\phi_e, \epsilon_e\}$, qui produisent une nouvelle densité électronique ρ . On répète jusqu'à convergence, appelée une procédure auto-cohérente.

Pour arrêter la procédure, on peut utiliser plusieurs critères de stabilité dépendamment de ce qu'on désire calculer. Les options typiquement utilisées sont l'énergie totale du système non-interagissant E_s , la densité $\rho(\mathbf{r})$, les fonctions d'onde à une particule ϕ_e , le potentiel $v_s[\rho]$ ou bien les forces sur les atomes, dont on n'a pas parlé ici.

Une fois qu'on a la densité convergée ρ_0 , l'état fondamental est connu et on peut calculer des observables. Par contre, il faut faire attention de ne pas confondre les observables du système non-interagissant effectif avec ceux du système réel. Par exemple, l'énergie du système non-interagissant est donnée par $E_s = \sum_e^{N_{el}} \epsilon_e$, alors que celle du système interagissant est

$$E_0 = E_s - \frac{q^2}{2} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{\rho_0(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \int d^3\mathbf{r} v_{xc}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho_0]. \quad (2.17)$$

Il est également important de noter que les valeurs propres ϵ_e sont des artefacts de la méthode et que seulement la densité électronique n'a de véritable interprétation physique. Toutefois, elles sont souvent proches des véritables valeurs propres de la structure de bandes du système et on les interprète communément comme telles [7].

2.1.2. Replis dimensionnel sur un espace d'orbitales localisées

Pour les matériaux dont les électrons sont fermement fixés à leur atome, le modèle de liaisons fortes capture bien la physique donnant lieu à la structure de bandes. Une explication de l'importante localisation de ces électrons est donnée à la section 2.2.1. Dans ces cas-là, les électrons d'un atome ont peu d'interaction avec les états électroniques et les potentiels des atomes directement voisins. Conséquemment, la fonction d'onde de l'électron est plutôt similaire à une orbitale atomique qu'aurait l'atome s'il était libre, qui est fortement localisée dans l'espace.

Les solutions ψ d'un électron unique dans le potentiel électrostatique radial d'un atome isolé de type hydrogénique sont données en fonction de la distance radiale r et deux angles θ et ϕ . On a

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (2.18)$$

où $R_{n,l}(r)$ est la partie radiale qui dépend d'un polynôme de Laguerre et $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ est la partie angulaire exprimée comme une harmonique sphérique. Ces solutions dépendent de trois

nombres quantiques. Comme le potentiel est centrosymétrique, l'énergie est uniquement dépendante de n qui la quantifie comme $E_n = -\frac{E_I}{n^2}$ avec E_I l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. On a également l , le moment cinétique orbital de l'électron, et m , sa projection le long d'un axe. Dans le cas libre, les solutions ayant la même valeur de n ont toutes la même énergie E_n . Plutôt que d'utiliser par exemple $l = 0, l = 1, l = 2, l = 3$, on utilise typiquement la terminologie qu'une orbitale est de type s, p, d et f , respectivement. La figure 2.5 a) montre en exemple quelques-unes de ces solutions ainsi que leur distribution spatiale relative.

Lorsque les atomes sont isolés, ils remplissent leurs niveaux de plus basses énergies. Les derniers électrons occupent la couche de valence. Lorsqu'ils font partie d'un cristal, ils minimisent l'énergie totale du système en partageant ces derniers électrons pour remplir les niveaux de plus basses énergies globaux. La dernière bande occupée d'une structure de bandes s'appelle bande de valence pour cette raison et ce sont ses électrons qui contribuent à la plupart de phénomènes car ils sont plus facilement excitables. En d'autres mots, l'énergie de ces électrons est proche de l'énergie de Fermi ϵ_F et donc ils ne sont pas complètement occupés.

Comme les électrons de ces systèmes sont fortement liés à leur atome, la quasi-totalité des déplacements électroniques se font via des atomes voisins. Or la disposition des voisins vient briser la symétrie radiale de l'atome libre et les électrons vont favoriser des sauts entre des états dont les distributions se recouvrent. On appelle cette interaction le champ cristallin et en brisant la symétrie angulaire de l'atome libre, il devient préférable d'utiliser les harmoniques sphériques réelles plutôt que les Y_{lm} générales. Par exemple pour des électrons d , les harmoniques

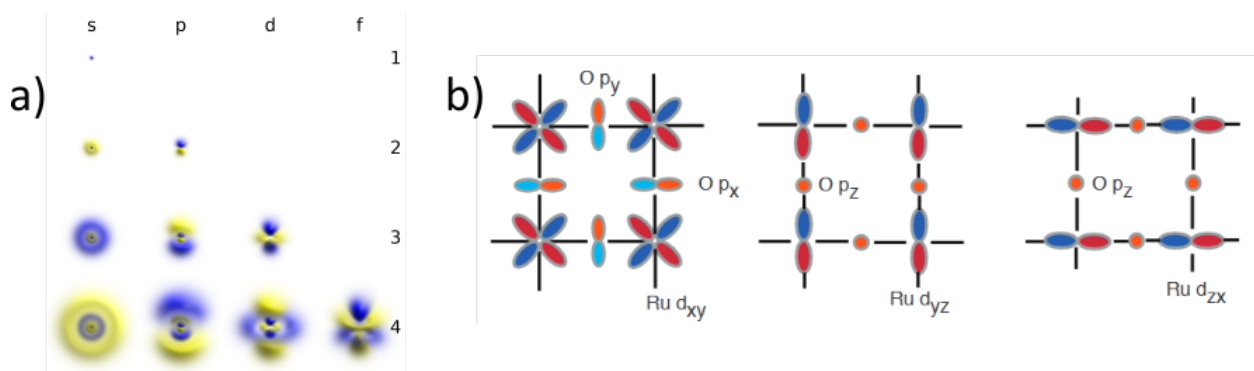


Fig. 2.5. a) Solutions de l'atome d'hydrogène en fonction des deux nombres quantiques: n pour les rangées et l pour les colonnes. On y voit également la distribution spatiale relative, si on compare deux distributions. Les couleurs vont de bleu (-1) à jaune (+1). Image obtenue de la référence [11] sous la licence CC BY-SA 4.0. b) Exemple d'orbitales utilisées dans un modèle de liaisons fortes pour le plan ruthénium-oxyde dans le ruthénate de strontium. Image obtenue de la référence [12] sous la licence CC BY 3.0.

réelles sont obtenues en faisant la transformation suivante:

$$|z^2\rangle = |L_z = 0\rangle, \quad \begin{array}{l} |yz\rangle \\ |zx\rangle \end{array} = \begin{bmatrix} \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{array}{l} |L_z = -1\rangle \\ |L_z = +1\rangle \end{array}, \quad \begin{array}{l} |xy\rangle \\ |x^2 - y^2\rangle \end{array} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{array}{l} |L_z = -2\rangle \\ |L_z = +2\rangle \end{array}. \quad (2.19)$$

Nous référons à ces états comme la base des orbitales.

En analysant bien la composition de la bande de valence, on peut sélectionner un nombre minimal d'orbitales qui représentent bien la physique d'un système fortement lié. On appelle ce modèle d'orbitales localisées un modèle de liaisons fortes. Tel qu'expliqué en détails dans la référence [13], en utilisant les fonctions d'onde de ces orbitales $\{|\chi_o^{\mathbf{R}}\rangle\}$ avec \mathbf{R} la position d'un atome lié et $o \equiv (n, l, m)$ les trois nombres quantiques des électrons considérés, on peut projeter l'Hamiltonien de KS résultant de la DFT sur le modèle de liaisons fortes désiré. On a

$$[H_{KS}]_{oo'}^{\mathbf{R}\mathbf{R}'}(\mathbf{k}) = \sum_{\nu} \langle \chi_o^{\mathbf{R}} | \phi_{\nu\mathbf{k}} \rangle \epsilon_{\nu\mathbf{k}} \langle \phi_{\nu\mathbf{k}} | \chi_{o'}^{\mathbf{R}'} \rangle \quad (2.20)$$

avec $|\phi_{\nu\mathbf{k}}\rangle$ la solution de l'équation de KS associée à la valeur propre $\epsilon_{\nu\mathbf{k}}$ pour la bande μ et le vecteur d'onde \mathbf{k} .

Par exemple, à la figure 2.5 b), on voit une représentation imagée d'un modèle de liaison forte pour le ruthénate de strontium, qui sera étudié plus en détails plus loin dans cette thèse. Les électrons du niveau de Fermi sont les électrons $4d$ du ruthénium ainsi que les électrons $2p$ de l'oxygène. Leur hybridation permet aux électrons de se déplacer dans le plan de ruthénium-oxyde. Cependant, à cause du champ cristallin, les électrons $4d$ ne sont plus dégénérés et on trouve qu'un modèle minimal reproduisant suffisamment ce matériau ne nécessite que les orbitales xy , yz et zx de la coquille $4d$ du ruthénium, ainsi que les orbitales $2p$ des oxygènes. Comme c'est le cas à la section 3.4 et dans les articles, les orbitales $2p$ des oxygènes sont également souvent négligées.

2.1.3. Couplage spin-orbite

À la section 2.1.1, nous n'avons discuté que de la DFT de la charge. Il est également possible d'ajouter le spin des électrons dans la théorie qui s'appelle alors la DFT avec spin. Cette dernière fonctionne avec deux variables: la densité de particules ayant un spin vers le haut $\rho_{\uparrow}(\mathbf{r})$ et celle pour les spins vers le bas $\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Chacune a alors son potentiel effectif associé $v_{s,\uparrow}(\mathbf{r})$ et $v_{s,\downarrow}(\mathbf{r})$. La densité totale est donnée par $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ et on peut également obtenir la magnétisation $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$. Le théorème de HK et les équations de KS se généralisent facilement à ce cas.

Par contre, cette formulation restreint la direction des spins à être uniforme. Pour être bien général, il faut que la magnétisation soit un vecteur $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ plutôt qu'un scalaire. Le SOC est un mécanisme qui peut donner naissance à un tel magnétisme dit non-collinéaire. C'est un effet qui n'est pas traité de manière cohérente en DFT ou en DFT avec spin, et qui a une origine

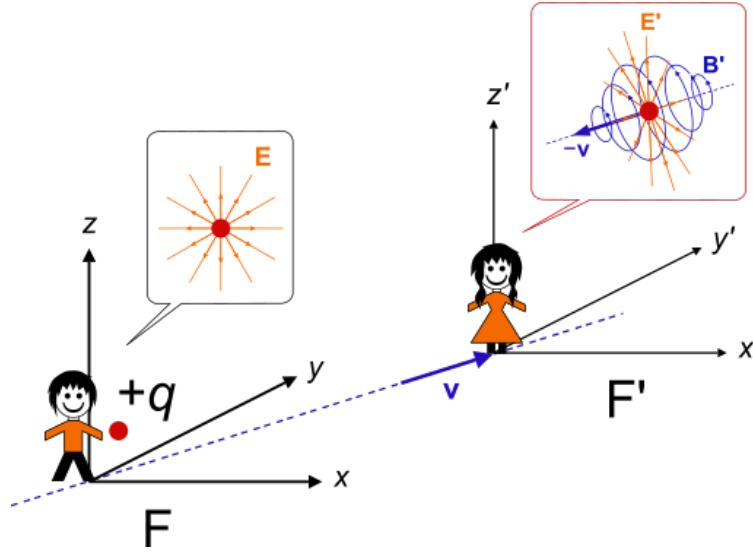


Fig. 2.6. Effet relativiste d'un électron orbitant autour d'un noyau atomique.

Le potentiel électrostatique généré par un noyau atomique est radial du point de vue de celui-ci. Du point de vue d'un référentiel en mouvement comme un électron, la relativité restreinte nous dit qu'il perçoit le champ électrique comme compressé, avec un champ magnétique complémentaire. Image obtenue de la référence [14] sous la licence CC0 1.0.

relativiste. Effectivement, le potentiel électrostatique généré par un noyau atomique libre est essentiellement radial du point de vue du référentiel où il est statique. Par contre, d'un référentiel en mouvement, la relativité restreinte nous informe que le champ électrique se transforme en une composante électrique compressée, supplémentée d'une composante magnétique. Ce phénomène est illustré à la figure 2.6.

L'énergie d'un moment magnétique comme un spin dans un champ magnétique est donnée par

$$\Delta E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (2.21)$$

où $\boldsymbol{\mu}$ est le moment magnétique de la particule et \mathbf{B} le champ magnétique qu'elle ressent. Le moment magnétique de spin d'un électron est

$$\boldsymbol{\mu}_S = -g_S \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar}, \quad (2.22)$$

avec \mathbf{S} le vecteur de moment cinétique du spin, μ_B est un magnéton de Bohr et $g_S \sim 2$ est le facteur de Landé électronique.

Dans le cas présent, le champ magnétique ressenti découle de l'effet relativiste mentionné précédemment et est donné par

$$\mathbf{B} = -\gamma \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2}, \quad (2.23)$$

où \mathbf{E} est le champ électrique, \mathbf{v} est la vitesse de l'électron, c est la vitesse de la lumière et γ est le facteur de Lorentz. Comme \mathbf{E} est radial, on peut l'exprimer en terme du potentiel électrique V comme $\mathbf{E} = \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{\mathbf{r}}$. En terme de la quantité de mouvement \mathbf{p} , la vitesse d'un électron de

masse m est donnée par $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$. Ainsi, en utilisant le moment cinétique orbital $\mathbf{L} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$, on trouve

$$\hat{H}_{SOC} \equiv \Delta E \sim \lambda_{SOC} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad \text{avec} \quad \lambda_{SOC} \propto \frac{\partial V(r)}{\partial r}. \quad (2.24)$$

Cette interaction est importante pour les noyaux lourds du tableau périodique car ces derniers génèrent de fortes variations du potentiel électrique V . C'est le cas notamment des orbitales $4d$ comme celles du ruthénium en exemple à la figure 2.5 b).

Cette interaction couple le spin et le moment cinétique de l'électron, deux moments cinétiques généralisés. Le spin est caractérisé par sa norme $S = 1/2$ avec les projections possibles sur l'axe z données par $S_z = \pm 1/2$. Pour le moment cinétique, il dépend des orbitales décrivant l'électron. Considérons les orbitales $4d$ du ruthénium. Elles correspondent à $L = 2$ et ont cinq projections possibles, allant de -2 à 2 par bonds entiers. Dans la base spin-moment cinétique, ces états sont notés $\{|l = 2, l_z; S = 1/2, S_z\rangle\}$, mais ne sont pas des vecteurs propres de l'interaction spin-orbite. Il faut plutôt considérer le moment cinétique composite $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ et exprimer $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ comme $\frac{1}{2} [J^2 - l^2 - S^2]$. Bien que l et S soient bien définis dans la base spin-moment cinétique, le J ne l'est pas et fait plutôt intervenir des opérateurs d'échelle qui mélangent les états $|2, l_z; 1/2, 1/2\rangle$ et $|2, l_z + 1; 1/2, -1/2\rangle$. Ainsi, l'interaction spin-orbite est tridiagonale dans la base

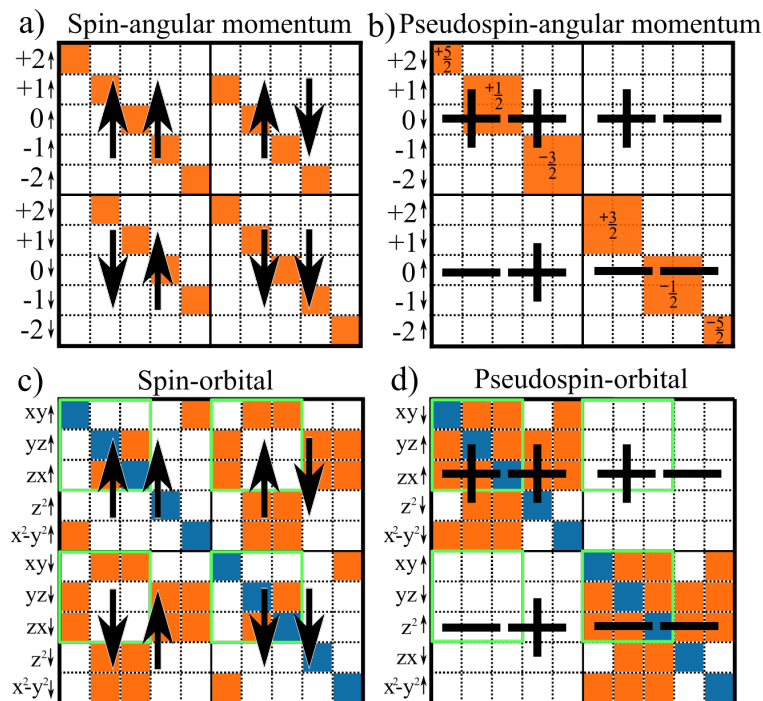


Fig. 2.7. Composantes non-nulles de l'Hamiltonien SOC atomique projeté sur différentes bases formées de la couche électronique $4d$ du ruthénium. Dans la base a) spin-moment cinétique, b) pseudospin-moment cinétique avec les libelés pour J_z , c) spin-orbite et d) pseudospin-orbitale. Les composantes en bleu sont les interactions du champ cristallin et les carrés verts limes mettent en valeur les orbitales t_{2g} . Image tirée de l'article 2.

spin-moment angulaire, telle qu'illustrée à la figure 2.7 a) qui affiche ses composantes non-nulles. À la figure 2.7 b), nous avons changé de base pour diagonaliser l'interaction par blocs. On constate que la dégénérescence des 10 états $4d$ a été rompue au profit d'états caractérisés par des moments cinétiques composites $J = 3/2$ et $J = 5/2$.

Plutôt que la base des moments cinétiques, nous sommes intéressés par la bases des orbitales, qui forment des états propres de l'interaction du champ cristallin. Ces orbitales sont des combinaisons linéaires d'états de la base des moments cinétiques. Par exemple, les orbitales d sont écrites explicitement à l'équation 2.19. Dans cette base, le couplage spin-orbite est bien plus compliqué. À la figure 2.7 c), on présente les composantes non-nulles de l'interaction SOC (en orange) et du champ cristallin (en bleu) dans la base spin-orbitale, pour un cas où les orbitales sont précisément vecteurs propres du champ cristallin. Ces interactions peuvent être diagonalisées par blocs en utilisant le moment cinétique généralisé, comme c'est illustré à la figure 2.7 d). On y définit également le pseudospin ρ_σ qui agit comme un spin dépendant de l'orbitale tel que

$$\rho_\sigma = \pm \quad \text{pour } J_z \in \left\{ \pm \frac{1}{2}, \mp \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\}. \quad (2.25)$$

2.2. Fortes corrélations électroniques

Dans la section précédente, nous avons expliqué que les interactions entre un électron et son environnement ionique statique peuvent relativement aisément être incorporés dans une approche à une particule. Dans ce cas, le quasi-électron qui est stable dans le système ressemble beaucoup à un électron fondamental, alors que le potentiel ionique vient simplement moduler ses caractéristiques. Lorsqu'on ajoute des corrélations électroniques, le problème devient beaucoup plus difficile. Cependant, en utilisant la DFT, on arrive à transformer le problème interagissant vers un système non-interagissant qui produit la même densité électronique du niveau fondamental. La raison pour laquelle cette méthode fonctionne bien est que les interactions restent faibles et on peut les inclure dans un potentiel effectif à un corps. Toutefois, lorsqu'elles deviennent trop importantes, la densité varie trop rapidement près des noyaux pour être décrite par une fonctionnelle qui ne dépend que de quelques gradients de la densité. Dans le contexte de la DFT, certains tentent de développer des fonctionnelles d'échange et corrélation incluant les fortes corrélations alors que d'autres croient que c'est simplement le point de vue à une particule qui n'est plus adapté à ces fortes interactions électroniques [15]. Il faut passer à des méthodes qui considèrent des points de vue à plus qu'un corps afin de bien capter la physique des électrons.

À la section 2.2.1, on décrit l'origine des fortes interactions électroniques et on explique quels sont les systèmes qui ressentent le plus ces effets, soit ceux possédant des sous-couches électroniques d'orbitales d et f partiellement occupées. Dans ces systèmes, il est typiquement très utile d'utiliser un modèle de liaisons fortes qui conservent uniquement ces sous-couches

partiellement remplies. Dans cette base d'orbitales, on peut alors utiliser un modèle prenant en compte les fortes interactions. Le plus simple est le modèle de Hubbard, introduit à la section 2.2.2. Comme il est excessivement bien adapté pour les matériaux cuprates fortement corrélés, ce système est encore à ce jour extrêmement d'actualité, d'autant plus qu'il n'a de solutions exactes que pour les réseaux à une dimension [16] ou une infinité [17]. Une version plus générale à plusieurs orbitales, le modèle de Kanamori-Slater, est discuté à la section 2.2.3. Il inclut l'interaction de Hund's qui favorise l'alignement des spins sur un même atome. Ensuite, à la section 2.2.4, nous discutons des fonctions de Green à une et plusieurs particules. Ces quantités sont d'excellentes représentations simplifiées de la fonction d'onde et plusieurs méthodes à plusieurs corps sont basées sur leur formalisme. À la section 2.2.5, nous présentons la DMFT, une méthode permettant de résoudre le modèle de Hubbard et de Kanamori-Slater dans l'approximation où les corrélations électroniques sont strictement locales. Pour ce faire, elle ré-exprime le problème sur réseau comme un problème d'impureté totalement locale connectée à un bain effectif avec lequel elle peut échanger des électrons dans le temps. Cette méthode peut être unie à la DFT pour former la DFT+DMFT, une des approches les plus populaires pour étudier les systèmes réalistes. Finalement, nous discutons de la théorie des fluctuations de spin et de charge à la section 2.2.6. Celle-ci se base sur les propagateurs à deux corps afin de mieux capturer la physique à plusieurs corps des interactions électroniques.

2.2.1. Origine

Le domaine des matériaux fortement corrélés est actuellement extrêmement dynamique et actif. On dit souvent que les interactions générant ces corrélations émergent des sous-couches d et f partiellement remplies de tels systèmes. Dans cette section, nous discutons plus en détails de l'origine de ces interactions. Dans le cas où les électrons sont quasi-libres, les électrons au niveau de Fermi se déplacent beaucoup et évitent les autres électrons de cette manière. Se faisant, ils ressentent moins longtemps l'effet de la répulsion coulombienne induite par les autres charges et celle-ci est moindre. Dans les matériaux corrélés, les électrons sont fortement liés à leur atome, ce qui fait qu'ils sont très localisés et qu'ils se déplacent peu en sautant d'un atome à l'autre. Dans ce cas-là, les charges sont plus longtemps à proximité et ont l'opportunité de bien se repousser.

Maintenant, pourquoi est-ce qu'un électron est plus fortement lié qu'un autre à son atome? Les électrons remplissent les niveaux de moindre énergie en priorité. Dans l'atome d'hydrogène, tous les états avec un même n sont dégénérés, c'est-à-dire qu'ils ont la même énergie. Dans les matériaux, plusieurs interactions viennent lever des dégénérescences, notamment celle générée par le champ cristallin. Les atomes favorisent alors la stabilité, c'est-à-dire qu'ils préfèrent avoir des couches électroniques remplies plutôt que partiellement remplies. Ainsi, ils minimisent le nombre d'électrons ou de trous remplissant partiellement une couche et les niveaux d'énergie pour un même n ne sont plus dégénérés car il est plus facile de remplir une

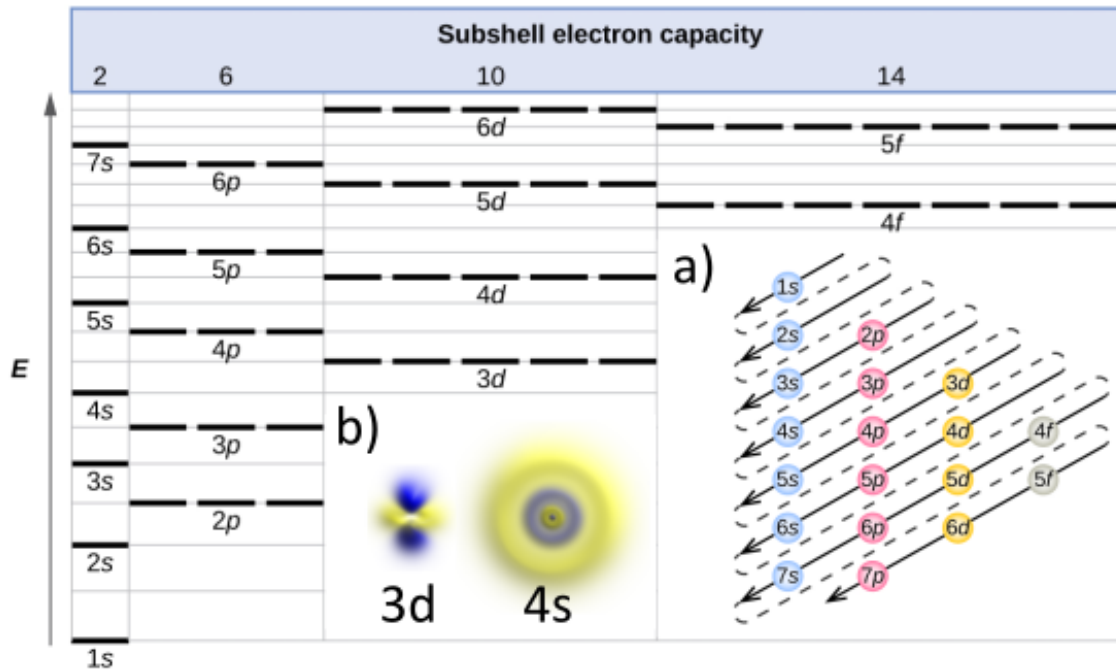


Fig. 2.8. L'image de fond illustre l'énergie typique des différents états électroniques dépendamment de leurs nombres quantiques n, l des couches électroniques. Les atomes tentent de remplir les niveaux de plus basse énergie en priorité. On voit que les énergies ne sont plus dégénérées pour un même n parce que les atomes priorisent le remplissage des couches et ainsi les plus petites couches sont moins coûteuses. L'image incrustée en a) démontre l'ordre pour lequel ces niveaux sont typiquement remplis. Ces images ont été obtenues de la référence [18] sous la licence CC BY 4.0. En b), on réaffiche les orbitales $3d$ et $4s$ afin de montrer leur différence de taille. Cette image créée en coupant une partie de l'image de la référence [11] sous la licence CC BY-SA 4.0.

sous-couche $2s^2$ qu'une $2p^6$. Conséquemment, les niveaux d'énergie se remplissent typiquement de la manière illustrée à la figure 2.8 et notamment à la figure incrustée 2.8 a). On remarque alors que cet ordre ne change pas grand chose pour les premières couches $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3s^2$ et $3p^6$. Après toutefois, la couche $4s^2$ se remplit avant la $3d^{10}$.

Cette constatation n'est pas banale, car les électrons qui remplissent les couches agissent comme écranteurs du potentiel électrostatique. Cependant, comme l'illustre la figure incrustée 2.8 b), la distribution spatiale des électrons $4s$ s'étend largement au delà de celle des électrons $3d$ et donc ils écrantent vraiment moins bien. Ainsi, l'effet du potentiel électrostatique sur les électrons $3d$ s'en retrouve plus important qu'à l'habitude, ce qui fait qu'ils sont plus fortement liés à leur atome. Le même processus fait que les électrons $4f$ sont démesurément localisés proches de leur atome. Pour les électrons $4d$, l'effet est aussi présent, mais est moins important car la distribution de ces électrons est plus étendue, et c'est encore moins important pour les électrons $5d$.

D'une autre manière, parfois un matériau néglige de remplir des couches afin de réduire le nombre d'états partiellement remplis. Prenons l'exemple du cuprate parent par excellence, le La_2CuO_4 . L'atome de lanthane remplit individuellement ces électrons $1s^2$, $2s^2p^6$ et $3s^2p^6d^{10}$. De plus, il occupe les états $4s^2p^6d^{10}$ mais pas les $4f$. Plutôt, il remplit les états $5s^2p^6$ puis $6s^2$ et il a un électron $5d^1$. Ces trois derniers électrons sont disponibles et on écrit La^{3+} . L'oxygène remplit les états $1s^2, 2s^2p^4$. Il lui manque deux électrons pour remplir sa deuxième couche et on écrit O^{-2} . Les six électrons des deux lanthanes peuvent donc compenser une partie des huit électrons manquant des quatre oxygènes, mais il manque deux électrons. Le cuivre remplit ses électrons suivant $1s^2, 2s^2p^6, 3s^2p^6d^9$ et $4s^2$. Plutôt que de prendre deux électrons de type $3d$ et ainsi d'avoir trois trous, il préfère donner ses électrons $4s^2$ et n'avoir qu'un seul électron manquant sur la couche $3d$. De ce fait, le cuivre a seulement 27 électrons, alors que son noyau est chargé à +29, ce qui fait que le potentiel électrostatique exercé sur les électrons du cuivre est beaucoup plus fort que si l'atome était seul dans le vide.

Ainsi, lorsque les couches électroniques d ou f sont partiellement remplies, c'est que le matériau a de la difficulté à remplir ses couches et n'a pas totalement réussi. De par le mauvais écrantage ou le manque de charge, l'effet du potentiel électrostatique est très élevé sur les électrons du niveau de Fermi et ceux-ci ressentent plus d'interactions à cause de leurs faibles déplacements.

2.2.2. Modèle de Hubbard

Dans les modèles des liaisons fortes utilisés pour les électrons fortement liés à leur atome, les électrons se déplacent peu et interagissent fortement lorsqu'ils se trouvent à un même site atomique. Un modèle capturant cette physique est celui de Hubbard, qui s'écrit en seconde quantification comme

$$\hat{H}_U = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (2.26)$$

où $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ et $\hat{c}_{i\sigma}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron au site i avec un spin σ , $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ est l'opérateur du nombre d'électrons au site i ayant un spin σ et $\langle ij \rangle$ signifie que les sites i et j doivent être premiers voisins dans la somme. Ainsi, le terme t caractérise le saut d'un électron du site j vers son voisin i en conservant son spin, et U est le terme de répulsion coulombienne entre deux électrons sur le même site. Ce modèle est illustré sur un réseau carré en deux dimensions à la figure 2.9 a).

Ce modèle à une seule orbitale est typiquement utilisé pour représenter les matériaux réalistes fortement corrélés comme les cuprates ou les supraconducteurs organiques. Dans le premier cas, on a pourtant mentionné à la section 2.2.1 que l'atome de cuivre avait sur sa couche de valence neuf électrons $3d$. Similairement au cas du ruthénate de strontium de la section 3.4, les 10 orbitales $3d$ sont dégénérés lorsque l'atome est dans le vide, mais lorsqu'il est dans un

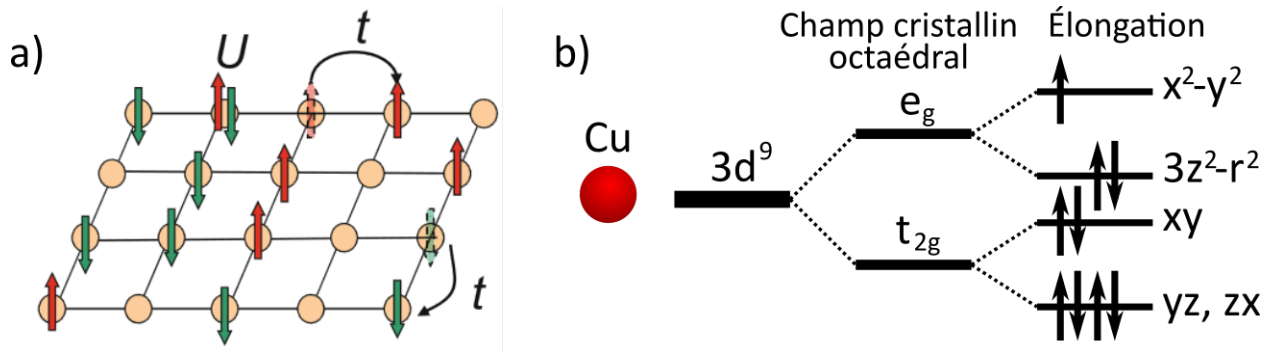


Fig. 2.9. a) Modèle de Hubbard sur un réseau carré en deux dimensions. Image obtenue de la référence [19] sous la licence CC BY 4.0. b) Effet du champ cristallin sur un matériau cuprate.

solide, le champ cristallin généré par ses voisins vient briser cette dégénérescence. Dans les cuprates comme le La_2CuO_4 , l'atome de cuivre est au centre d'un octaèdre allongé. Tel qu'imaginé à la figure 2.9 b), cet octaèdre vient séparer les 10 niveaux $3d$ en deux sous-ensembles: e_g qui contient les orbitales $x^2 - y^2$ et $3z^2 - r^2$, puis t_{2g} qui contient xy , yz , zx . L'élongation de l'octaèdre à cause des distances entre les plans cuivre-oxygène sépare additionally ces sous-ensembles et c'est l'orbitale $x^2 - y^2$ qui est définitivement la plus coûteuse en énergie. Ainsi, les neuf électrons de l'état $3d$ remplissent tous les niveaux de plus basses énergies et il ne reste qu'un électron dans l'orbitale $x^2 - y^2$. Conséquemment, un modèle à une seule orbitale est considéré suffisant pour décrire ce système et le modèle de Hubbard à une bande est justement souvent employé, bien que les orbitales des oxygènes pourraient bien finalement être plus importantes qu'anticipé [20].

Bien que l'équation 2.26 peut sembler extrêmement simpliste avec peu de paramètres et de termes, les interactions électroniques font en sorte que ce problème n'a de solution exacte que pour une dimension [16] ou une infinité [17]. Malgré sa simplicité, il continue d'être une importante source de discussions scientifiques car il permet d'approcher une large gamme de phénomènes physiques extrêmement intrigants et technologiquement intéressants. Une de ses prouesses est d'expliquer la transition de Mott dans un matériau comme le La_2CuO_4 , d'une manière qualitativement simple. Tel que discuté, ce matériau peut être représenté par un modèle de Hubbard avec un électron par site corrélé. Ainsi, à basse température, les électrons préfèrent réserver leur site pour eux-mêmes afin de minimiser l'effet du grand U . Le faible recouvrement des électrons avec leur voisin vient tout de même favoriser que les spins des électrons voisins soient anti-alignés, ce qui mène à un état antiferromagnétique (AFM) comme l'état magnétique de la figure 2.1. Lorsque la température augmente, le terme de saut devient plus important et favorise le déplacement des charges, malgré le grand U . On trouve alors qu'il y a une transition de phase d'un isolant AFM à un métal en augmentant la température. Ce phénomène est appelé une transition de Mott et il est présent sur la figure 1.5 à zéro dopage.

Les complications conceptuelles du modèle de Hubbard sont beaucoup plus flagrantes lorsqu'on n'a pas exactement un électron par site. Expérimentalement, on retrouve ces systèmes lorsqu'on dope le matériau, c'est-à-dire qu'on ajoute ou enlève des électrons. Pour ce faire, on peut par exemple remplacer des atomes de lanthane qui ont trois électrons disponibles par des atomes de strontium qui en ont plutôt deux électrons. Ainsi, en faisant un mélange comme $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, on arrive à un modèle de Hubbard avec $1 - x$ électron par site. C'est de cette manière qu'on retrouve un diagramme de phase comme celui de la figure 1.5, excessivement riche en divers états de la matière comme de la supraconductivité, de mauvais métaux, des ondes de densité de charge, un pseudogap, et ainsi de suite. En solutionnant le modèle de Hubbard, on comprend mieux l'émergence et la caractérisation de ces phases intrigantes.

2.2.3. Généralisation multi-orbitale

Lorsqu'un système corrélé ne peut pas être simplifié par un modèle à une seule orbitale, le modèle de Hubbard est insuffisant. En 1925, Friedrich Hund a formulé un ensemble de règles qui permettent de connaître l'état fondamental d'une couche multi-électronique [21]. Pour N électrons dans une couche, celle-ci possède une dégénérescence orbitale $M = 2l + 1$. Alors, les règles sont les suivantes et doivent être satisfaites en ordre de priorité [22]:

- (1) Le spin total de la configuration S devrait être maximisé. Cette condition s'appelle la règle de multiplicité maximale.
- (2) Pour un S donné, le moment cinétique total L devrait être maximisé.
- (3) L'état avec le plus petit moment cinétique généralisé total $J = |L - S|$ devrait être sélectionné pour les couches moins qu'à demi-remplies ($N < M$) et le plus grand $J = L + S$ pour les couches plus qu'à demi-remplies ($N > M$).

Ces règles sont parfois surnommées la règle du siège d'autobus illustrée à la figure 2.10, car on peut penser aux orbitales comme étant des paires de sièges côtes-à-côtes. Comme un passager d'autobus, un électron préfère occuper seul une orbitale si possible, plutôt que d'aller sur la même orbitale qu'un autre électron. C'est lorsqu'elles ont toutes un électron qu'ils commencent à remplir les deuxièmes sièges. On peut comprendre l'origine de ces règles comme une manière de minimiser l'interaction de Coulomb entre les électrons. Effectivement, en alignant tous les électrons, la fonction d'onde composite est symétrique en spins mais doit être globalement anti-symétrique due au principe d'exclusion de Pauli. Ainsi, la partie spatiale sera

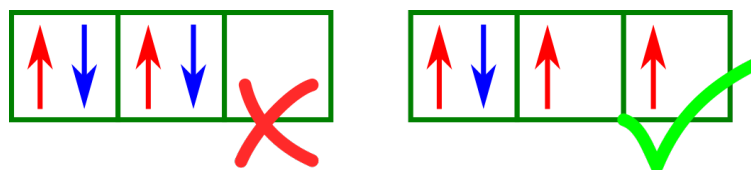


Fig. 2.10. La règle du siège d'autobus pour expliquer les règles de Hund.

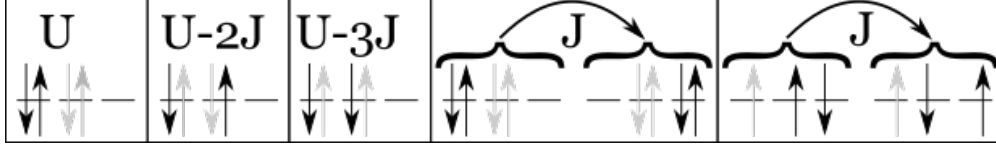


Fig. 2.11. Représentation illustrée de l'Hamiltonien de Kanamori-Slater de l'équation 2.27.

anti-symétrique, ce qui garantit une plus grande distance entre les charges et donc qu'ils auront moins de répulsion coulombienne.

Donc si on veut généraliser le modèle de Hubbard, il faut qu'il y ait à la fois de la répulsion entre les électrons sur un même site, mais que la configuration priorisée en soit une qui maximise le spin total, c'est-à-dire qu'elle favorise l'alignement des électrons sur des orbitales différentes. Typiquement, on utilise la formulation invariante sous rotation de l'Hamiltonien de Kanamori-Slater (KSH), défini comme

$$\hat{H}_{\text{KSH}} = \underbrace{U \sum_{il} \hat{n}_{il\uparrow} \hat{n}_{il\downarrow}}_{\hat{H}_U} + \underbrace{(U-2J) \sum_{i l_1 \neq l_2} \hat{n}_{i l_1 \uparrow} \hat{n}_{i l_2 \downarrow}}_{\hat{H}_{U'}} + \underbrace{(U-3J) \sum_{i \sigma l_1 \neq l_2} \hat{n}_{i l_1 \sigma} \hat{n}_{i l_2 \sigma}}_{\hat{H}_{U''}} \quad (2.27)$$

$$- \underbrace{J \sum_{i l_1 \neq l_2} \hat{c}_{i l_1 \uparrow}^\dagger \hat{c}_{i l_1 \downarrow} \hat{c}_{i l_2 \downarrow}^\dagger \hat{c}_{i l_2 \uparrow}}_{\hat{H}_{\text{sf}}} + \underbrace{J \sum_{i l_1 \neq l_2} \hat{c}_{i l_1 \uparrow}^\dagger \hat{c}_{i l_1 \downarrow}^\dagger \hat{c}_{i l_2 \downarrow} \hat{c}_{i l_2 \uparrow}}_{\hat{H}_{\text{ph}}}$$

et illustré à la figure 2.11. Comme toutes les interactions se produisent uniquement au site i , cet Hamiltonien est purement local. De plus, comparativement au modèle de Hubbard, les opérateurs de création et d'annihilation ont maintenant un index l qui représente l'orbitale associée. En outre, en plus du paramètre U qui représente la répulsion coulombienne entre deux électrons de spins opposés sur la même orbitale, on a maintenant le paramètre J qui est appelé le couplage de Hund. Son rôle est, tout comme la règle du siège de bus, de favoriser les configurations électroniques dont les spins s'alignent en réduisant le coût énergétique de $\hat{H}_{U''}$ par rapport à $\hat{H}_{U'}$ et \hat{H}_U . Également, il génère des sauts de spin à travers \hat{H}_{sf} (de l'anglais *spin-flip*) ainsi que des sauts de paires à travers \hat{H}_{ph} (de l'anglais *pair-hopping*). Une classe entière de matériaux caractérisés par ce type d'interaction a été nommée les métaux de Hund et forment un sujet fortement discuté depuis quelques années [23, 24, 25, 26].

2.2.4. Fonctions de Green

Tel que mentionné dans la section 2.1, la fonction d'onde totale d'un système d'électrons interagissants contient toute l'information d'un état d'un système, mais son domaine de définition croît exponentiellement avec le nombre d'électrons considérés. Comme chaque électron a une position spatiale associée et un spin, décrire 100 électrons nécessite 300 variables spatiales et 100 de spin, ce qui en fait un objet extrêmement lourd et compliqué. Lorsque les

électrons sont non-interagissants, elle peut être séparée en 100 fonctions d'onde à une particule qui sont relativement simples à obtenir, mais ici nous sommes intéressés par les systèmes fortement interagissants et cette simplification est hors de question. Dans la présente section, nous présentons un type d'objets plus compacts car il contient toute l'information nécessaire pour décrire le comportement d'un nombre fixe d'électrons: les fonctions de Green. La plupart des expériences étant décrites par des quantités à un seul ou deux électrons, on peut se contenter de celles-ci plutôt que d'utiliser l'entièreté de la fonction d'onde. Le formalisme est dérivé de manière beaucoup plus exacte dans la référence [27, 28].

Propagateur. — Les solutions de l'équation de Schrödinger sont les fonctions d'onde qui sont vecteurs propres de l'Hamiltonien \hat{H} et leurs valeurs propres respectives nous informent de la manière dont elles évoluent dans le temps. La raison est que l'Hamiltonien est le générateur des translations dans le temps, ainsi un état propre reste stable et ses solutions sont des états en équilibre. En appliquant suffisamment de fois l'Hamiltonien sur un état, on peut le faire évoluer temporellement. Un état quelconque au temps t' donné par $|\Psi(t')\rangle$ évolue jusqu'au temps $t > t'$ comme

$$\theta(t)|\Psi(t)\rangle = \theta(t-t')e^{-i\hat{H}(t-t')}|\Psi(t')\rangle \quad (2.28)$$

où $\theta(t)$ est la fonction de Heaviside et garantit la causalité. En appliquant l'opération $-\frac{\hat{\partial}}{\partial t}$ de chaque côté, on peut extraire

$$\left[i\frac{\hat{\partial}}{\partial t} - \hat{H} \right] \underbrace{\left[-i\theta(t-t')e^{-i\hat{H}(t-t')} \right]}_{\hat{G}^R(t-t')} = \delta(t-t') \quad (2.29)$$

où $\delta(t)$ est la fonction delta de Dirac, et on a défini la fonction de Green \hat{G}^R dite *retardée* car elle respecte la causalité. Comme cette dernière agit de manière à faire évoluer un état dans le temps, on l'appelle également le propagateur.

À température nulle, on peut exprimer la fonction de Green comme la propagation d'un corps à partir de l'état fondamental $|\text{GS}\rangle$. Dans un état fondamental à plusieurs corps, ce peut être la propagation d'une particule ou d'un trou. Ainsi, étant donné une base de quantité de mouvement \mathbf{k} , la fonction de Green retardée à un corps s'écrit

$$G^R(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; t) = \langle \text{GS} | \left\{ \underbrace{e^{i\hat{H}t} \hat{\psi}_{\mathbf{k}} e^{-i\hat{H}t}}_{\hat{\psi}_{\mathbf{k}}(t)}, \hat{\psi}_{\mathbf{k}'}^\dagger \right\} | \text{GS} \rangle \theta(t) \quad (2.30)$$

où les opérateurs en seconde quantification $\hat{\psi}_{\mathbf{k}}^\dagger$ et $\hat{\psi}_{\mathbf{k}}$ créent et annihilent une particule d'impulsion \mathbf{k} sur l'état fondamental, {...} est un anti-commutateur fermionique.

Températures finies et représentation interaction. — Lorsqu'on travaille à température non-nulle, la fonction de Green correspond encore à la propagation d'un électron ou d'un trou additionnel dans le système, cependant ce dernier n'est pas uniquement dans son état fondamental. Afin de considérer tous les états excités avec la bonne probabilité d'occupation, on utilise la fonction de partition $\mathcal{Z} = \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \right]$ avec $\text{Tr}[\dots]$ la trace mathématique et $\beta = \frac{1}{T}$ la température inverse en unités de la constante de Boltzmann. Ainsi,

$$G^R(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t) = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \left\{ \hat{\psi}_{\mathbf{k}}(t), \hat{\psi}_{\mathbf{k}'}^\dagger \right\} \right] \equiv -\left\langle \left\{ \hat{\psi}_{\mathbf{k}}(t), \hat{\psi}_{\mathbf{k}'} \right\} \right\rangle, \quad (2.31)$$

ce qui définit la valeur attendue thermodynamique. Maintenant, pour un système de particules interagissantes, on peut écrire l'Hamiltonien comme

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad [\hat{H}_0, \hat{V}] \neq 0 \quad (2.32)$$

où \hat{H}_0 inclut toutes les contributions diagonales en impulsions et \hat{V} le reste, typiquement les interactions à plusieurs électrons. Plutôt que d'utiliser les représentations de Schrödinger ou Heisenberg pour représenter l'évolution temporelle des états et des opérateurs, la non-commutativité de \hat{H}_0 et \hat{V} fait en sorte qu'il est préférable d'utiliser la représentation interaction [27] dans laquelle on trouve qu'un élément de la trace s'exprime comme

$$\langle i | e^{-\beta \hat{H}} \underbrace{e^{i\hat{H}t} e^{-i\hat{H}_0 t}}_{\hat{U}_I(0,t)} \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t} \hat{\psi}_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\hat{H}_0 t}}_{\hat{\psi}_{I,\mathbf{k}}^\dagger(t)} \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t} e^{-i\hat{H}t}}_{\hat{U}_I(t,0)} \hat{\psi}_{\mathbf{k}'}^\dagger | i \rangle. \quad (2.33)$$

Ici $\hat{U}_I(t, t')$ est l'opérateur d'évolution temporelle du temps t' au temps t dans la représentation interaction et $\hat{\psi}_{I,\mathbf{k}}^\dagger(t)$ est un opérateur de création dans la représentation interaction.

En dérivant l'opérateur d'évolution temporelle, on trouve

$$i \frac{\partial \hat{U}_I(t, t')}{\partial t} = \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t} \hat{V} e^{-i\hat{H}_0 t}}_{\hat{V}_I(t)} \hat{U}_I(t, t'). \quad (2.34)$$

En solutionnant cette équation, on trouve

$$\hat{U}_I(t, t') = \mathbf{1} - i \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \hat{U}_I(t_1, t'), \quad (2.35)$$

qui s'exprime de manière itérative comme

$$\hat{U}_I(t, t') = \mathbf{1} - i \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) + (-i)^2 \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \int_{t'}^{t_1} dt_2 \hat{V}_I(t_2) + \dots \quad (2.36)$$

En définissant l'opérateur de mise en ordre dans le temps \hat{T}_t qui classe les opérateurs en ordre de temps, on obtient

$$\hat{U}_I(t, t') = \sum_{k=0}^{\infty} (-i)^k \frac{1}{k!} \hat{T}_t \left[\left(\int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \right)^k \right] = \hat{T}_t \left[\exp \left(-i \int_{t'}^t dt_1 \hat{V}_I(t_1) \right) \right]. \quad (2.37)$$

Sous cette forme, l'opérateur d'évolution temporelle \hat{U}_I est exprimé comme une série et chaque ordre correspond à un ordre en théorie des perturbations.

Fréquences de Matsubara. — Maintenant, l'opérateur densité $e^{-\beta\hat{H}}$ peut être exprimé comme une évolution temporelle en temps imaginaire

$$e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta\hat{H}_0}\hat{U}_I(-i\beta, 0) = e^{-\beta\hat{H}_0}\hat{T}_\tau \left[\exp \left(-i \int_0^{-\beta} d\tau V_I(i\tau) \right) \right] \quad (2.38)$$

où $\tau = -it$ est un temps imaginaire. Comme on s'intéresse principalement à des quantités thermodynamiques calculées à $t = \tau = 0$, il est souvent plus pratique d'utiliser la fonction de Green en temps imaginaire $\hat{G}(\tau)$. Comme cette fonction est définie sur un intervalle fini et qu'elle est anti-périodique pour des fermions, les coefficients de sa série de Fourier en fréquences imaginaires sont non-nulles seulement pour des fréquences discrètes appelées *fréquences de Matsubara* définies comme $i\omega_n = i\frac{(2n+1)\pi}{\beta}$ avec $n \in \mathbb{N}$ [27]. À partir de cette fonction en fréquences imaginaires, on peut revenir aux fréquences réelles en appliquant le prolongement analytique $i\omega_n \rightarrow \omega + i\eta$ [29]. On dénote la fonction de Green correspondante $G(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; i\omega_n)$ et on a

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; i\omega_n) = - \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau \underbrace{e^{\tau\hat{H}} \hat{\psi}_\mathbf{k} e^{-\tau\hat{H}}}_{\hat{\psi}_\mathbf{k}(\tau)} \hat{\psi}_{\mathbf{k}'}^\dagger \rangle. \quad (2.39)$$

Self-énergie. — Dans un système à une particule ou de particules libres avec $\hat{V} = 0$ et ayant un spectre d'énergie $\hat{H}_0 \left[\hat{\psi}_\mathbf{k}^\dagger |i\rangle \right] = \epsilon_\mathbf{k} \left[\hat{\psi}_\mathbf{k}^\dagger |i\rangle \right]$, on trouve

$$G_0(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; i\omega_n) = \frac{\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{i\omega_n - \epsilon_\mathbf{k}} \equiv G_0(\mathbf{k}, i\omega_n). \quad (2.40)$$

Dans le cas interagissant où \hat{V} agit comme un potentiel à un corps, on prend maintenant le cas où \hat{V} décrit de la diffusion sur des impuretés. Alors, à cause de leur localité, ces interactions brisent la symétrie de translation et envoient une particule d'impulsion \mathbf{k} vers \mathbf{k}' . On a tout de même

$$(i\omega_n - \hat{H}_0 - \hat{V}) \hat{G}(i\omega_n) = \mathbf{1} \quad \text{et on définit} \quad \hat{G}_0(i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \hat{H}_0}. \quad (2.41)$$

On peut alors écrire cette équation sous la forme

$$\hat{G}(i\omega_n) = \hat{G}_0(i\omega_n) + \hat{G}_0(i\omega_n) \hat{V} \hat{G}(i\omega_n), \quad (2.42)$$

connue sous le nom de l'équation de Lippmann-Schwinger [27]. Comme les impuretés sont aléatoirement dispersées, lorsqu'on moyenne l'ensemble, on retrouve l'invariance sous translation. Ainsi, on peut ne considérer que les éléments de matrices diagonaux $\langle \mathbf{k} | \hat{G}(i\omega_n) | \mathbf{k} \rangle$. On peut alors écrire l'expression précédente sous la forme

$$\langle \mathbf{k} | \hat{G}(i\omega_n) | \mathbf{k} \rangle = G_0(\mathbf{k}, i\omega_n) + G_0(\mathbf{k}, i\omega_n) \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) \langle \mathbf{k} | \hat{G}(i\omega_n) | \mathbf{k} \rangle, \quad (2.43)$$

$$\overrightarrow{G_K} = \overrightarrow{G_K^o} + \overrightarrow{G_K^o} \textcircled{\Sigma} \overrightarrow{G_K}$$

Fig. 2.12. Représentation pictographique de l'équation de Dyson. Image prise de l'article A1.

connue sous l'équation de Dyson illustrée à la figure 2.12 et où on a défini la self-énergie

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) &= \langle \mathbf{k} | \hat{V} | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} | \hat{V} \hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}} \frac{1}{1 - \hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}} \hat{G}_0(i\omega_n) \hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}} \hat{V} \hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}}} \hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}} \hat{G}_0(i\omega_n) \hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}} \hat{V} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \langle \mathbf{k} | \hat{V} \left[| \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} | \mathbf{k}_1 \rangle G_0(\mathbf{k}_1, i\omega_n) \langle \mathbf{k}_1 | \hat{V} \left[| \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}_2 \neq \mathbf{k}} | \mathbf{k}_2 \rangle G_0(\mathbf{k}_2, i\omega_n) \langle \mathbf{k}_2 | \hat{V} \left(| \mathbf{k} \rangle + \dots \right) \right] \right] \rangle. \end{aligned} \quad (2.44)$$

On a utilisé le projecteur

$$\hat{\mathcal{P}}_{\mathbf{k}} \equiv \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | - | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} |, \quad (2.45)$$

afin de nous assurer que la self-énergie n'inclut que des interactions irréductibles, c'est-à-dire qui ne peuvent être séparées en coupant un propagateur et donc qu'il n'y a pas de redondance. Ainsi, la self-énergie incorpore de manière effective à un corps les interactions qui ne sont pas traitées dans la partie \hat{H}_0 de l'Hamiltonien. Lorsque \mathbf{V} est une interaction à plusieurs corps, $\hat{\Sigma}$ contient l'information associée aux autres électrons et agit comme un médium effectif dynamique pour un électron individuel.

Potentiel à plusieurs corps. — Ici nous avons traité l'effet de la dispersion due à des impuretés, ce qui est décrit par un potentiel \hat{V} à un corps. Nous voudrions plutôt décrire des interactions à plusieurs corps. La dérivation précédente peut être généralisée à ces cas et nous trouvons de manière similaire une self-énergie qui décrit l'effet effectif d'un tel potentiel mais sur un seul corps. Ainsi, la fonction de Green à un corps nous donne de manière effective les effets à plusieurs corps. On pourrait cependant montrer que la self-énergie s'exprime en fonction de la fonction de Green à deux corps, donnée de manière générale par

$$G_2(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \mathbf{3}; \mathbf{4}) = -i \langle T_{\tau} \hat{\psi}(\mathbf{1}) \hat{\psi}(\mathbf{2}) \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{4}) \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{3}) \rangle \quad (2.46)$$

où on introduit les superindices $\mathbf{i} \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i, \tau_i)$ qui peuvent être généralisés pour inclure tous les nombres quantiques d'un électron. Quand les effets à plusieurs corps sont trop importants, la vision à un corps devient une mauvaise façon d'interpréter la physique du système et il faut directement étudier le comportement d'un niveau plus élevé d'organisation, le prochain étant les fonctions de Green à deux corps de l'équation 2.46. Nous aborderons ce sujet dans la section 2.2.6.

2.2.5. Théorie du champ moyen dynamique

Le pourtant bien simple modèle de Hubbard présenté à la section 2.2.2 est un problème extrêmement difficile mais qui peut être solutionné exactement dans la limite d'une infinité de

dimensions en utilisant la DMFT. Les complications émergent de la répulsion coulombienne entre les électrons du système se manifestent localement sur les sites corrélés. Nous avons vu à la section précédente que la théorie des perturbations dans la représentation d'interaction nous force à considérer l'évolution en temps imaginaire pour décrire l'effet des interactions. Alors, si on considère la probabilité d'occupation d'un site en fonction de ce temps imaginaire, on constate que l'état d'occupation de ce site fluctue entre vide, occupé par un électron ou doublement occupé. Lorsque la répulsion U est grande, la double occupation est désavantagée et cela implique que $\langle \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \neq \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle$ et les approximations de champs moyens statiques sont insuffisantes pour capturer les effets à plusieurs corps. Dans la section qui suit, nous présentons la DMFT, une méthode qui permet de traiter exactement la contribution locale des fortes corrélations électroniques en généralisant l'idée du champ moyen statique à une version dynamique. Les fluctuations de spin et de charge et les fluctuations de paires de Cooper sont cependant négligées à ce niveau, ce qui n'est exact qu'en dimensions infinies. Il existe de nombreux ouvrages de référence sur le sujet [17, 30, 31, 32].

Bien que le terme de Hubbard soit purement local, ces corrélations sont propagées à travers le système via le terme de saut entre atomes voisins. On va tout de même approcher le problème dans une base priorisant la localité des interactions en reportant chacun des atomes

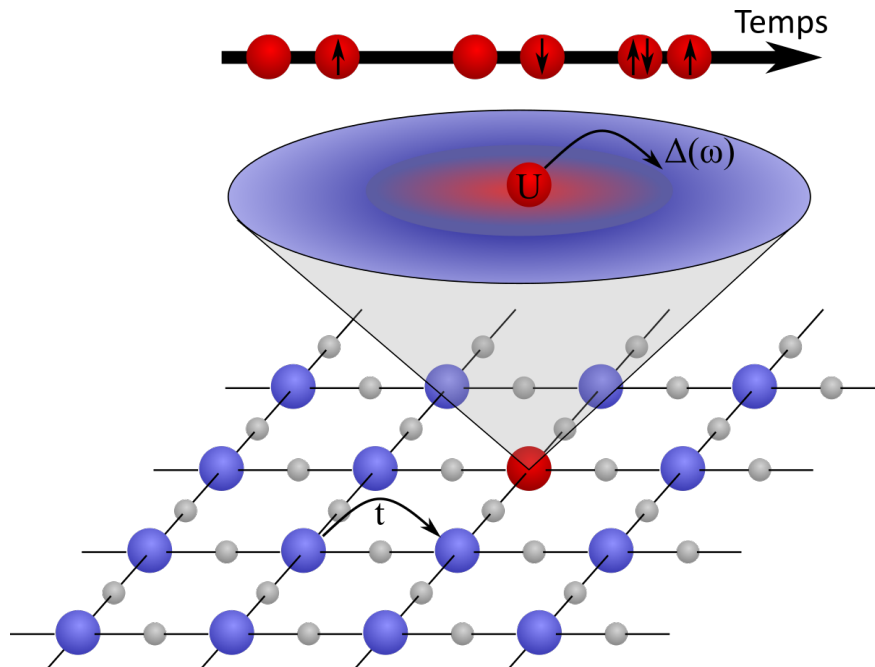


Fig. 2.13. À partir d'un plan cristallin, on mappe un site corrélé vers un modèle d'impureté d'Anderson décrit par le modèle de Hubbard à une bande. L'environnement de l'impureté est décrit par un bain d'électrons libres ayant des énergies propres ϵ . Le bain peut échanger des électrons avec l'impureté via la fonction d'hybridation dépendante de la fréquence $\Delta(\omega)$.

corrélés vers un problème d'impureté totalement locale. L'impureté est connectée à son environnement à travers un bain effectif avec lequel elle peut échanger des électrons et ainsi évoluer dans le temps en passant par les quatre états électroniques possibles: $|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ ou $|\uparrow\downarrow\rangle$. Un croquis est affiché à la figure 2.13. Au niveau d'une particule, les corrélations électroniques sont incorporées dans la propagation d'un électron à l'aide de la self-énergie Σ dans l'équation de Dyson 2.43.

Le modèle d'Anderson comme problème local. — Pour le modèle de Hubbard à une orbitale, le modèle d'impureté employé par la DMFT est typiquement celui d'Anderson [33] (AIM de l'anglais *Anderson Impurity Model*) dont l'Hamiltonien est donné par

$$\hat{H}_{\text{AIM}} = \underbrace{\sum_{p\sigma} \tilde{\epsilon}_{p\sigma} \hat{a}_{p\sigma}^\dagger \hat{a}_{p\sigma}}_{\hat{H}_{\text{bain}}} + \underbrace{\sum_{p\sigma} \left(V_{p\sigma} \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{a}_{p\sigma} + h.c. \right)}_{H_{\text{mix}}} + \underbrace{U \hat{n}_\uparrow \hat{n}_\downarrow - \mu (\hat{n}_\uparrow + \hat{n}_\downarrow)}_{\hat{H}_{\text{imp}}}. \quad (2.47)$$

Il est composé de trois termes:

- \hat{H}_{bain} décrit le bain effectif de niveaux électroniques non-corrélés associés à l'environnement de l'atome. Les électrons du bain sont créés et détruits à l'aide des opérateurs de création et d'annihilation $\hat{a}_{p\sigma}^\dagger$ et $\hat{a}_{p\sigma}$. Ils ont des énergies propres $\tilde{\epsilon}_{p\sigma}$ qui agissent simplement comme paramètres effectifs sensés reproduire l'environnement de manière auto-cohérente.
- \hat{H}_{imp} décrit les électrons de l'impureté qui eux sont créés et détruits via les opérateurs \hat{c}_σ^\dagger et \hat{c}_σ avec $\hat{n}_\sigma = \hat{c}_\sigma^\dagger \hat{c}_\sigma$. Ce terme contient la répulsion coulombienne U , ainsi que le potentiel chimique μ qui fixe le nombre total d'électrons.
- \hat{H}_{mix} décrit l'échange d'électrons entre le bain et l'impureté. L'amplitude de ces échanges est donnée par les termes d'hybridation $V_{p\sigma}$, qui sont également des paramètres effectifs à obtenir de manière auto-cohérente.

Afin de résoudre ce modèle d'impureté tout en conservant la dépendance en fréquence des solutions, on emploie un formalisme d'action plutôt qu'un d'Hamiltonien. Les degrés de liberté du bain sont intégrés et on obtient une action effective locale de la forme

$$S_{\text{loc}}[\hat{c}_\sigma, \hat{c}_\sigma^\dagger] = - \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 \sum_\sigma \hat{c}_\sigma^\dagger(\tau_1) \hat{\mathcal{G}}_0^{-1}(\tau_1 - \tau_2) \hat{c}_\sigma(\tau_2) + U \int_0^\beta d\tau \hat{n}_\uparrow(\tau) \hat{n}_\downarrow(\tau) \quad (2.48)$$

avec β l'inverse de la température et $\hat{\mathcal{G}}_0$ la fonction de Green du bain aussi appelée le *champ moyen de Weiss*. Également, un opérateur $\hat{\mathcal{O}}$ dépend du temps imaginaire τ comme $\hat{\mathcal{O}}(\tau) = e^{\tau \hat{H}_{\text{AIM}}} \hat{\mathcal{O}} e^{-\tau \hat{H}_{\text{AIM}}}$. On peut montrer que, pour le modèle de Anderson, cette dernière est donnée par

$$\hat{\mathcal{G}}_0^{-1}(i\omega_n)^{\text{AIM}} = (i\omega_n + \mu) \mathbf{1} - \hat{\Delta}(i\omega_n), \quad (2.49)$$

avec $\hat{\Delta}(\omega)$ la fonction d'hybridation

$$\hat{\Delta}(i\omega_n) = \sum_{p\sigma} \frac{|V_{p\sigma}|^2}{i\omega_n - \tilde{\epsilon}_p}. \quad (2.50)$$

Avec cette action, on peut calculer la fonction de Green G_{imp} comme une intégrale fonctionnelle des opérateurs sur le site corrélé, soit

$$G_{\sigma}(i\omega_n) = - \int_0^{\beta} d\tau e^{i\omega_n \tau} \langle T_{\tau} \hat{c}_{\sigma}(\tau) \hat{c}_{\sigma}^{\dagger} \rangle_{S_{\text{loc}}} = - \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \prod_{\sigma'} \mathcal{D}\hat{c}_{\sigma'}^{\dagger} \mathcal{D}\hat{c}_{\sigma'} \left[\hat{c}_{\sigma}(i\omega_n) \hat{c}_{\sigma}^{\dagger}(i\omega_n) \right] e^{-S_{\text{loc}}[\hat{c}_{\sigma'}, \hat{c}_{\sigma'}^{\dagger}]}, \quad (2.51)$$

où \mathcal{Z} est la fonction de partition du modèle local

$$\mathcal{Z} = \int \prod_{\sigma} \mathcal{D}\hat{c}_{\sigma}^{\dagger} \mathcal{D}\hat{c}_{\sigma} e^{-S_{\text{loc}}}. \quad (2.52)$$

Résoudre le modèle d'impureté consiste à calculer des observables comme la fonction de Green $G_{\sigma}(i\omega_n)$ pour un U , un μ et une fonction d'hybridation $\Delta(i\omega_n)$ donnés. Ce peut être très difficile en soi et il existe plusieurs méthodes qu'on appelle des solveurs d'impureté. Par exemple, on peut utiliser

- La diagonalisation exacte [34];
- La théorie des perturbations itératives [35];
- Des algorithmes de Monté Carlo quantiques en temps continu [36, 37];
- Le groupe de renormalisation numérique [38].

Auto-cohérence avec le réseau. — Sur le réseau, la fonction de Green est donnée par

$$G(\mathbf{k}, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)}. \quad (2.53)$$

Le réseau du modèle de Hubbard n'incluant qu'un atome par maille élémentaire, la fonction de Green sur le site corrélé localisé i est $G_{\text{loc}}(\tau) = -\langle T_{\tau} \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_i^{\dagger} \rangle$. Utilisant la transformée de Fourier-Matsubara au site atomique qu'on choisit à $r = 0$, on a

$$G_{\text{loc}}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{i\omega_n + \mu - \epsilon(\mathbf{k}) - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)}. \quad (2.54)$$

En DMFT, on approxime que la self-énergie de l'atome corrélé est purement locale en la rendant égale à celle de l'impureté. On a donc

$$\Sigma_{\text{loc}}(\mathbf{k}, i\omega_n) \approx \Sigma_{\text{imp}}(i\omega_n). \quad (2.55)$$

Cette approximation devient exacte dans la limite où chaque atome a une infinité de plus proches voisins [17]. Ainsi, la DMFT n'est pas particulièrement fiable à basse dimensionnalité lorsque les fluctuations spatiales sont importantes comme c'est le cas proche de transitions de phase. Il existe des généralisations qui permettent de conserver une certaine dépendance en \mathbf{k} de la self-énergie, notamment la DMFT sur amas ou bien la DMFT cellulaire [39].

Pour résoudre la DMFT et ainsi obtenir la bonne self-énergie de la fonction de Green du réseau, il faut trouver la fonction d'hybridation qui coïncide avec celle de l'impureté. On s'y prend typiquement de manière auto-cohérente, pour une valeur de U , de μ , de température T et un réseau $\epsilon_{\mathbf{k}}$, à l'aide de la procédure suivante:

- (1) On débute avec une self-énergie quelconque pour le réseau, typiquement $\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = 0$.
- (2) On suppose que la self-énergie locale à l'atome corrélé est la même que celle de l'impureté: $\Sigma_{\text{loc}}(i\omega_n) = \sum_{\mathbf{k}} \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) = \Sigma_{\text{imp}}(i\omega_n)$.
- (3) On calcule la fonction de Green locale sur le site corrélé: $G_{\text{loc}} = \sum_{\mathbf{k}} [G_0^{-1} - \Sigma_{\text{imp}}]^{-1}$ avec $G_0^{-1}(\mathbf{k}, i\omega_n) = (i\omega_n + \mu)\mathbf{1} - \epsilon(\mathbf{k})$.
- (4) On calcule la fonction d'hybridation $\Delta(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - G_{\text{loc}}^{-1}(i\omega_n) - \Sigma_{\text{loc}}(i\omega_n)$.
- (5) On solutionne le problème d'impureté avec l'action effective S_{loc} pour trouver la fonction de Green: $G_{\text{imp}}(\tau) = -\langle T_{\tau} \hat{c}_i(\tau) \hat{c}_i^{\dagger} \rangle_{S_{\text{loc}}}$.
- (6) On extrait la self-énergie $\Sigma_{\text{imp}}(i\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - G_{\text{imp}}^{-1}(i\omega_n)$.
- (7) On retourne à l'étape (2) jusqu'à ce que la G_{imp} ne change plus.

Matériaux réalistes. — Maintenant, nous sommes intéressés par l'application réaliste de cette méthode à des matériaux. Initialement, la DMFT était réservée à des modèles de liaisons fortes discutés à la section 2.1.2. Depuis, la connexion avec la DFT a été réalisée [13, 15, 40]. La fonction de Green de KS du réseau $\hat{G}_{\text{KS}}^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \hat{H}_{\text{KS}}$ n'inclut pas toutes les corrélations électroniques, mais une partie est présente à cause de la fonctionnelle d'échange-corrélation de la DFT. On tient compte de cet effet à l'aide d'une self-énergie notée $\hat{\Sigma}_{\text{dc}}$ (dc de l'anglais *double-counting*). Habituellement, on suppose qu'elles ont la forme complètement localisée (FLL de l'anglais *fully-localized limit*) [41] ou bien proche du champ moyen (AMF de l'anglais *around mean-field*) [42, 43]. L'idée est de projeter les fonctions d'onde de KS résultant de la DFT sur un modèle d'orbitales liées fortement, exprimée par l'équation 2.20. Les projecteurs sur l'atome \mathbf{R} , pour un ensemble \mathcal{C} d'orbitales $\{|\chi_o^{\mathbf{R}}\rangle\}$ donné, sont dénotés

$$\hat{P}_{(\mathcal{C})}^{\mathbf{R}} = \sum_{o \in \mathcal{C}} |\chi_o^{\mathbf{R}}\rangle \langle \chi_o^{\mathbf{R}}|. \quad (2.56)$$

On projette \hat{G}_{KS} avec notre self-énergie initiale $\hat{\Sigma}_{\text{imp}}$ de la manière suivante:

$$\hat{G}_{\text{loc}, \mathbf{R}} = \hat{P}_{(\mathcal{C})}^{\mathbf{R}} [\hat{G}_{\text{KS}}^{-1} - (\hat{\Sigma}_{\text{imp}} - \hat{\Sigma}_{\text{dc}})]^{-1} \hat{P}_{(\mathcal{C})}^{\mathbf{R}}. \quad (2.57)$$

De celle-ci, on calcule notre champ de Weiss de la DMFT $\hat{\mathcal{G}}_0^{-1} = \hat{G}_{\text{imp}}^{-1} + \hat{\Sigma}_{\text{imp}}$ et on solutionne l'impureté pour extraire la self-énergie en passant quelques fois dans la boucle DMFT. La généralisation de la DMFT au cas à plusieurs orbitales se fait en remplaçant le terme de Hubbard dans \hat{H}_{imp} par celui KSH de la section 2.2.3. De cette manière, le problème d'impureté est beaucoup plus compliqué et numériquement difficile à solutionner, mais se fait de manière similaire. Une fois satisfait de notre self-énergie $\hat{\Sigma}_{\text{imp}}$, on solutionne les autres atomes corrélés nécessaires, puis on continue la boucle DFT. Pour ce faire, on doit calculer la self-énergie du

réseau en utilisant les projecteurs inverses avec

$$[\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)]_{vv'} = \sum_R \sum_{oo'} \langle \Psi_{kv}^{\text{KS}} | \chi_{o'}^R \rangle [\Sigma_{\text{imp}} - \Sigma_{\text{dc}}]_{oo'} \langle \chi_{o'}^R | \Psi_{kv}^{\text{KS}} \rangle. \quad (2.58)$$

Avec la fonction de Green totale du réseau incluant toutes les bandes

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; i\omega_n) = \langle \mathbf{r} | \frac{1}{i\omega_n + \mu - \hat{H}_{\text{KS}} - \hat{\Sigma}} | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.59)$$

on calcule la nouvelle densité du système

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; i\omega_n) e^{i\omega_n 0^+}. \quad (2.60)$$

Celle-ci est donnée en entrée à la DFT, puis on refait la grande boucle jusqu'à convergence. Cette méthode est appelée la DFT+DMFT et est illustrée à la figure 2.14.

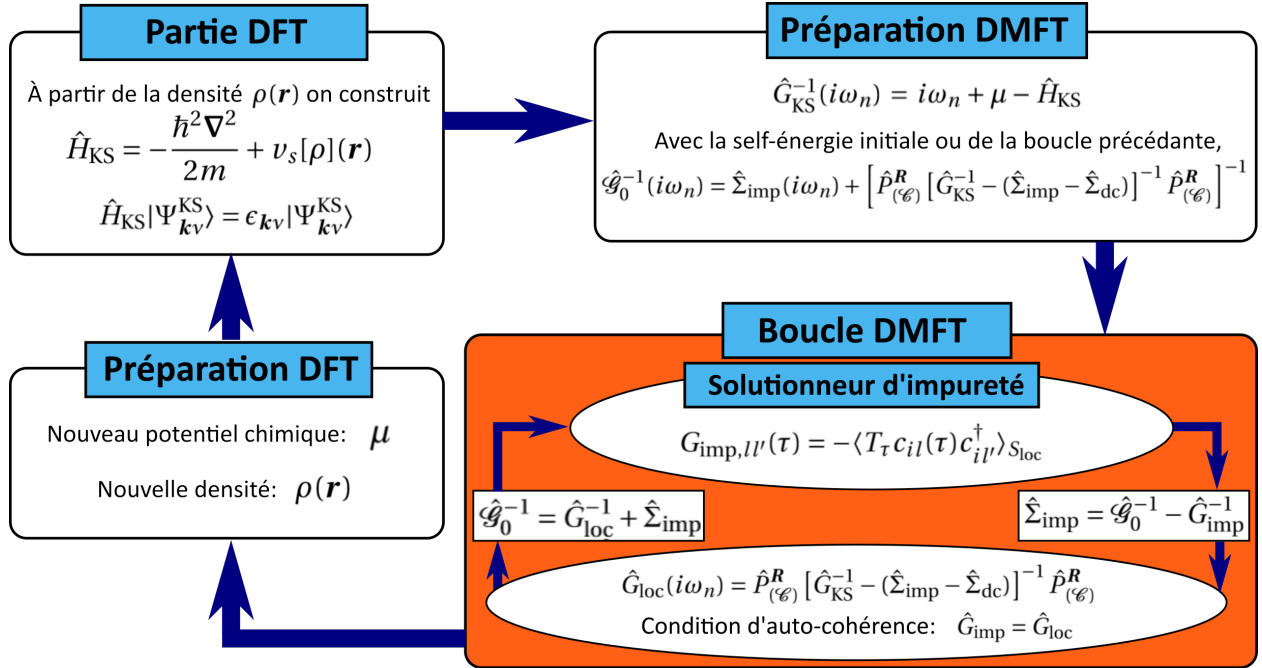


Fig. 2.14. Boucle auto-cohérente de DFT+DMFT, expliquée dans le texte.

2.2.6. Théorie des fluctuations de spin et de charge

Fonctions de Green à deux corps. — Comme les corrélations électroniques détériorent la vision à un corps, il faut étudier les fonctions de Green à deux corps. Celles-ci sont reliées aux susceptibilités du système, qui tel que démontré dans l'article A2 peuvent être exprimées comme des dérivées secondes de l'énergie libre. Parmi les susceptibilités, on a celles de spin et de charge χ_{ph} qui mesurent la réponse du système à des champs magnétiques et électriques, respectivement [44, 45, 46, 47]. Elles caractérisent la propagation simultanée d'une particule et d'un trou, dénotée par *p-h* de l'anglais *particle-hole*. Les susceptibilités de paires χ_{pp} mesurent

la tendance à former des paires supraconductrices et sont caractérisées par la propagation simultanée de deux électrons ou deux trous, dénotée par p - p pour *particule-particule*.

En considérant qu'une particule ou un trou se propage librement selon la fonction de Green multi-orbitale à une particule G_K où $K \equiv (\mathbf{k}, i\omega_n)$ est un quadrivecteur d'impulsion-énergie en fréquences de Matsubara fermioniques, ces susceptibilités sont données par

$$\left[\chi_{ph}^0(Q) \right]_{Kl_1l_2, K'l_3l_4}^{\sigma_1\sigma_2, \sigma_3\sigma_4} = -\frac{1}{\beta} G_{K+Ql_1l_3}^{\sigma_1\sigma_3} G_{Kl_4l_2}^{\sigma_4\sigma_2} \delta_{KK'} \quad \text{et} \quad \left[\chi_{pp}^0(Q) \right]_{Kl_1l_2, K'l_3l_4}^{\sigma_1\sigma_2, \sigma_3\sigma_4} = \frac{1}{2\beta} G_{K+Ql_1l_3}^{\sigma_1\sigma_3} G_{-Kl_2l_4}^{\sigma_2\sigma_4} \delta_{KK'} \quad (2.61)$$

avec $Q \equiv (\mathbf{q}, i\nu_m)$ un quadrivecteurs en fréquences de Matsubara bosoniques et les indices l des orbitales. On dit qu'elles sont non-habillées des interactions à deux corps, car elles représentent la propagation libre de deux quasi-électrons.

En réalité, les interactions électroniques font en sorte qu'une particule qui se propage dans le matériau excite d'autres électrons et ainsi génère d'autres paires d'électrons-trous. Celles-ci interagissent également avec les autres électrons et trous qui de propagent et conséquemment modifient les susceptibilités. Dans chacun des canaux p - h et p - p , ces effets sont capturés par les vertex Γ qui décrivent les amplitudes irréductibles de tous les processus de diffusion à deux corps. Les susceptibilités totales sont données sous la forme

$$\chi_{ph}(Q) = \frac{\chi_{ph}^0(Q)}{\mathbf{1} - \Gamma_{ph}(Q)\chi_{ph}^0(Q)} \quad \text{et} \quad \chi_{pp}(Q) = \frac{\chi_{pp}^0}{\mathbf{1} - \Gamma_{pp}(Q)\chi_{pp}^0(Q)}. \quad (2.62)$$

Ces expressions sont l'analogue à deux corps de l'équation de Dyson 2.43 pour le propagateur à un corps, illustrées à la figure 2.15. Dans le canal p - p , cette équation est connue sous le nom d'équation de Bethe-Salpeter [48].

En addition, les deux canaux du vertex sont connectés par les symétries de croisement [49], qui mènent aux équations parquet dérivées dans l'article A2. Conséquemment, ces relations

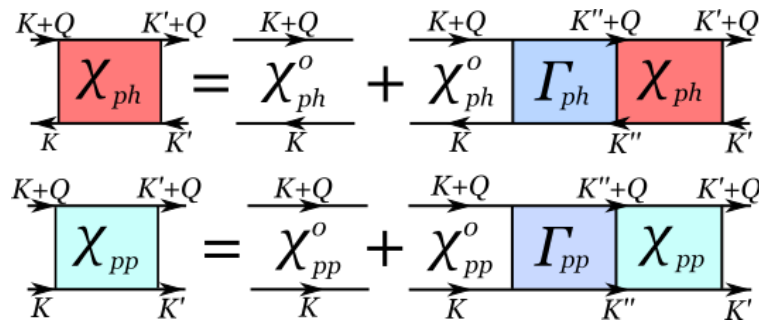


Fig. 2.15. Représentation pictographique des susceptibilités habillées par les interactions à deux corps. On voit bien l'analogie avec l'équation de Dyson en comparant avec la figure 2.12. Image prise et modifiée de l'article A1.

expriment l'interconnectivité des canaux $p-h$ et $p-p$ comme l'aboutissement de l'effet des interactions électroniques et expliquent l'émergence d'une riche variété d'états ordonnés en compétition dans les matériaux corrélés.

Corrections du vertex. — Il y a plusieurs manières d'obtenir ces susceptibilités. L'une d'elles est de directement les calculer comme des fonctions de corrélation à quatre points tel que mentionné à la section 2.2.4. On peut alors calculer χ_{ph} en utilisant par exemple la DMFT [50, 51]. Une autre manière est de calculer les corrections du vertex indépendamment, c'est-à-dire les termes impliquant Γ dans les équations 2.62. Dans les articles A1, A2 et A3 de la présente thèse, nous avons utilisé l'approximation de la phase aléatoire (RPA) dans le canal $p-h$, puis on utilise la susceptibilité χ_{ph} résultante et le vertex associé pour construire le vertex dans le canal $p-p$ et étudier la supraconductivité. Cette méthode a été employée notamment dans les supraconducteurs organiques [52], de cuivre [53, 44, 45] et de fer [54, 55, 56, 46, 57, 58]. Dans cette dernière, on approxime le vertex Γ_{ph} comme une fonction uniforme et locale, c'est-à-dire qu'elle ne dépend ni de l'impulsion, ni de la fréquence. Elle est paramétrée avec des interactions écrantées effectives qui entrent dans le modèle de Hubbard ou KSH du système. Ainsi, on peut comprendre de l'équation 2.62 qu'une instabilité dans le canal $p-h$ se manifeste lorsqu'une valeur propre de l'opérateur $\Gamma_{ph}\chi_{ph}^0(Q)$ atteint l'unité. Comme ces valeurs propres dans l'état normal sont toutes inférieures à l'unité, on étudie la valeur propre la plus grande. On appelle cette valeur propre le facteur de Stoner et il nous indique sur la proximité de notre système d'une transition de phase magnétique ou de charge.

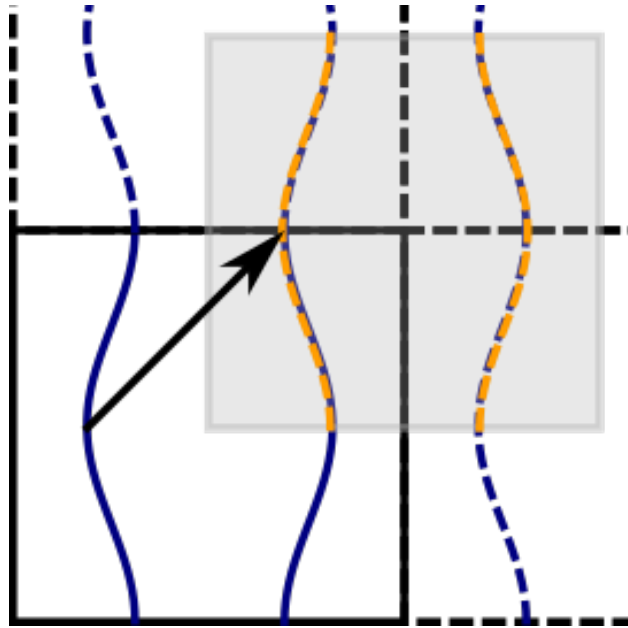


Fig. 2.16. Exemple de vecteur d'emboîtement. La surface de Fermi est définie par une ligne pleine bleue, dans la première zone de Brillouin. Lorsqu'on la décale par un vecteur $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, on observe qu'il y a beaucoup de recouvrement et donc ce vecteur en est un d'emboîtement.

Vecteurs d'emboîtement. — De plus, la simplicité du vertex p - h fait en sorte qu'on peut prédire la position en impulsion associée au facteur de Stoner. Effectivement, la RPA fait en sorte que la structure de la susceptibilité χ_{ph} est extrêmement similaire à celle de la susceptibilité non-habillée χ_{ph}^0 de l'équation 2.61. Cette dernière correspond à la propagation simple de deux particules indépendantes $\mathbf{G}_{K+Q}\mathbf{G}_K$. Les particules disponibles pour se propager sont proches du niveau de Fermi et ont une impulsion donnée par la surface de Fermi. Ainsi, χ_{ph}^0 a des maxima quand la surface de Fermi peut être décalée d'un vecteur \mathbf{q} et avoir beaucoup de recouvrement. On appelle de telles impulsions \mathbf{q} des vecteurs d'emboîtement et un exemple est illustré à la figure 2.16.

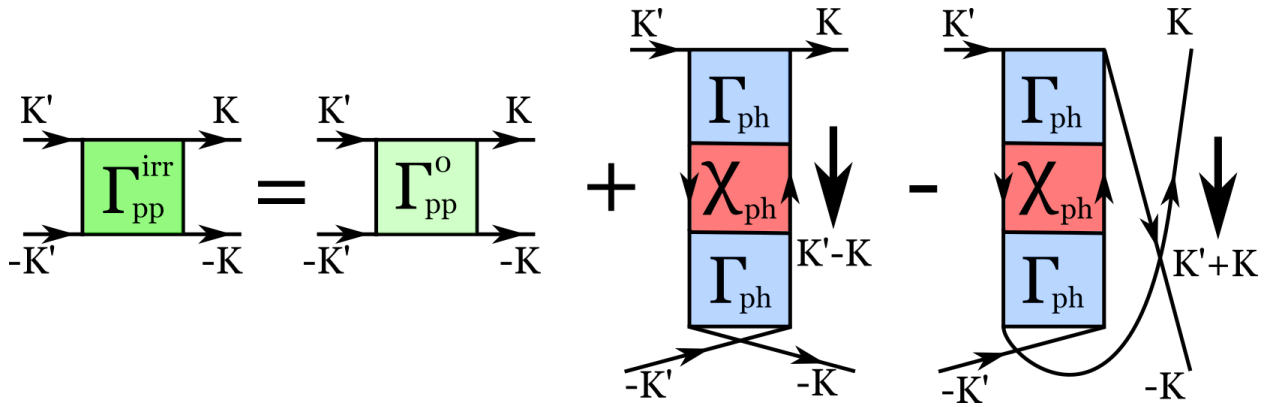


Fig. 2.17. Expression diagrammatique du vertex d'appariement Γ_{pp} selon la théorie des fluctuations de spin et de charge, obtenue par les équations parquet.

Équations parquet. — Tel que mentionné plus haut et dérivé dans la référence [49] et l'article A2, on peut maintenant obtenir le vertex dans le canal p - p en utilisant les équations parquet, illustrées à la figure 2.17. Ces équations nous disent que la polarisation électronique modulée par les fortes interactions électroniques peut générer une interaction effective d'appariement entre les électrons, formant ainsi des paires de Cooper supraconductrices. Comme le mécanisme est l'échange entre les électrons de fluctuations de spin et de charge à travers le milieu, on nomme cette théorie de la supraconductivité par le nom correspondant.

Maintenant, similairement aux états ordonnés émergeant de la divergence de la susceptibilité χ_{ph} lorsque le facteur de Stoner atteint l'unité, les états supraconducteurs émergent lorsqu'une valeur propre λ de l'opérateur $\Gamma_{pp}\chi_{pp}^0$ atteint l'unité. C'est ce qu'on appelle l'équation de Eliashberg, qui est une équation aux valeurs propres non-hermitiennes. Exprimée dans une base spin-orbitale, elle s'écrit

$$\lambda \Delta_{K'l_1l_2}^{\sigma_1\sigma_2}(Q) = - \sum_{K'} \sum_{l_3l_4l_5l_6} \sum_{\sigma_3\sigma_4\sigma_5\sigma_6} [\Gamma_{pp}(Q)]_{K'l_1l_2, K'l_3l_4}^{\sigma_1\sigma_2, \sigma_3\sigma_4} \left[\chi_{pp}^0(Q) \right]_{K'l_3l_4, K'l_5l_6}^{\sigma_3\sigma_4, \sigma_5\sigma_6} \Delta_{K'l_5l_6}^{\sigma_5\sigma_6}, \quad (2.63)$$

et les vecteurs propres Δ sont les paramètres d'ordre supraconducteurs.

2.3. Mises en ordre électroniques et symétries brisées

La troisième loi de la thermodynamique nous dit que l'entropie décroît vers une valeur constante quand la température tend vers zéro. Ainsi, en abaissant la température d'un système, ce dernier doit réduire son entropie. Or, l'entropie est donnée par $S = k_b \ln \Omega$ avec Ω le nombre de micro-états constituant l'état macroscopique du système en équilibre. Une manière de réduire ce nombre de micro-états est de contraindre les degrés de liberté. Prenons par exemple deux particules indépendantes dans une boîte. Les particules ont chacune la possibilité d'être n'importe où dans la boîte, ce qui fait un grand nombre de possibilités. Si les deux particules sont collées ensemble, alors elles sont contraintes à être à côté l'une de l'autre et le nombre de micro-états est grandement réduit. Le gel de degrés de liberté de cette manière correspond à une brisure de symétrie dans le système et caractérise une transition de phase.

Un exemple classique de transition de phase est le passage d'un gaz à un liquide, ou d'un liquide à un solide. Un gaz à l'équilibre est typiquement compris comme un ensemble de petites molécules en suspension qui n'interagissent pas, collisionnent élastiquement et dont la densité moyenne $\rho(\mathbf{r})$ est uniforme dans le volume. Ces molécules peuvent également tourner sur elles-mêmes sans problème. La symétrie de ce système est que justement $\rho(\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_2)$ pour

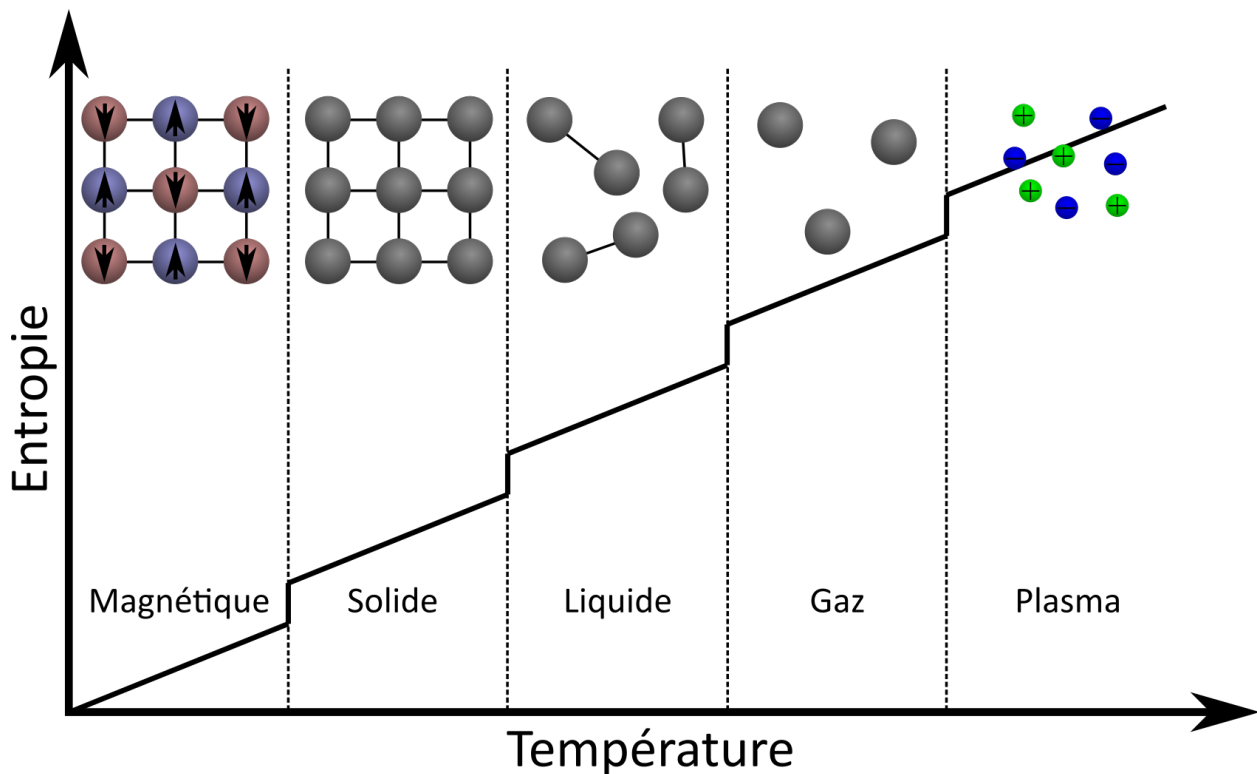


Fig. 2.18. Différentes phases de la matière. Les transitions d'une phase à l'autre permettent la réduction de l'entropie en brisant des symétries. On peut atteindre ces différentes phases en variant la température.

tout couple de positions dans le volume, en plus de l'invariance sous rotation de ces molécules. Également, il n'y a pas d'ordre entre les molécules individuellement car si on connaît la position d'une, on ne sait absolument rien des autres, mis à part que la densité moyenne est uniforme. Lorsqu'on atteint la phase liquide, les molécules commencent à former des liens entre elles, ce qui les contraignent dans l'espace. Elles sont proches les unes des autres et prennent la place qui est disponible. Ainsi, la densité est encore uniforme, mais l'orientation des molécules est contrainte et elles ne peuvent plus tourner comme bon leur semble. Conséquemment, si on connaît l'état d'une petite portion de l'état macroscopique, on peut déduire ce qu'il y a de proche, mais trop loin la prédiction redevient probabilistique. Il y a un ordre à courte portée. Continuons de réduire l'entropie en passant à la phase solide. Dans cette phase, chaque atome est connecté au prochain. Dans les cristaux périodiques, la maille élémentaire est reproduite à chaque translation d'un vecteur du réseau \mathbf{R} . La contrainte sur la densité est maintenant $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r})$, qui s'interprète tel que si on connaît la position d'un atome, on sait qu'il y aura aussi des atomes aux translations de toutes les combinaisons de vecteurs du réseau. On a maintenant affaire à de l'ordre à longue portée. Ces différentes transition sont illustrées à la figure 2.18 et on a également ajouté la phase plasma à plus haute température, pour laquelle même les molécules individuelles sont séparées en atomes ionisés, donnant place à encore plus de micro-états possibles.

On a également ajouté une phase à plus basse température, une phase dite magnétique. Effectivement, bien que la position des noyaux atomiques n'a pas changé, c'est plutôt la composante électronique qui ici a été contrainte. Dans un métal paramagnétique, la densité électronique d'une cellule à l'autre est la même, mais la composition d'électrons de spin \uparrow ou de spin \downarrow est aléatoire. Ces degrés de liberté doivent être gelés si on veut atteindre $S \rightarrow 0$ à $T \rightarrow 0$. Ainsi, à très basse température, on retrouve des états encore bien plus ordonnés que la simple phase solide. À la figure 2.18, nous avons décidé d'illustrer un antiferro-aimant (AFM), ce qui veut dire que les spins alternent entre haut et bas comme selon un damier. Cependant, il y a beaucoup d'autres phases ordonnées possibles pouvant émerger d'un solide paramagnétique.

Comme nous l'avons énoncé, à chaque transition de phase, il y a une brisure de symétries et cette dernière est quantifiée par un paramètre d'ordre. Les symétries non-brisées sont conservées. Connaître le paramètre d'ordre d'une phase est capital car celui-ci caractérise précisément l'état du système. Entre l'état solide et gazeux, le paramètre d'ordre est la densité et l'une des symétries brisées est l'invariance sous translation.

Pour un état magnétique, le paramètre d'ordre est la magnétisation $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, qui est nulle dans un para-aimant. Supposons simplement que la magnétisation est collinéaire selon l'axe-z, alors elle est donnée par $m(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) - \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$, soit la différence entre le nombre d'électrons de spin haut et de spin bas. Dans un ferro-aimant, les spins sont majoritairement dans une direction et le paramètre d'ordre est donné par $\sum_{\mathbf{r}} \langle m(\mathbf{r}) \rangle$. Dans un antiferro-aimant, les spins alternent comme un damier et on a comme paramètre d'ordre $\sum_{\mathbf{r}} (-1)^{\mathbf{r} \cdot \frac{2\pi}{a}(x+y)} \langle m(\mathbf{r}) \rangle$. On a présumé

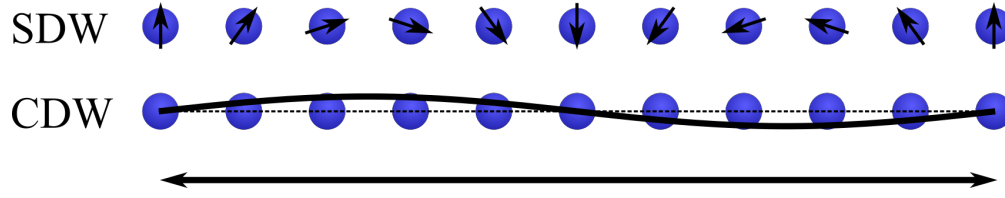


Fig. 2.19. Paramètres d'ordre pour une onde de densité de spins (SDW) et pour une onde de densité de charges (CDW) avec une périodicité de 10 cellules unitaires. Dans la SDW, la direction du spin d'un électron localisé est modulée sur plusieurs cellules unitaires, alors que dans la CDW, c'est plutôt la densité de charge qui l'est.

ici que le réseau cristallin était carré, en deux dimensions et avec un paramètre de maille a . Dans le cas antiferromagnétique, on remarque qu'il faut traverser deux fois la maille élémentaire avant de retrouver la symétrie du système. Le concept se généralise dépendamment de combien de cellules unitaires il faut traverser et dans quelle direction, caractérisé par le vecteur \mathbf{q} . Cette généralisation s'appelle une onde de densité de spin (SDW) et a pour paramètre d'ordre $\sum_{\mathbf{r}} e^{\frac{2\pi i}{a} \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} \langle m(\mathbf{r}) \rangle$. La SDW est illustrée à la figure 2.19 pour une chaîne unidimensionnelle avec une périodicité de 10 cellules unitaires.

Similaire à la magnétisation, ce peut être la densité de charge $\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\uparrow}(\mathbf{r}) + \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})$ qui soit modulée le long d'une certaine longueur de cellules unitaires caractérisée par le vecteur \mathbf{q} . Dans ce cas, le paramètre d'ordre est $\sum_{\mathbf{r}} e^{\frac{2\pi i}{a} \mathbf{r} \cdot \mathbf{q}} \langle n(\mathbf{r}) \rangle$ et on appelle cette phase une onde de densité de charges, également illustrée à la figure 2.19.

Les paramètres d'ordre que nous avons jusqu'à maintenant énoncés représentent des cas précis et simples de matériaux ordonnés. Nous aurions pu inclure la non-localité, le couplage spin-orbite, la représentation multi-orbitales ou bien la dépendance en fréquence, mais nous ne voulions que donner des exemples simples de phases ordonnées. La raison est que, bien que ces phases de la matière soient fascinantes, elles ne sont pas celles qui nous intéressent dans cette thèse. Nous sommes plutôt intéressés aux phases supraconductrices. Dans une base multi-orbitales, le paramètre d'ordre supraconducteur est la fonction de gap $\Delta(\mathbf{1}, \mathbf{2})$, qui se transforme comme la fonction de Gorkov

$$F(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = \langle T_{\tau} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{1}) \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{2}) \rangle \quad (2.64)$$

où $\mathbf{i} \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i, l_i, \tau_i)$ est un super-indice comprenant tous les nombres quantiques d'un électron et, dans le cas de la présente thèse, on va jusqu'à considérer la position, le spin, l'orbitale ainsi que le temps imaginaire, respectivement. Nous décrirons plus en détails ce paramètre d'ordre généralisé dans la section 3.3 et la dérivation ainsi qu'une grande quantité de détails sont donnés dans l'article A2. On remarque toutefois déjà avec cette forme de paramètre d'ordre qu'une symétrie brisée est le nombre de particules. Effectivement, l'expression 2.64 implique que la création de deux électrons sur l'état fondamental recouvre avec l'état fondamental. Nous verrons quel genre de fonction d'onde respecte cette propriété à la section 3.2. Cette brisure de la

symétrie du nombre de particules est caractéristique aux supraconducteurs et implique également que la transformation de gauge globale $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{i}) \rightarrow e^{i\phi}\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{i})$ associée à la symétrie $U(1)$ en électromagnétisme soit brisée [59].

Références bibliographiques

- [1] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M. A. L. Marques, A. Martin, C. Martins, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, M. M. Schmitt, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, G. Zérah, and J. W. Zwanziger, “The Abinit project: Impact, environment and recent developments,” *Computer Physics Communications*, vol. 248, p. 107042, Mar. 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519303741>
- [2] The ABINIT package, “Page:ABINIT — Tutorial Base Tutorials Base3,” 2020, [Online; accessed 15-August-2021]. [Online]. Available: <https://docs.abinit.org/tutorial/base3/>
- [3] Wikimedia Commons, “File:Band filling diagram.svg — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 26-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Band_filling_diagram.svg&oldid=510591551
- [4] K. Burke, “Perspective on density functional theory,” vol. 136, no. 15, p. 150901, publisher: American Institute of Physics. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4704546>
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [6] W. Kohn, A. D. Becke, and R. G. Parr, “Density functional theory of electronic structure,” vol. 100, no. 31, pp. 12974–12980, publisher: American Chemical Society. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [7] K. Capelle, “A bird’s-eye view of density-functional theory,” version: 5. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>
- [8] R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [9] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics*. John Wiley & Sons, google-Books-ID: ijloadAt4BQC.
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [11] Wikimedia Commons, “File:Atomic-orbital-clouds_spdf_m0.png — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 13-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Atomic-orbital-clouds_spdf_m0.png&oldid=416940322
- [12] S. Raghu, S. B. Chung, and S. Lederer, “Theory of ‘hidden’ quasi-1D superconductivity in Sr₂RuO₄,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 449, no. 1, p. 012031, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/449/i=1/a=012031>
- [13] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, and A. I. Lichtenstein, “Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 20, p. 205112, May 2008. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.205112>

- [14] Wikimedia Commons, “File:lorentz boost electric charge.svg — wikimedia commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 13-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Lorentz_boost_electric_charge.svg&oldid=473669323
- [15] K. Held, “Electronic structure calculations using dynamical mean field theory,” *Advances in Physics*, vol. 56, no. 6, pp. 829–926, Nov. 2007. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00018730701619647>
- [16] E. H. Lieb and F. Y. Wu, “Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-Range, One-Band Model in One Dimension,” *Physical Review Letters*, vol. 20, no. 25, p. 1445–1448, Jun 1968.
- [17] A. Georges and G. Kotliar, “Hubbard model in infinite dimensions,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 12, pp. 6479–6483, Mar. 1992. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.6479>
- [18] Rice University, “Page:chemistry — 6.4 electronic structure of atoms (electron configurations),” 2020, [Online; accessed 14-August-2021]. [Online]. Available: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/6-4-electronic-structure-of-atoms-electron-configurations/>
- [19] S. Yamada, T. Imamura, and M. Machida, “High performance LOBPCG method for solving multiple eigenvalues of hubbard model: Efficiency of communication avoiding neumann expansion preconditioner,” in *Supercomputing Frontiers*, ser. Lecture Notes in Computer Science, R. Yokota and W. Wu, Eds. Springer International Publishing, pp. 243–256.
- [20] N. Kowalski, S. S. Dash, D. Sénéchal, and A.-M. S. Tremblay, “Oxygen hole content, charge-transfer gap, covalency, and cuprate superconductivity,” *arXiv:2104.07087 [cond-mat]*, Apr 2021, arXiv: 2104.07087. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2104.07087>
- [21] F. Hund, “Zur deutung verwickelter spektren, insbesondere der elemente scandium bis nickel,” vol. 33, no. 1, pp. 345–371. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1007/BF01328319>
- [22] A. Georges, L. d. Medici, and J. Mravlje, “Strong Correlations from Hund’s Coupling,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 4, no. 1, pp. 137–178, Apr. 2013, publisher: Annual Reviews. [Online]. Available: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>
- [23] C. F. Hirjibehedin, “The makings of a hund’s metal,” vol. 10, no. 11, pp. 914–915, bandiera_abtest: a Cg_type: Nature Research Journals Number: 11 Primary_atype: News & Views Publisher: Nature Publishing Group Subject_term: Magnetic properties and materials;Scanning probe microscopy Subject_term_id: magnetic-properties-and-materials;scanning-probe-microscopy. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/nnano.2015.225>
- [24] L. d. Medici, “Hund’s metals, explained.” [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1707.03282>
- [25] T.-H. Lee, A. Chubukov, H. Miao, and G. Kotliar, “Pairing mechanism in hund’s metal superconductors and the universality of the superconducting gap to critical temperature ratio,” vol. 121, no. 18, p. 187003, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.187003>
- [26] Y. Wang, C.-J. Kang, H. Miao, and G. Kotliar, “Hund’s metal physics: From SrNiO₂ to LaNiO₂,” vol. 102, no. 16, p. 161118, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.161118>
- [27] A.-M. Tremblay, “Quantum materials theory, from perturbation theory to dynamical meanfield theory (lecture notes),” 2019.
- [28] P. Coleman, “Introduction to Many-Body Physics,” Nov. 2015. [Online]. Available: [/core/books/introduction-to-manybody-physics/B7598FC1FCEE0285F5EC767E835854C8](#)
- [29] D. Bergeron and A.-M. S. Tremblay, “Algorithms for optimized maximum entropy and diagnostic tools for analytic continuation,” *Physical Review E*, vol. 94, no. 2, p. 023303, Aug. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.94.023303>

- [30] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 13–125, Jan. 1996. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.68.13>
- [31] E. Pavarini, E. Koch, D. Vollhardt, and A. Lichtenstein, *DMFT at 25: Infinite Dimensions: Lecture Notes of the Autumn School on Correlated Electrons 2014*. Forschungszentrum Jülich, 2014, google-Books-ID: 9m2ABAAAQBAJ.
- [32] Wikipédia, “Théorie du champ moyen dynamique — wikipédia, l’encyclopédie libre,” 2021, [En ligne; Page disponible le 26-mai-2021]. [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Th%C3%A9orie_du_champ_moyen_dynamique&oldid=183270937
- [33] P. W. Anderson, “Localized Magnetic States in Metals,” *Physical Review*, vol. 124, no. 1, p. 41–53, Oct 1961.
- [34] M. Caffarel and W. Krauth, “Exact diagonalization approach to correlated fermions in infinite dimensions: Mott transition and superconductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 10, p. 1545–1548, Mar 1994.
- [35] H. Kajueter and G. Kotliar, “New Iterative Perturbation Scheme for Lattice Models with Arbitrary Filling,” *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 1, p. 131–134, Jul 1996.
- [36] J. E. Hirsch and R. M. Fye, “Monte Carlo Method for Magnetic Impurities in Metals,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 23, p. 2521–2524, Jun 1986.
- [37] E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, and P. Werner, “Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 2, p. 349–404, May 2011.
- [38] R. Bulla, T. A. Costi, and T. Pruschke, “Numerical renormalization group method for quantum impurity systems,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, no. 2, p. 395–450, Apr 2008.
- [39] T. Maier, M. Jarrell, T. Pruschke, and M. H. Hettler, “Quantum cluster theories,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 77, no. 3, p. 1027–1080, Oct 2005.
- [40] F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, and O. K. Andersen, “Dynamical mean-field theory using Wannier functions: A flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 12, p. 125120, Sep. 2006. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.125120>
- [41] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, “Density-functional theory and NiO photoemission spectra,” *Physical Review B*, vol. 48, no. 23, p. 16929–16934, Dec 1993.
- [42] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I,” *Physical Review B*, vol. 44, no. 3, p. 943–954, Jul 1991.
- [43] M. T. Czyżyk and G. A. Sawatzky, “Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of La_2CuO_4 and LaCuO_3 ,” *Physical Review B*, vol. 49, no. 20, p. 14211–14228, May 1994.
- [44] G. Esirgen and N. E. Bickers, “Fluctuation exchange analysis of superconductivity in the standard three-band CuO_2 model,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5376–5393, Mar. 1998. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5376>
- [45] N. E. Bickers, “Self-consistent many-body theory for condensed matter systems,” in *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons*, ser. CRM Series in Mathematical Physics, D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, Eds. Springer, pp. 237–296. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/0-387-21717-7_6
- [46] R. Nourafkan, “Nodal versus nodeless superconductivity in isoelectronic LiFeP and LiFeAs ,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 24, p. 241116, Jun. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.241116>
- [47] R. Nourafkan, M. Côté, and A.-M. S. Tremblay, “Charge fluctuations in lightly hole-doped cuprates: Effect of vertex corrections,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 3, p. 035161, Jan. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.035161>

- [48] E. E. Salpeter and H. A. Bethe, “A Relativistic Equation for Bound-State Problems,” *Physical Review*, vol. 84, no. 6, p. 1232–1242, Dec 1951.
- [49] N. E. Bickers, “Self-consistent many-body theory for condensed matter systems,” in *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons*, ser. CRM Series in Mathematical Physics, D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, Eds. Springer, pp. 237–296. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/0-387-21717-7_6
- [50] H. U. R. Strand, M. Zingl, N. Wentzell, O. Parcollet, and A. Georges, “Magnetic response of Sr_2RuO_4 : quasi-local spin fluctuations due to Hund’s coupling,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 12, p. 125120, Sep. 2019, arXiv: 1904.07324. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1904.07324>
- [51] S. Käser, H. U. R. Strand, N. Wentzell, A. Georges, O. Parcollet, and P. Hansmann, “Inter-orbital singlet pairing in Sr_2RuO_4 : a Hund’s superconductor,” *arXiv:2105.08448 [cond-mat]*, May 2021, arXiv: 2105.08448. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2105.08448>
- [52] M. Béal-Monod, C. Bourbonnais, and V. Emery, “Possible superconductivity in nearly antiferromagnetic itinerant fermion systems,” *Physical Review B*, vol. 34, no. 11, p. 7716, 1986.
- [53] D. J. Scalapino, E. Loh, and J. E. Hirsch, “ d -wave pairing near a spin-density-wave instability,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 8190–8192, Dec 1986. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.8190>
- [54] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, “Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides,” *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 2, p. 025016, 2009. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=2/a=025016>
- [55] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, “Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 22, p. 224511, Jun. 2009. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.224511>
- [56] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno, “Two types of s -wave pairing due to magnetic and orbital fluctuations in the two-dimensional 16-band $d-p$ model for iron-based superconductors,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 5, p. 054518, Feb. 2010. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.054518>
- [57] R. Nourafkan, G. Kotliar, and A.-M. S. Tremblay, “Correlation-Enhanced Odd-Parity Interorbital Singlet Pairing in the Iron-Pnictide Superconductor LiFeAs ,” *Physical Review Letters*, vol. 117, no. 13, p. 137001, Sep. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.137001>
- [58] J. Bekaert, A. Aperis, B. Partoens, P. M. Oppeneer, and M. V. Milošević, “Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB_4 ,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 1, p. 014503, Jan. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.014503>
- [59] N. R. Poniatowski, “Superconductivity, broken gauge symmetry, and the higgs mechanism,” *American Journal of Physics*, vol. 87, no. 6, p. 436–443, Jun 2019.

Chapitre 3

Supraconductivité

Un supraconducteur permet notamment de conduire l'électricité sans résistance, de produire d'immense champ magnétique, d'en détecter des infinitésimaux et d'en expulser pour léviter, en plus d'accueillir des qubits informatiques. La supraconductivité est un domaine extrêmement dynamique de la physique moderne, et ce depuis longtemps. À la section 3.1, nous faisons un survol historique s'arrêtant à la découverte du SRO.

Comme nous l'avons discuté à la section 2.3, la supraconductivité est une phase de la matière dans laquelle les degrés électroniques s'ordonnent ensemble. Les électrons étant des fermions, leur nature anti-symétrique sous échange fait qu'ils ne peuvent pas tous occuper le niveau de plus basse énergie. Lorsque l'interaction le permet, l'énergie pour former une paire est moindre que celle d'être libre. Les électrons peuvent alors collectivement occuper un état bosonique et ainsi réduire l'énergie totale du système. Tel que mentionné à la section 2.2.6, une transition entre un état normal et une phase supraconductrice est caractérisée par la divergence de la susceptibilité p - p χ_{pp} . Si on traite l'interaction menant à l'émergence de la transition au niveau du vertex d'appariement Γ_{pp} , la divergence survient lorsque la plus grande valeur propre de l'opérateur $\Gamma_{pp}\chi_{pp}^0$ atteint l'unité. Reformulé mathématiquement, on cherche à résoudre l'équation aux valeurs propres

$$\lambda \Delta_{K l_1 l_2}^{\sigma_1 \sigma_2}(Q) = - \sum_{K'} \sum_{l_3 l_4 l_5 l_6} \sum_{\sigma_3 \sigma_4 \sigma_5 \sigma_6} [\Gamma_{pp}(Q)]_{K l_1 l_2, K' l_3 l_4}^{\sigma_1 \sigma_2, \sigma_3 \sigma_4} \left[\chi_{pp}^0(Q) \right]_{K' l_3 l_4, K' l_5 l_6}^{\sigma_3 \sigma_4, \sigma_5 \sigma_6} \Delta_{K' l_5 l_6}^{\sigma_5 \sigma_6}, \quad (3.1)$$

avec les vecteurs propres et valeurs propres associées Δ et λ , K, K' (Q) des quadrivecteurs fermioniques (bosonique), l_i des indices orbitales et σ_i des indices de spin. Le vecteur propre dominant Δ est le paramètre d'ordre supraconducteur et caractérise complètement la nouvelle phase. Il peut être interprété comme la fonction d'onde des paires d'électrons, qu'on appelle des paires de Cooper. Comme le vertex Γ_{pp} décrit les interactions irréductibles à deux corps et χ_{pp}^0 la propagation libre de deux corps, cette expression s'interprète comme suit: si une paire Δ propage librement via χ_{pp}^0 , interagit d'une manière quelconque, puis en ressort avec une amplitude $\lambda > 1$, alors il y a un effet d'avalanche qui se produit et mène à la divergence. Si $\lambda < 1$,

cette fluctuation de paire tend à se dissiper complètement. Dans un matériau qui respecte la symétrie d'inversion, l'état de moindre énergie possède typiquement des paires qui ont un centre de masse fixe, soit $Q = 0$.

Alors que la modélisation de la susceptibilité χ_{pp}^0 ne demande qu'une structure de bandes qui peut être obtenue en utilisant la DFT décrite à la section 2.1.1 ou bien la DFT+DMFT décrite à la section 2.2.5, la modélisation du vertex Γ_{pp} est extrêmement difficile et demande que l'on suppose un mécanisme d'appariement. Dans les matériaux conventionnels, ce mécanisme est l'interaction entre les électrons et les phonons, les vibrations du système. Il repose sur la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) discutée à la section 3.2. Dans les matériaux non-conventionnels, plusieurs mécanismes peuvent être étudiés. À la section 3.3, nous introduisons la théorie des fluctuations de spin et de charge comme médiateurs de supraconductivité et expliquons comment ce mécanisme peut mener à des paramètres d'ordre bien plus compliqués que ceux des matériaux conventionnels. À la section 3.4, nous résumons les connaissances collectives actuellement partagées sur le SRO, commençant par la caractérisation de son état normal, suivi des évidences expérimentales de son état supraconducteur et concluant sur les théories possibles modernes.

3.1. Survol historique

Les phases de mise en ordre électronique se manifestent habituellement à basse température. Au début du vingtième siècle, Kamerlingh Onnes a obtenu la médaille Franklin pour avoir réalisé la liquéfaction de l'hélium [1], un avancée spectaculaire dans le domaine de la cryogénie. Comme application de cette réussite, il était intéressé par le comportement de la résistance électrique des métaux à de très basses températures. En 1911, il a découvert que la résistivité du mercure ne se comportait pas comme il s'y attendait. En fait, il avait plusieurs hypothèses mais a été complètement sous le choc lorsqu'il a réalisé qu'elle devenait en fait totalement nulle, à température finie [2]. Il devait bien se douter qu'il venait de tomber sur une mine d'or et a nommé ce phénomène la supraconductivité. Une expérience plus récente a notamment confirmé qu'un courant généré dans un anneau supraconducteur avait un temps de vie borné inférieurement à 10^5 années et ainsi une résistance électrique essentiellement nulle [3].

Un peu plus tard en 1933, une autre propriété caractéristique de cet état a été révélée lorsque Meissner a confirmé qu'un champ magnétique se voyait entièrement expulsé du volume du supraconducteur par la création de courants de surface [4]. Conséquemment, un état supraconducteur est limité par la présence d'un champ magnétique et disparaît lorsque celui-ci dépasse la valeur critique H_C . Cette nouvelle observation confirmait alors qu'on avait affaire à un état de la matière différent d'un conducteur idéal. À cette époque, on savait également que plusieurs des éléments du tableau périodique deviennent supraconducteurs à température suffisamment basse, mais les théories restaient insatisfaisantes pour expliquer le phénomène.

Du milieu des années trente jusqu'au début des années cinquante, quelques théories ont vu le jour et ont permis d'améliorer quantitativement la compréhension du phénomène. Notamment, deux théories phénoménologiques: celle des frères London en 1935 qui décrit mathématiquement les équations électromagnétiques dans le volume d'un supraconducteur [5] et celle macroscopique de Ginzburg-Landau en 1950 [6] qui décrit parfaitement le phénomène proche de la transition de phase et permet de dériver un grand nombre d'observables. Cette dernière, bien que régulièrement employée aujourd'hui encore, avait alors reçu peu d'attention dans l'ouest à cause de son incapacité à décrire les phénomènes microscopiques.

Il fallut attendre 1957 avant qu'une explication satisfaisante du mécanisme microscopique ne soit publiée: la théorie de BCS [7]. Cette dernière permettait d'affirmer que la supraconductivité jusqu'alors observée résultait d'une interaction effective attractive entre des paires d'électrons, qui a été associée à l'interaction entre les électrons et les vibrations du réseau. Chaque paire formant alors un boson composite, toutes peuvent ensuite condenser et former un état macroscopique cohérent qui évolue sans dissipation. Cette théorie, supportée expérimentalement par l'effet isotopique [8], est également arrivée avec son lot de quantités calculables, notamment la température critique [7, 9].

On savait alors quoi chercher: augmenter la quantité d'électrons disponibles ainsi que leur interaction avec le réseau. Malheureusement, plusieurs bons arguments théoriques ont prouvé dans les années 70 que les températures critiques maximales obtenues à l'aide de ce mécanisme à pression ambiante ne pourraient dépasser les 40 Kelvins [10]. Effectivement, la plus haute température critique observée jusqu'en 1986 avait été découverte dans le Nb_3Ge à environ 23 K [11]. Plusieurs croyaient alors avoir été témoins de la fin de cette épopée et qu'il n'existerait jamais de supraconducteur à température ambiante. Ils ne savaient toutefois pas que d'autres classes de supraconducteurs verraient éventuellement le jour et qu'on appellerait la première classe de matériaux les *supraconducteurs conventionnels*. Nous reviendrons sur ces matériaux à la section 3.2 et nous montrerons que le paramètre d'ordre de cette classe de matériaux est essentiellement isotrope.

Pendant que certains essayaient d'obtenir de meilleures températures critiques, d'autres se sont demandés si le ^3He pouvait aussi avoir un état de type "supraconducteur". Effectivement, il était alors compris que le ^4He , avec un nombre pair de fermions, correspond à un boson composite qui peut former un condensat de Bose-Einstein. Le ^3He ne jouit pas de cette propriété et donc s'il condense, il doit y avoir un appariement des noyaux fermioniques en bosons. Berk et Schrieffer proposèrent alors un mécanisme d'appariement reposant sur les interactions électroniques, notamment les fluctuations ferromagnétiques [12]. En 1972, l'hélium superfluide a été découvert à une température critique de 3 mKelvin [13] et son paramètre d'ordre ne semblait pas isotrope, mais plutôt caractérisé par les harmoniques sphériques de moment angulaire $l = 1$. Cette particularité ne cadrant pas avec la théorie de BCS, on a alors catégorisé l'appariement des électrons comme étant non-conventionnel, avec une symétrie dite de type p [14].

Dans les mêmes années, Matthias travaillait sur des matériaux intermétalliques à base d'uranium. Bien que le fort magnétisme atomique était cru délétère à la supraconductivité, il a observé plusieurs transitions supraconductrices [15]. Il était toutefois difficile de confirmer de telles transitions et il a fallu que Steglich confirme qu'un autre matériau similaire, le CeCu_2Si_2 , devenait effectivement supraconducteur avant qu'on confirme qu'une nouvelle classe avait été découverte: les fermions lourds [16]. On les appelle ainsi parce que certains des éléments excessivement magnétiques qui les composent ont des électrons de valence intensément localisés spatialement, ce qui cause de fortes répulsions électroniques et ainsi de la corrélation tel qu'expliqué à la section 2.2. Un des effets des fortes interactions électroniques est d'amplifier la masse effective des électrons corrélés et dans les fermions lourds, celle-ci peut atteindre des fractions considérables de la masse d'un proton.

Bien qu'une nouvelle classe de matériaux supraconducteurs était alors découverte, leurs températures critiques très basses de l'ordre du Kelvin n'étaient pas particulièrement attrayantes, si bien que plusieurs chercheurs considéraient la recherche d'un supraconducteur à température ambiante comme vaine et conseillaient de changer de domaine de la physique. Cependant, en 1986 à la surprise générale, Bednorz et Müller ont fait l'annonce d'une céramique à base de lanthane, baryum, cuivre et oxygène ayant une température critique d'environ 35 K [17]. Cette découverte a initialement généré une vague de scepticisme puisque Bednorz et Müller n'observaient alors pas l'effet Meissner, en plus du fait qu'il était fréquent à cette époque d'annoncer l'observation de supraconductivité avant de se rétracter. Néanmoins, dans ce cas-ci, le diamagnétisme a éventuellement été confirmé et s'en est suivi d'une effervescence communément appelée le Woodstock de la physique [18], avec des masses de chercheurs émoustillés qui se sont empressés de retourner à leurs laboratoires afin de répliquer l'expérience. Il ne fallut alors que six mois au groupe de Paul Chu pour annoncer une température critique d'environ 93 K dans un composé d'yttrium, de baryum, de cuivre et d'oxygène [19]. Le domaine était totalement relancé, méritant le prix Nobel de 1987 à Bednorz et Müller. Effectivement, il était dorénavant possible d'observer un état supraconducteur à des températures supérieures à celle de l'azote liquide, soit 77 K. On croyait donc que la révolution technologique tant convoitée était à portée de main. Les résultats ont alors rapidement cascadié et une T_C d'environ 164 K sous une pression de 45 GPa a été observée en seulement quelques années [20].

Cette nouvelle classe de matériaux supraconducteurs nommée les cuprates à cause de la présence commune de plans de CuO_2 a évidemment généré beaucoup de discussions et débats. En raison de la difficulté à faire de bons échantillons, les propriétés étaient difficiles à confirmer et plusieurs croyaient que le paramètre d'ordre était isotrope, comme dans les matériaux conventionnels. Une série d'expériences ingénieuses a cependant déplacé la discussion entourant la symétrie la plus probable vers une de type d ayant un moment cinétique $l = 2$, avec par exemple, l'expérience d'interférence des phases d'une jonction de Josephson en coin [21].

Ces matériaux ont aussi donné du fil à retordre aux théoriciens: trouver le mécanisme microscopique d'appariement. La forme de type d impliquait que le mécanisme n'était pas celui de BCS, et comme les cuprates manifestent tous de l'antiferromagnétisme dans leurs diagramme de phase à proximité de l'état supraconducteur, le mécanisme favorisé impliquait naturellement des fluctuations de spin, discutées aux sections 2.2.6 et 3.3.

Environ dix ans après la découverte des cuprates, des scientifiques ont voulu chercher d'autres matériaux en remplaçant le cuivre par des atomes similaires. C'est à ce moment-là qu'on a réalisé que le Sr_2RuO_4 (SRO), un matériau extrêmement pur utilisé comme substrat dans la croissance de LaCuO_2 et d'autres cuprates était lui aussi supraconducteur, à une température critique de 1.5 K [24]. Étant donné sa pureté, on croyait que les expériences ayant confirmé le caractère de type d des cuprates permettraient aisément de le caractériser lui aussi. Or encore de nos jours, la symétrie de son paramètre d'ordre ne fait pas consensus [25]. Durant plusieurs années, l'hypothèse dominante stipulait qu'il était un état de type p chiral impliquant

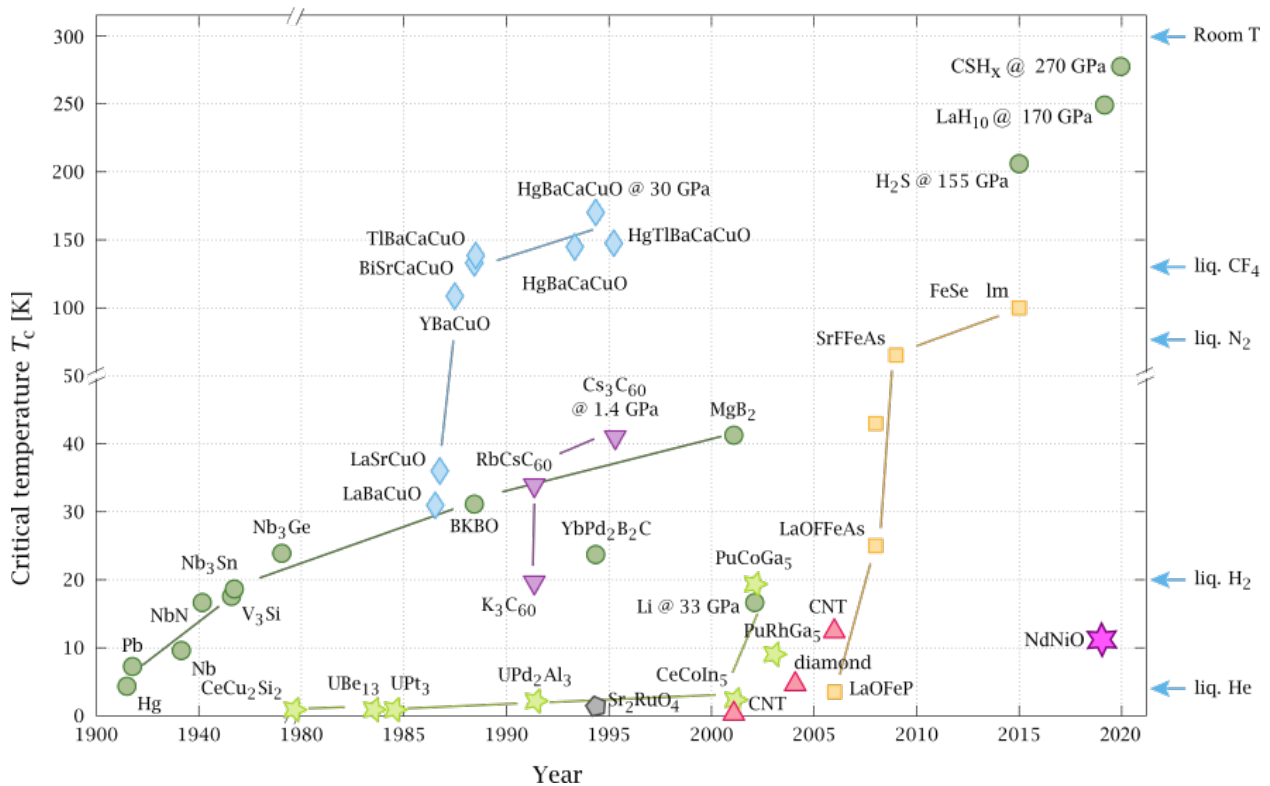


Fig. 3.1. Évolution des températures critiques selon l'année de découverte. Les différents symboles classifient les types de supraconductivité. Respectivement, les points verts, les étoiles limes, les losanges bleus, les triangles inversés mauves, les triangles rouges, ainsi que carrés jaunes correspondent aux supraconducteurs dits conventionnels, à base de fermions lourds, de cuivre, de fullerène de Buckminster (C_{60}), de nanotubes de carbone, ainsi qu'à base de fer. Le pentagone gris est le ruthénate de strontium et l'étoile à six points rose est la nouvelle classe à base de nickel. Image modifiée à partir de celle de la référence [22], puis mise disponible à la référence [23] sous la licence CC BY-SA 4.0.

la présence de courants de surface topologiques potentiellement utiles comme qubits pour les ordinateurs quantiques [26]. Des expériences récentes ont cependant infirmé cette possibilité et la symétrie de son paramètre d'ordre est redevenue un sujet extrêmement dynamique dans la communauté scientifique, avec beaucoup de théories possibles. C'est pour cette raison que c'est ce matériau en particulier qui nous intéresse dans cette thèse.

Ce survol est illustré par la figure 3.1, qui montre l'évolution des températures critiques des différentes classes de supraconducteurs en fonction des années de découverte. Il est à noter que beaucoup s'est passé depuis la découverte de la supraconductivité du SRO, notamment l'apparition d'une nouvelle classe de matériaux à base de fer, à base de nickel et de nouveaux matériaux conventionnels ayant de très hautes températures critiques à des pressions gigantesques. Nous aborderons ces classes au chapitre 4.

3.2. Mécanisme conventionnel

La grande puissance de la théorie BCS, telle que mentionnée à la section précédente, a été de prédire une grande gamme d'observables et ainsi être confirmée dans plusieurs matériaux. En fait, son mécanisme d'appariement est si général qu'il est fort probable d'observer un état supraconducteur si on refroidit suffisamment un cristal. La figure 3.2 illustre ce propos avec le concept du tableau périodique de la supraconductivité dans les cristaux monoatomiques.

Un autre succès de la théorie BCS est d'avoir identifié un mécanisme microscopique donnant naissance à la supraconductivité conventionnelle et d'avoir formulé une expression pour la fonction d'onde macroscopique qui fait explicitement intervenir la formation des paires de Cooper, qui se superposent entre elles de manière cohérente pour former l'état fondamental. L'énergie économisée grâce à cette condensation permet d'abaisser l'énergie du système. Dans cette section, nous expliquons d'abord comment l'interaction entre les électrons et les vibrations du réseau génère une interaction effective attractive entre les électrons qui mène à une instabilité de Cooper. Nous reverrons ensuite la théorie de BCS plus en détail.

Attraction effective. — Comme précurseur à la théorie BCS en 1950, l'effet isotopique a en quelque sorte orienté l'intuition vers la solution. Cet effet démontre qu'en utilisant des isotopes dans les matériaux supraconducteurs monoatomiques, on peut modifier de manière notable leur température critique comme $T_C \propto M^{-1/2}$ avec M la masse de l'atome [28, 29]. Or, le changement d'isotope n'a que très peu d'effet sur les électrons du système, qui eux ressentent la même charge électrique. Le seul effet considérable apparaît au niveau des vibrations du réseau qu'on peut quantifier en phonons. Effectivement, l'énergie des phonons dépend de la tension entre deux atomes, qui s'exprime comme un problème de ressort quasi-harmonique. Dans les matériaux monoatomiques, cette énergie varie justement en $M^{-1/2}$.

Cette observation a rapidement incité Fröhlich à suggérer que le couplage électron-phonon pouvait agir comme une interaction effective attractive entre les électrons [30]. Comme les

Periodic table of superconductivity

H																	He
Li 0.0004	Be 0.026	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px; background-color: #ffff00; margin-right: 5px;"></div> <div> <p>T_c (K) Ambient pressure superconductor</p> </div> </div>										B 11	C	N	O 0.6	F	Ne
Na	Mg	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 15px; height: 15px; background-color: #00b0f0; margin-right: 5px;"></div> <div> <p>T_c (K) High pressure superconductor</p> </div> </div>										Al 1.18	Si 8.2	P 13	S 17.3	Cl	Ar
K	Ca 29	Sc 19.6	Ti 0.5	V 5.4	Cr	Mn	Fe 2.1	Co	Ni	Cu	Zn 0.87	Ga 1.1	Ge 5.35	As 2.4	Se 8	Br 1.4	Kr
Rb	Sr 7	Y 19.5	Zr 0.85	Nb 9.25	Mo 0.92	Tc 8.2	Ru 0.5	Rh 0.0003	Pd	Ag	Cd 0.5	In 3.4	Sn 3.7	Sb 3.9	Te 7.5	I 1.2	Xe
Cs 1.3	Ba 5		Hf 0.38	Ta 4.5	W 0.01	Re 1.7	Os 0.7	Ir 0.1	Pt	Au	Hg 4.15	Tl 2.4	Pb 7.2	Bi 8.5	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Lanthanides		La 6	Ce 1.7	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu 2.7	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 0.1	
Actinides		Ac	Th 1.4	Pa 1.4	U 1.3	Np	Pu	Am 1.0	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Fig. 3.2. Abondance de la supraconductivité conventionnelle. Pour chaque élément du tableau périodique, il est possible de former un cristal monoatomique. Souvent, on y observe de la supraconductivité à suffisamment basse température. Parfois cependant, il faut recourir à de très hautes pressions. En jaune, les éléments qui deviennent supraconducteur à pression ambiante et en turquoise, sous de grandes pressions. Image obtenue de la référence [27] sous la licence CC BY 4.0.

supraconducteurs conventionnels émergent d'un état normal métallique de type liquide de Fermi, cette affirmation peut sembler suspecte. Effectivement, ces métaux possèdent des électrons de conduction délocalisés qui agissent de manière quasi-libre. Conséquemment, l'interaction coulombienne devrait tout simplement éloigner les électrons plutôt que de les garder dans un état lié. L'idée de Fröhlich est que l'interaction entre un électron et le réseau, puis de ce réseau avec un autre électron puisse elle être attractive. La figure 3.3 illustre ce phénomène. Un premier électron se déplace librement dans le métal, à la vitesse de Fermi qui correspond aux premiers électrons de conduction. Se faisant, il attire les ions chargés. De par leur masse bien

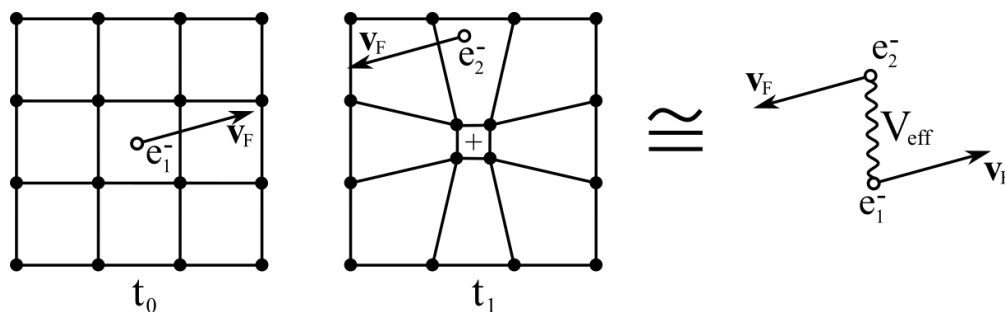


Fig. 3.3. Attraction effective entre deux électrons due à l'échange d'un phonon.

plus élevée, les atomes sont beaucoup plus lents et lorsqu'ils atteignent la position où ils sont les plus proches, le premier électron est déjà bien loin. Un deuxième électron qui passerait par là ressentirait alors de l'attraction avec l'endroit où se trouvait jadis l'électron. Cette interaction effective attractive est dite *retardée*.

Instabilité de Cooper. — Après cette observation qu'une interaction effective attractive peut émerger du couplage électron-phonon, il ne manquait plus que de donner explicitement la fonction d'onde et le paramètre d'ordre de la phase supraconductrice. Cooper a présenté l'idée initiale, en montrant qu'une mer de Fermi non-interagissante était instable sous l'addition d'une paire d'électrons munis d'une interaction attractive [32]. Il a commencé avec un métal de Fermi dans lequel les électrons remplissent la mer de Fermi de manière essentiellement sphérique, tel qu'illustré par les surfaces de Fermi avec seulement une bande à la figure 3.4. Donc les électrons libres ont une vitesse proche de celle de Fermi v_F , avec l'impulsion de Fermi correspondante de norme k_F . On peut approximer la partie spatiale de leur fonction d'onde par une onde plane $e^{i\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}}$. Comme l'interaction électron-phonon est maximale pour une paire ayant un centre de masse au repos, il est favorable pour les vecteurs d'onde des électrons de sommer à zéro, soit $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$.

Maintenant, on exprime l'équation de Schrödinger de la paire comme

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right] \psi^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \underbrace{(2\epsilon_F + \epsilon_{\text{int}})}_E \psi^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (3.2)$$

soit un terme purement cinétique en ∇^2 pour chaque particule et le terme d'interaction entre les particules $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Également, on a écrit que l'énergie de cette solution E est deux fois l'énergie des ondes indépendantes ϵ_F , en plus de l'énergie d'interaction ϵ_{int} . On peut alors poser que la solution prend la forme

$$\psi^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k} \in \text{FS}} u_{\mathbf{k}_F} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \chi^{\sigma_1 \sigma_2}, \quad (3.3)$$

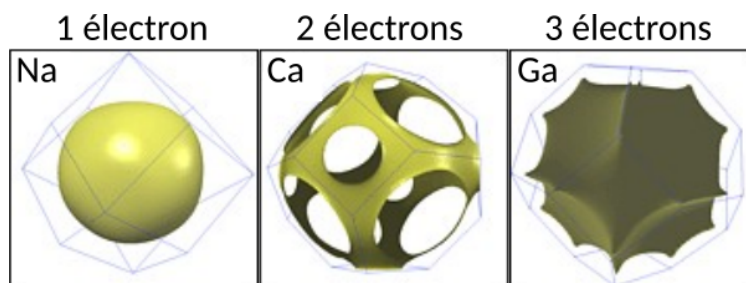


Fig. 3.4. Surfaces de Fermi de matériaux monoatomiques qui forment de bons liquides de Fermi. La surface correspond à une sphère dont le rayon dépend du nombre d'électrons de valence. Lorsque la sphère atteint la frontière de la zone de Brillouin, elle est repliée. Images obtenues du site web associé à la référence [31].

soit les deux ondes planes indépendantes modulées par le coefficient d'interaction $u_{\mathbf{k}}$, également avec une modulation $\chi^{\sigma_1\sigma_2}$ prenant compte des spins. En insérant cette fonction d'onde dans l'équation 3.2 de Schrödinger, on trouve

$$\underbrace{(E - 2\epsilon_F)}_{\epsilon_{\text{int}}} u_{\mathbf{k}} = \sum_{k' > k_F} V_{kk'} u_{k'} \quad (3.4)$$

avec $V_{kk'}$ les éléments de matrice du potentiel interagissant.

Également, la fonction d'onde de la paire peut être simplifiée. Comme l'interaction ne dépend pas des spins, la fonction d'onde peut être décomposée en une partie impaire et une partie paire sous échange des spins, respectivement appelées un singulet et un triplet de spins. De plus, comme la fonction d'onde ψ décrit une paire de deux fermions, elle doit être impaire sous échange de tous les nombres quantiques, c'est-à-dire $\psi^{\sigma_2\sigma_1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = -\psi^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. C'est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Donc si la paire forme un singulet (triplet) de spins, il faut que $u_{\mathbf{k}}$ soit pair (impair). Également, on a $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$. Conséquemment, si la paire forme un singulet (triplet) de spins, on ne garde que $\cos \mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ ($\sin \mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$). Dans le modèle Fröhlich, les électrons s'attirent localement, à un temps différent. Ainsi on veut maximiser la fonction d'onde des électrons spatialement au même point, ce qui avantage une solution avec $u_{\mathbf{k}}$ pair, et donc un singulet de spins.

Maintenant, si l'énergie de la paire E est inférieure à l'énergie cinétique des électrons libres $2\epsilon_F$, l'état lié est plus stable que les particules libres. Cooper a étudié ce modèle en présumant simplement un potentiel attractif V pour des énergies autour de ϵ_F avec une différence maximale la fréquence de Debye Ω . Cette fréquence est la coupure après laquelle il n'y a plus de phonons. L'énergie de liaison de la paire est alors donnée par $\Delta_{\text{Cooper}} \equiv 2\epsilon_F - E \approx 2\Omega e^{-2/N_0 V}$ avec N_0 la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, lorsqu'on essaie d'approcher de cette expression par une expansion perturbative en fonction du potentiel V , il faut une infinité de termes. On comprend alors mieux pourquoi l'approche perturbative n'a pas fonctionné et qu'il aura fallu autant de temps avant de trouver une solution au problème.

Théorie BCS. — Bien qu'excessivement simple, le modèle de Cooper intègre bien les ingrédients importants du problème : la supraconductivité est une instabilité de l'état normal, enclenchée par une interaction attractive. Une fois que Cooper a compris la forme de la fonction d'onde d'une paire d'électrons liés, il n'a pas fallu longtemps avant qu'il ne développe, avec ses collègues, la théorie BCS. Dans cette dernière, il n'y a pas seulement une paire qui se forme, mais plutôt tous les électrons disponibles forment des paires qui condensent ensemble. Le formalisme complet de cette théorie n'étant pas nécessaire dans le cadre de cette thèse, nous allons énoncer les grands points de la théorie BCS. Pour plus de détails, voir les références [9, 33].

Le modèle que BCS ont utilisé dans leur article [7] permet de mieux décrire le condensat. On commence avec un Hamiltonien possédant un potentiel à deux corps V qui conserve la

quantité de mouvement totale. En seconde quantification, on écrit

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}} \sum_{\sigma\sigma'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{q}}^{\sigma\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma'}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma} \quad (3.5)$$

avec $\epsilon(\mathbf{k})$ les énergies non-interagissantes. Dans la théorie BCS, on cherche à décrire des paires ayant un centre de masse fixe $\mathbf{q} = 0$ et formées de singulets. L'Hamiltonien se réduit à

$$\hat{H}_{\text{red}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow}. \quad (3.6)$$

Ensuite, on présume que les valeurs attendues $\langle c^\dagger c^\dagger \rangle$ et $\langle cc \rangle$ sont petites, mais non-nulles. En utilisant un champ moyen et en négligeant les produits d'écart à la moyenne, on arrive finalement à réduire l'Hamiltonien comme

$$\hat{H}_{\text{BCS}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{-\mathbf{k}\uparrow} + \Delta_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right] - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \rangle \langle \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle, \quad (3.7)$$

avec

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \langle \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle \quad \text{et} \quad \Delta_{\mathbf{k}}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow,*} \langle \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger \rangle. \quad (3.8)$$

Le dernier terme n'est qu'un simple décalage en énergie et n'a pas d'influence sur les états propres du système. Δ est le *paramètre d'ordre supraconducteur*, aussi appelé la *fonction de gap*, et décrit le gap en énergie qui s'ouvre entre l'état décrivant les électrons appariés et celui les décrivant non-appariés. On peut alors montrer que la fonction de gap Δ satisfait l'équation auto-cohérente

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \tanh\left(\frac{E_{\mathbf{k}'}}{2k_B T}\right) \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2E_{\mathbf{k}'}} \quad (3.9)$$

où T est la température du système, k_B la constante de Boltzmann et $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\epsilon(\mathbf{k})^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}$ est l'énergie d'une paire. Lorsque le gap est petit comme c'est le cas proche de la transition de phase, on retrouve la version linéarisée de cette équation

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \tanh\left(\frac{\epsilon(\mathbf{k}')}{2k_B T}\right) \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{2\epsilon(\mathbf{k}')}, \quad (3.10)$$

qui est totalement analogue à l'équation de Eliashberg 3.1 avec une base sans spin car on considère uniquement la solution singulet en spins, une seule bande qui fait office d'orbitale, une vertex d'appariement simplifié $\Gamma_{pp} \rightarrow V$ et l'utilisation de la simplification

$$\frac{(k_b T)^2}{N} \sum_{i\omega_n} \left[\chi_{pp}^0(0) \right]_{\mathbf{k}, i\omega_n; -\mathbf{k}, -i\omega_n} = \frac{\tanh(\epsilon(\mathbf{k})/2k_b T)}{4\epsilon(\mathbf{k})}. \quad (3.11)$$

Ensuite, en supposant une forme à la fonction d'onde et en utilisant le principe variationnel, ils ont trouvé que l'état fondamental de ce système était

$$|\Psi_{\text{BCS}}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \left(u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \right) |0\rangle, \quad (3.12)$$

où $v_{\mathbf{k}}$ et $u_{\mathbf{k}}$ sont les amplitudes de probabilité d'avoir ou non la formation d'une paire singulet d'électrons avec des impulsions \mathbf{k} et $-\mathbf{k}$. On voit bien que cette fonction d'onde ne conserve pas le nombre de particules tel que discuté à la section 2.3 car la valeur attendue de détruire ou créer deux électrons est non-nulle, bien visible dans la définition du paramètre d'ordre

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \langle \Psi_{\text{BCS}} | \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} | \Psi_{\text{BCS}} \rangle. \quad (3.13)$$

On peut réécrire l'Hamiltonien BCS de l'équation 3.7 dans la base de Nambu, aussi appelé l'Hamiltonien effectif de Bogoliubov-de Gennes (BdG), donné par

$$\hat{H}_{\text{BdG}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} + \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \quad (3.14)$$

$$= \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} & \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon(\mathbf{k}) & \Delta_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}}^{\dagger} & -\epsilon(-\mathbf{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

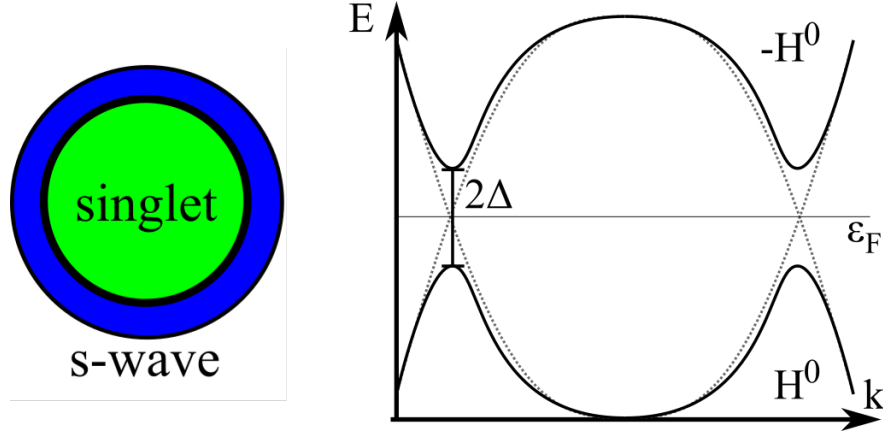


Fig. 3.5. À gauche, illustration d'un gap supraconducteur uniforme sur une surface de Fermi sphérique. Ce gap est dit de type *s* car il peut être exprimé en fonction de l'harmonique sphérique de moment cinétique $l = 0$, qui correspond typiquement à une orbitale hydrogénique *s*. À droite, on voit l'effet d'un tel gap uniforme sur une bande parabolique.

Fonction de gap uniforme. — Lorsqu'on prend le potentiel d'interaction $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow}$ à partir du mécanisme de Fröhlich, ce dernier est attractif et plutôt uniforme spatialement. Ainsi, en prenant $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\uparrow\downarrow} \approx -V < 0$, la solution triviale permettant de résoudre l'équation 3.10 est un gap uniformément local, c'est-à-dire qui est indépendant de \mathbf{k} . Alors, la solution de l'Hamiltonien \hat{H}_{BdG} est obtenue simplement en diagonalisant chaque point \mathbf{k} , car le gap agit comme une hybridation uniforme entre une particule d'impulsion \mathbf{k} et d'énergie $\epsilon(\mathbf{k})$ avec un trou d'impulsion $-\mathbf{k}$ et d'énergie $-\epsilon(-\mathbf{k})$. Si on considère un métal parfait simple, la surface de Fermi est sphérique avec une bande parabolique. Le gap est illustré à la gauche de la figure 3.5. Il est uniforme tout le long de la surface et toujours de même signe. Dans le cas considéré, c'est un singulet de spins. Lorsqu'on étudie l'effet du gap sur la structure de bandes, on obtient l'image à droite de cette

même figure. Un gap d'énergie est ouvert, ce qui signifie qu'il faut un minimum d'énergie pour générer des excitations, qui correspondent à des combinaisons linéaires d'électrons et de trous.

3.3. États non-conventionnels

Le mécanisme d'appariement de la théorie BCS, le couplage électron-phonon, est bien compris comme le responsable des états supraconducteurs conventionnels. Toutefois, les conditions dans lesquelles ces états apparaissent sont trop extrêmes pour réellement enclencher la révolution technologique initialement convoitée. Effectivement, les conditions nécessaires sont des températures péniblement basses, ou bien des pressions extrêmes de l'ordre de celles au centre de la Terre. Dans cette section, nous présentons un autre mécanisme duquel émergent des supraconducteurs non-conventionnels. Celui-ci découle non pas d'une attraction effective, mais plutôt des fortes répulsions entre les électrons fortement corrélés et est discuté à la section 3.3.1. À la section 3.3.2, nous introduisons la généralisation du paramètre d'ordre uniforme de BCS.

3.3.1. Mécanisme répulsif

Polarisabilité du milieu électronique. — Dans la théorie BCS, les électrons arrivent à polariser le milieu ionique via l'interaction électron-phonon, ce qui agit comme une interaction permettant l'appariement en paires. Comme les interactions électroniques sont incontestables dans les premiers matériaux non-conventionnels comme les fermions lourds, l'idée de remplacer la polarisation du milieu ionique par celle du milieu électronique est plutôt attrayante. Dans les années soixante, Luttinger et Kohn ont proposé un nouveau mécanisme basé sur cette idée en étudiant des modèles d'électrons itinérants. Ils ont remarqué que pour un système de fermions interagissant faiblement, il était impossible que le système reste normal jusqu'à température absolument nulle, peu importe la forme de l'interaction [34]. Leur argument découle de l'acuité de la surface de Fermi à température nulle et du fait que si on place une charge statique dans un métal, le gaz d'électron entourant la charge se polarise et la densité de charge oscille, décrite par une oscillation de Friedel. En incluant un arrière-plan positif comme dans le modèle du jellium, la densité devient par moment attractive pour un autre électron qui passerait proche, illustré à la figure 3.6. Le même effet arrive lorsqu'un électron se déplace dans un métal, ainsi si le second électron orbitait autour du premier de manière à prélever les contributions positives de l'oscillation de la densité de charge, ces deux particules peuvent former un état lié, nécessairement avec un moment angulaire non nul.

L'année suivante, Berk et Schrieffer développaient les bases de la théorie des fluctuations de spin [12]. Leur but était de comprendre ce qui empêchait la supraconductivité d'émerger dans les éléments comme le platine ou le palladium. Ils ont trouvé qu'en présence de fortes fluctuations ferromagnétiques, la susceptibilité d'un matériau se voyait augmenter alors que

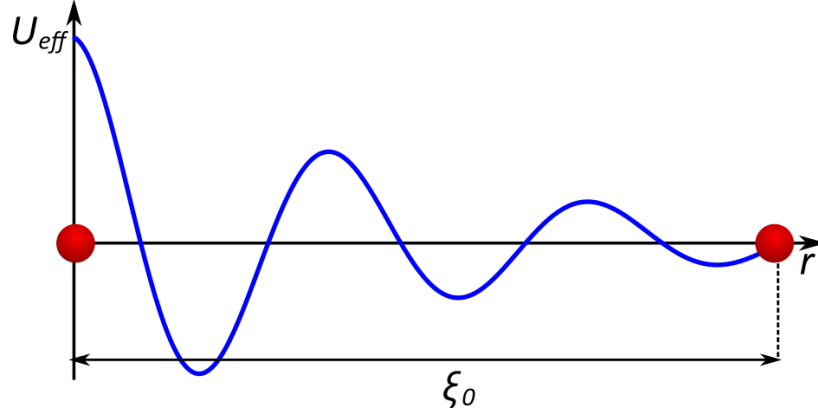


Fig. 3.6. Croquis d'une oscillation de Friedel. Le potentiel d'interaction coulombienne est modulé de manière effective par la polarisation du milieu, résultant en U_{eff} . Ainsi, dépendamment de la distance, on peut avoir des interactions effectives moins répulsives. ξ_0 est la longueur de cohérence de l'oscillation.

la supraconductivité, elle, était réduite. Leur explication est qu'un électron de spin \uparrow couplé à de fortes fluctuations ferromagnétiques induit un spin \uparrow aux électrons proches. Comme les phonons agissent à courte portée, un électron de spin \downarrow passant proche n'est pas tenté de se lier et donc il y a répulsion singulet et suppression de la supraconductivité. Layzer et Fay ont plus tard montré que ces fluctuations pouvaient en fait être attractive, mais dans le canal triplet où les spins sont alignés [35].

Théorie des fluctuations de spin et de charge. — Ainsi, on comprend comment les interactions entre les électrons peuvent mener à de l'appariement. Tel qu'expliqué à la section 2.2.6, un électron se propageant dans un matériau corrélé excite des électrons, formant ainsi une avalanche d'excitons qui polarisent le milieu électronique. L'augmentation de cette polarisation χ_{ph} par les interactions à deux corps contenues dans la fonction de vertex Γ_{ph} se traduit par l'habillement de la susceptibilité non-interagissante à deux corps χ_{ph}^0 via l'équation de Bethe-Salpeter

$$\chi_{ph}(Q) = \frac{\chi_{ph}^0(Q)}{\mathbf{1} - \Gamma_{ph}(Q)\chi_{ph}^0(Q)}, \quad (3.16)$$

équation analogue à celle de Dyson mais pour les propagateurs à deux corps. Si la valeur propre maximale de $\Gamma_{ph}(Q)\chi_{ph}^0(Q)$ appelée le facteur de Stoner atteint l'unité, le système tombe dans une phase magnétique ou de charge. Si le facteur de Stoner est simplement proche de l'unité, le système est à proximité d'une transition de phase mais ne l'atteint pas et ces fluctuations peuvent plutôt servir à l'appariement. La polarisation non-habillée χ_{ph}^0 est grande pour les vecteurs d'emboîtement de la surface de Fermi. En référence aux paramètres d'ordre de la section 2.3, lorsque le vecteur dominant est à $\mathbf{q} = 0$, on parle de fluctuations ferromagnétiques car une transition générerait un paramètre d'ordre de type $\sum_r \langle m(\mathbf{r}) \rangle$. Lorsqu'elles sont maximales au vecteur $\mathbf{q} = (\pi, \pi)$, on parle plutôt de fluctuations antiferromagnétiques.

Finalement, la polarisation habillée χ_{ph} intervient dans les interactions à deux corps du canal p - p contenues dans le vertex d'appariement Γ_{pp} via les équations parquet. Ce vertex amplifie également la susceptibilité de Cooper non-habillée χ_{pp}^0 en sa version habillée χ_{pp} . Une transition de phase supraconductrice causée par les interactions à deux corps est signalée par une valeur propre de l'opérateur $\Gamma_{pp}\chi_{pp}^0$ atteignant l'unité, une condition qui se reformule en terme de l'équation de Eliashberg 3.1. C'est de cette manière que le mécanisme des fluctuations de spin et de charge comme médiateurs de supraconductivité est formalisé. Bien que le consensus entourant ce mécanisme microscopique ne soit toujours pas complètement établi, plusieurs croient qu'il permet d'expliquer l'hélium superfluide, la supraconductivité des fermions lourds, l'appariement de type d des cuprates, les supraconducteurs à base de fer et plusieurs autres [36, 37, 38].

Exemple des cuprates. — Le cas le plus simple et le plus connu de la supraconductivité causée par les fluctuations de spin est probablement celui des cuprates. Tel que discuté à la section 2.2.2, les cuprates sont bien décrits par un modèle de liaisons fortes à une orbitale, sur un réseau carré et avec une interaction de Hubbard. Sans le terme répulsif U , lorsqu'ils ont un électron par site, on s'attendrait à avoir un métal avec beaucoup d'électrons disponibles, car leur surface de Fermi est proche d'une singularité de van Hove où la densité d'états électroniques est gigantesque. Cependant, avec U , les fortes corrélations font que la susceptibilité magnétique diverge et on trouve plutôt un antiferro-aimant de Mott. Lorsqu'on dope un peu ces matériaux, l'AFM réduit et laisse place à de la supraconductivité induite par fluctuations AFM, illustré à la figure 3.7.

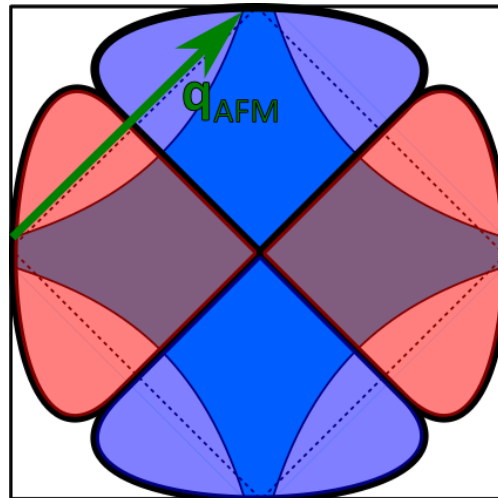


Fig. 3.7. Émergence de la supraconductivité de type $d_{x^2-y^2}$ dans les cuprates, causée par les fluctuations antiferromagnétiques (AFM) qui sont grandes à cause du vecteur d'empilement connectant les singularités de van Hove. La surface de Fermi est montrée en arrière plan, avec les états occupés en bleu.

Comme l'interaction de Hubbard est répulsive, on peut écrire le vertex d'appariement comme $[\Gamma_{pp}]_{KK'} \approx -U\delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + (\pi, \pi))$ et l'équation de Eliashberg 3.1 devient

$$\lambda \Delta_{\mathbf{k}, i\omega_n} \approx -U \sum_{i\omega'_n} \left[\chi_{pp}^0(0) \right]_{\mathbf{k}, i\omega_n; \mathbf{k} - (\pi, \pi), i\omega'_n} \Delta_{\mathbf{k} - (\pi, \pi), i\omega'_n}. \quad (3.17)$$

On remarque que si on prend un gap uniforme, la solution de cette équation est $\Delta = 0$ et donc ce type de supraconductivité est impossible. Par contre, si la fonction de gap se transforme comme la fonction $d_{x^2-y^2}$ de la figure 3.7, alors on trouve une solution non-nulle qui peut atteindre $\lambda = 1$.

Couplage spin-orbitale et dépendance en fréquence. — Tel que discuté à la section 2.2.1, les matériaux comme les cuprates et les supraconducteurs à base de fer sont très corrélés, mais leurs électrons ne subissent pas vraiment l'effet relativiste du SOC décrit à la section 2.1.3. Également, les fermions lourds sont souvent exprimés dans des bases à une bande qui n'inclut pas l'effet SOC. Lorsque cet effet n'est pas inclus et que le spin est un bon nombre quantique, les quantités utilisées dans la théorie des fluctuations de spin et de charge peuvent être diagonalisées en spin [39]. Dans ce cas, les solutions pour la fonction de gap sont pures en singulet et en triplet de spins. Cependant, lorsque qu'on garde la généralité en spins tel que c'est fait dans l'article A2, les fonctions de gap ont des composantes mixtes en spins.

Également, les mécanismes discutés si haut du couplage électron-phonon et des fluctuations de spin et de charge sont intrinsèquement retardées, car comme ils passent par la polarisation du milieu, l'effet n'est pas instantané. Dans la plupart des formalismes de la littérature moderne, on prend l'approximation que la fonction de gap ne dépend pas de la fréquence, ce qui n'est pas tout à fait cohérent avec cette notion de retard. Dans les articles A1, A2 et A3, nous considérons la dépendance en fréquence. Ces généralisations donnent place à de nouvelles possibilités de symétries pour les paramètres d'ordre, tel que discuté à la prochaine section.

3.3.2. Paramètres d'ordre généralisés

Lorsque le potentiel est attractif sur une seule bande comme c'est le cas dans la théorie BCS, bien sûr, calculer la valeur du gap ainsi que sa structure en fréquences et en impulsions est un problème extrêmement difficile. Pour ce faire, il faut calculer l'interaction électron-phonon explicitement, puis résoudre l'équation de Migdal-Eliashberg et ensuite résoudre l'équation de McMillan [10, 40]. Cependant, la symétrie de la fonction de gap est triviale car un gap essentiellement uniforme profite au maximum de l'interaction attractive. La seule symétrie qui est brisée dans une transition supraconductrice conventionnelle est celle du nombre de particules. En général, la symétrie d'une fonction de gap est la première information que l'on devrait pouvoir prédire théoriquement. Une fois qu'on l'obtient par simulation, on peut essayer de peaufiner les détails pour améliorer la représentation.

Cependant, lorsque l'interaction est répulsive comme l'interaction coulombienne, alors il faut généralement briser une symétrie supplémentaire et plusieurs possibilités entrent en compétition. En fait, non seulement les symétries supraconductrices compétitionnent entre elles, mais également les phases magnétiques et de charge du canal p - h . Lorsqu'en plus il y a plusieurs degrés de liberté comme dans une base multi-spin-orbitale et qu'on garde la dépendance en temps comme c'est le cas dans cette thèse, les possibilités sont extrêmement vastes. Le paramètre d'ordre généralisé se transforme de la même manière que la fonction de Gorkov

$$F_{Kl_1l_2}^{\sigma_1\sigma_2} = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_n\tau} \langle T_\tau \hat{\psi}_{kl_1}^{\sigma_1}(\tau) \hat{\psi}_{-kl_2}^{\sigma_2} \rangle. \quad (3.18)$$

Comme exemple dans cette section, nous étudions le cas du SRO dans la base des orbitales $t_{2g} = \{xy, yz, zx\}$ tout en incluant les spins et la dépendance en fréquence fermionique. Ce matériau est discuté plus en détails à la section 3.4.

Théorie des groupes spatiaux. — L'état normal du SRO se transforme comme le groupe spatial D_{4h} , c'est-à-dire qu'un ensemble d'opérations $\hat{g} \in \mathcal{G}$ sont invariantes sur le système. De la théorie des groupes, ces opérations sont données par toutes les combinaisons non-équivalentes $\hat{g}_1 \cdot \hat{g}_2$ des générateurs de la figure 3.8 a). À cette table, nous donnons les représentations associées aux espaces d'impulsions, d'orbitales et de spins. Ces représentations agissent sur les opérateurs $\hat{\psi}_{kl}^\sigma$ et $\hat{\psi}_{kl}^{\dagger\sigma}$ comme

$$[\hat{g}\hat{\psi}]_{kl}^\sigma = \sum_{l'\sigma'} [T_l(g) \otimes T_\sigma(g)]_{ll'}^{\sigma\sigma'} [\hat{\psi}]_{T_k^{-1}(g)k,l'}^{\sigma'}. \quad (3.19)$$

Comme l'état normal est invariant sous les opérations \hat{g} du groupe \mathcal{G} , alors la fonction de Green de l'état normal \mathbf{G} satisfait $\hat{g}\mathbf{G} = \mathbf{G}$. Cependant, lorsque l'état normal transitionne vers

a) \mathbf{g}	$T_{\mathbf{k}}$	T_l	T_σ	b) D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
C_4	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1+i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1-i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
σ_x	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$	A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
σ_y	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$	B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
σ_z	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
				E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
				A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
				A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
				B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
				B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
				E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

Fig. 3.8. a) Générateurs des opérations de symétrie dans le groupe spatial D_{4h} avec leurs représentations dans les espaces d'impulsions \mathbf{k} , des orbitales $t_{2g} = \{xy, yz, zx\}$ et des spins $\{\uparrow, \downarrow\}$. C_4 est la rotation par 90° dans le plan xy et σ_i sont les réflexions en $i \in \{x, y, z\}$. b) Table des irreps du groupe spatial D_{4h} . Elle nous informe sur comment les symétries spatiales peuvent être brisées dans un état ordonné. La dimension d'une irrep est donnée à la première colonne. Les autres colonnes sont les différentes classes d'équivalence des opérations de symétrie. Plus de détail sont disponibles dans l'article A2.

un état ordonné, il peut briser certaines de ces symétries. Le formalisme entourant les choix de symétries brisées est la théorie des représentations, qu'on ne va pas détailler ici. Nous allons simplement énoncer que les représentations irréductibles (irreps) d'un groupe forment une base complète et orthogonale dans l'espace des symétries du groupe. Ainsi, c'est cette base qui nous dicte comment briser les symétries et elle est parfaitement adaptée aux transitions de phase. La figure 3.8 b) donne la table des caractères du groupe D_{4h} . Un objet ϕ^p qui se transforme comme une irrep unidimensionnelle p satisfait $\hat{g}\phi^p = \chi^p(g)\phi^p$ avec $\chi^p(g)$ le caractère de l'irrep p sous l'opération g . Lorsque l'irrep est bidimensionnelle, ϕ_i^p a deux composantes qui se transforment comme $\hat{g}\phi_i^p = \sum_j \chi_{ij}^p(g)\phi_j^p$ et le caractère est donné par $\chi^p(g) = \sum_i \chi_{ii}^p(g)$. À noter que comme l'état normal possède la symétrie inversion $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, alors toutes les irreps sont soit paires ou impaires sous cette transformation, dénoté par l'indice g (à ne pas confondre avec les opérations de symétrie \hat{g}) et u , respectivement.

Harmoniques sphériques. — Les électrons participants à la supraconductivité sont surtout ceux proches du niveau de Fermi. Ainsi, on projette typiquement la fonction de gap sur la surface de Fermi afin de comprendre comment le gap modifie les états électroniques dans l'espace des impulsions. De plus, les paramètres d'ordre essaient d'éviter les gradients en impulsions car ceux-ci sont coûteux en énergie libre et rendent l'état moins favorable. Conséquemment, une base couramment employée pour exprimer les symétries d'un paramètre d'ordre sont les harmoniques sphériques réelles, car celles-ci se transforment typiquement comme des irreps du groupe de symétrie. Des exemples d'harmoniques sphériques avec leur irrep respective sont illustrées à la figure 3.9, projetées sur une surface de Fermi sphérique en deux dimensions.

Au premier exemple, la fonction de gap est un type s , typique des matériaux conventionnels. Au second, on illustre l'irrep de dimension deux qui est impaire sous inversion $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. On voit bien que sous l'opération C_4 qui est une rotation par 90° , p_x se transforme en p_y . Au dernier

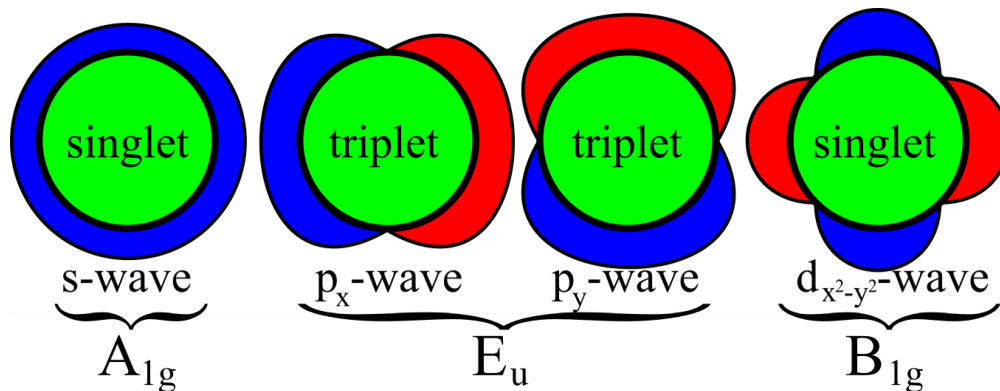


Fig. 3.9. Exemples d'utilisation des harmoniques sphériques pour caractériser une fonction de gap. L'irrep associée à chaque fonction est indiquée en dessous. Également, dans la vision traditionnelle où il y a seulement deux nombres quantiques pour les électrons, le type d'échange des paires peut être assigné en utilisant le principe de Pauli.

exemple, on montre le paramètre d'ordre le mieux établi pour caractériser la fonction de gap des cuprates, l'harmonique $d_{x^2-y^2}$. On voit bien sur cette figure que lorsque la surface de Fermi passe par une ligne de haute symétrie, il est possible de rencontrer un noeud dans la fonction de gap. C'est une conséquence des symétries brisées par l'irrep sélectionnée et on appelle ces points des noeuds protégés par symétrie.

Principe de Pauli. — Le principe de Pauli nous dit que puisque l'échange de deux fermions est anti-symétrique et que la fonction de gap se transforme comme deux opérateurs fermioniques, alors la fonction de gap doit être anti-symétrique sur l'échange des nombres quantiques des électrons. Dans le cas présent, nous avons quatre nombres quantiques par électrons: un spin σ , une impulsion relative \mathbf{k} , une orbitale l ainsi qu'une fréquence $i\omega_n$. On définit les opérateurs correspondant à l'échange de chacun de ces nombres quantiques, respectivement, comme

$$\begin{aligned} [\hat{S}\Delta]^{\sigma_1\sigma_2} &\equiv [\Delta]^{\sigma_2\sigma_1} & [\hat{P}^*\Delta]_{\mathbf{k}} &\equiv \Delta_{-\mathbf{k}} \\ [\hat{O}\Delta]_{l_1l_2} &\equiv \Delta_{l_2l_1} & [\hat{T}^*\Delta](i\omega_m) &\equiv \Delta(-i\omega_m), \end{aligned} \quad (3.20)$$

avec la notation provenant de la référence [41] et mieux expliquée dans l'article A2. La condition de Pauli s'exprime comme

$$[\hat{S}\hat{P}^*\hat{O}\hat{T}^*\Delta]_{Kl_1l_2}^{\sigma_1\sigma_2} = -\Delta_{Kl_1l_2}^{\sigma_1\sigma_2}. \quad (3.21)$$

Dans la plupart des publications de la littérature moderne, on considère des cas avec une seule orbitale et on néglige la fréquence. Ainsi, le principe de Pauli est simplifié à $\hat{S}\hat{P}^*\Delta = -\Delta$. En plus, on néglige le couplage spin-orbite, ce qui fait que les nombres quantiques sont découplés et on trouve indépendamment que les solutions satisfont $\hat{S}\Delta = \pm\Delta$ et $\hat{P}^*\Delta = \mp\Delta$. À la figure 3.9, on a inscrit la parité sous inversion du spin qui aurait été donné traditionnellement. En réalité, dans les systèmes multi-orbitales avec du couplage spin-orbite et la dépendance en fréquences, ce n'est pas aussi simple. On peut décomposer une fonction de gap dans la base des valeurs propres des opérateurs ci-haut, qu'on appelle une décomposition *SPOT* et qui est expliquée dans l'article A2. On trouve notamment que le couplage entre différents nombres quantiques mène à des mélanges entre différentes possibilités *SPOT*.

Supraconductivité impaire en fréquences. — Dans la décomposition *SPOT*, on voit qu'il est possible d'obtenir des fonctions de gap qui ont $T^* = -1$. Cette classe de solution a une fonction d'onde impaire sous l'échange des temps relatifs des électrons mesurés par la valeur attendue à l'équation 3.18. Une manière de comprendre ce phénomène est que les électrons peuvent prendre avantage du fort effet de retard de l'interaction médiatrice afin d'éviter la répulsion coulombienne en formant des paires localisées, mais à différents temps. Lorsqu'on fait la transformation de Matsubara du temps relatif imaginaire vers la fréquence fermionique de Matsubara, on trouve que l'imparité ou la parité en temps est la même en fréquences. Ainsi est

défini le phénomène de la *supraconductivité impaire en fréquences*, initialement discuté dans le contexte de l'hélium-3 par Berezinskii [42].

En fait, les corrélations impaires en fréquences sont omniprésentes dans les interfaces à cause de la brisure de symétrie de la translation spatiale [43]. Également, elles sont sensées l'être dans les systèmes multi-orbitales comme ceux auxquels nous sommes intéressés [44, 45, 46, 47]. Certains matériaux ont été étudiés dans cette optique, notamment le Bi_2Se_3 [48] et les fermions lourds CeCu_2Si_2 et CeRhIn_5 . Ces derniers démontrent un état supraconducteur sans gap, caractéristique de la supraconductivité impaire en fréquences [49]. Comme nous en discutons à travers les articles A1, A2 et A3 de cette thèse, nous trouvons également des solutions impaires en fréquences dans la résolution de l'équation de Eliashberg pour le SRO. Nous remarquons que lorsque les nombres quantiques sont couplés par le SOC, il y a des mélanges pairs et impairs dans la décomposition *SPOT* de toutes les fonctions de gap.

3.4. Ruthénate de strontium

Le SRO est un matériau si bien documenté et étudié qu'il est considéré comme un archétype de supraconductivité non-conventionnelle. Une des raisons est qu'il détient une structure cristalline relativement simple et que sa synthèse est si bien perfectionnée qu'il peut être crû avec pratiquement aucun défaut. Ainsi, il a été le cobaye d'à peu près toutes les sondes expérimentales possibles, dans toutes ses phases connues. Son état normal est extrêmement bien caractérisé et compris, tandis que son état supraconducteur continue de motiver l'amélioration de nombreuses expériences qui ont mené à des résultats impressionnants. Cependant, les données extrêmement claires générées par ces manipulations expérimentales spectaculaires sont parfois en contradiction les unes avec les autres. Conséquemment, plusieurs théories proposent diverses symétries possibles pour le paramètre d'ordre supraconducteur mais elles ont toutes leurs propres incongruités.

Dans cette section, nous faisons d'abord un retour sur les connaissances collectives que nous possédons à la fois sur l'état normal et supraconducteurs, aux sections 3.4.1 et 3.4.2 respectivement. Ensuite, nous discutons des principaux paramètres d'ordre proposés à la section 3.4.3.

3.4.1. État normal

La formule chimique du SRO est Sr_2RuO_4 et sa structure cristalline est illustrée à la figure 3.10 a). Cette structure est tétragonale à corps centré, avec les symétries associées au groupe d'espace numéro 139, aussi appelé $I_{\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}}$ ou $\Gamma_q^v D_{4h}^{17}$ dans la notation Schoenflies. En fait, c'est pratiquement la même structure que celle de nombreux cuprates et ainsi, le SRO a déjà servi de substrat pour la croissance de ceux-ci [52].

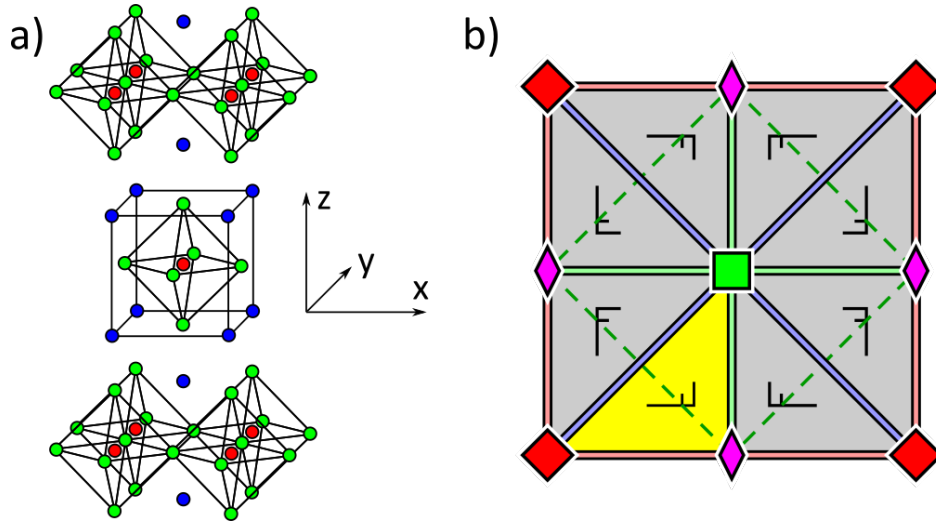


Fig. 3.10. a) Structure cristalline du ruthénate de strontium. En rouge, vert et bleu, les atomes de ruthénium, oxygène et strontium, respectivement. Image obtenue de la référence [50] sous la licence CC0 1.0. b) Dans le plan ruthénium-oxygène, les symétries d'un réseau carré sont respectées, soit la rotation par 90° , 180° , la réflexion par rapport à l'axe x , l'axe y , l'axe $x + y$ et l'axe $x - y$. Image obtenue de la référence [51] du domaine publique.

Résistivité. — Comme les supraconducteurs à base de cuivre, ce matériau est quasi-bidimensionnel, c'est-à-dire que la conductivité électrique entre les couches des plans de ruthénium-oxygène est beaucoup plus faible que dans le plan. La figure 3.11 démontre bien ce propos en illustrant la résistivité ρ mesurée par Hussey *et al.* [53] Hors plan, ρ_z est plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle dans le plan, ρ_{xy} . Ainsi, on est en mesure de simplifier notre compréhension du SRO en nous concentrant sur un plan ruthénium-oxygène, qui est hautement symétrique tel qu'affiché à la figure 3.10 b).

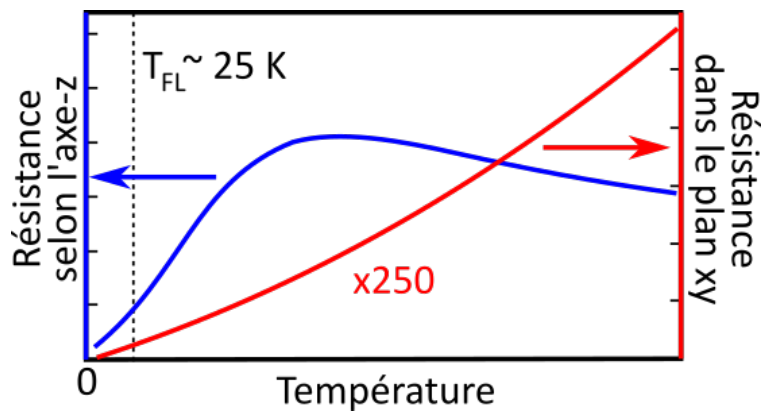


Fig. 3.11. Résistance d'un courant électrique le long de l'axe z et dans le plan xy dans le SRO. Figure basée sur les données de la référence [53]. La température à laquelle le SRO devient un liquide de Fermi T_{FL} est affichée en pointillé.

Dans le plan, la résistivité ρ_{xy} contient également une structure non-triviale. Un métal standard, qu'on appelle un liquide de Fermi (FL, de l'anglais *Fermi liquid*), devrait manifester une résistance qui dépend du carré de la température à basse température, soit $\rho_{FL}(T) \propto T^2$. C'est ce qu'on observe dans le SRO, mais uniquement en dessous d'environ $T_{FL} = 25$ K. Passée cette température, la résistivité tend à être proportionnelle à la température et devient extrêmement grande, un comportement communément attribué aux mauvais métaux. Cette transition est bien comprise dans l'optique où, comme nous allons le discuter, le SRO est considéré comme un métal de Hund. Ainsi, des simulations numériques utilisant la DFT+DMFT ont bien capté cette transition comme étant le gel indépendant des degrés de liberté d'orbitales et de spins, qui deviennent complètement cohérent à T_{FL} [54].

Champ cristallin. — Maintenant, la physique d'un oxyde de métal de transition comme le SRO est surtout celle de la couche d'électrons d du ruthénium. Un modèle de liaisons fortes comme ceux discutés à la section 2.2.1 est approprié. Si on considère que les strontiums et les oxygènes ont les électrons de valence usuels Sr^{+2} et O^{-2} , l'ion de ruthénium est laissé avec une configuration électronique $4d^4$. Comme il se retrouve au centre d'un octaèdre allongé d'oxygènes, le champ cristallin l'entourant brise la symétrie sphérique de ces électrons d . On retrouve deux sous-ensembles clairement séparés en énergie: les orbitales t_{2g} et les e_g . Ce phénomène est illustré à la figure 3.12 a) et les orbitales sont dessinés à la figure 3.12 b). À partir d'un calcul utilisant la méthode de la DFT décrite à la section 2.1.1, on obtient une structure de bandes le long d'un chemin de haute symétrie. En projetant les fonctions d'onde résultantes sur une base d'orbitales localisées $4d$ du ruthénium comme c'est décrit à la section 2.1.2, on peut savoir quelles orbitales sont importantes au niveau de Fermi. C'est ce qu'illustre la figure 3.12 c)

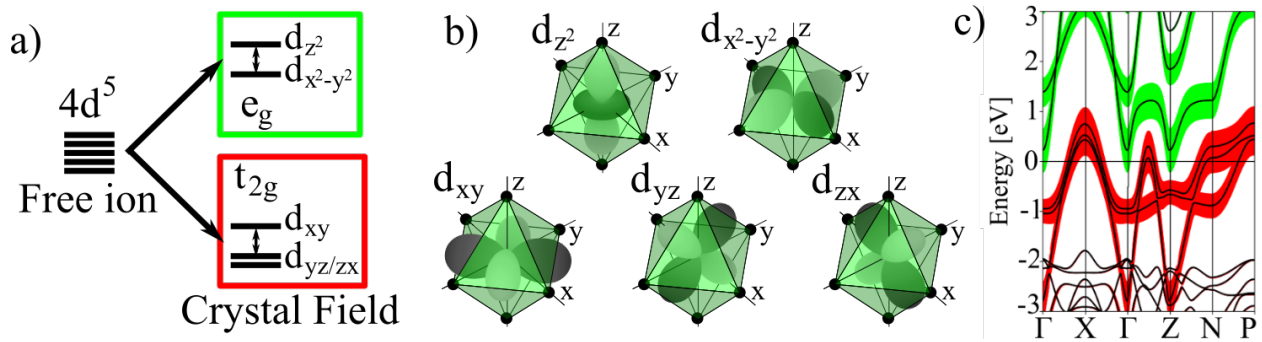


Fig. 3.12. Effet du champ cristallin généré par l'octaèdre d'oxygène entourant les électrons $4d$ du ruthénium. a) Illustration simplifiée de la partition des niveaux d'énergie. Dans un octaèdre parfait, les sous-ensembles t_{2g} et e_g sont séparés, mais leurs orbitales respectives restent dégénérées. En incluant l'élongation de l'octaèdre, plus de séparations sont faites à l'intérieur des sous-ensembles. b) Harmoniques sphériques réelles associées aux états propres de l'interaction du champ cristallin. c) Projection d'une structure de bandes réaliste sur les états t_{2g} (rouge) et e_g (vert lime). Il n'y a pas d'états e_g au niveau de Fermi, qui est déplacé pour être à 0 sur cette figure. Figure prise de l'article 2.

et nous confirme que seules les orbitales t_{2g} sont importantes dans le SRO, étant donné que les e_g sont trop élevées en énergie et donc inoccupées.

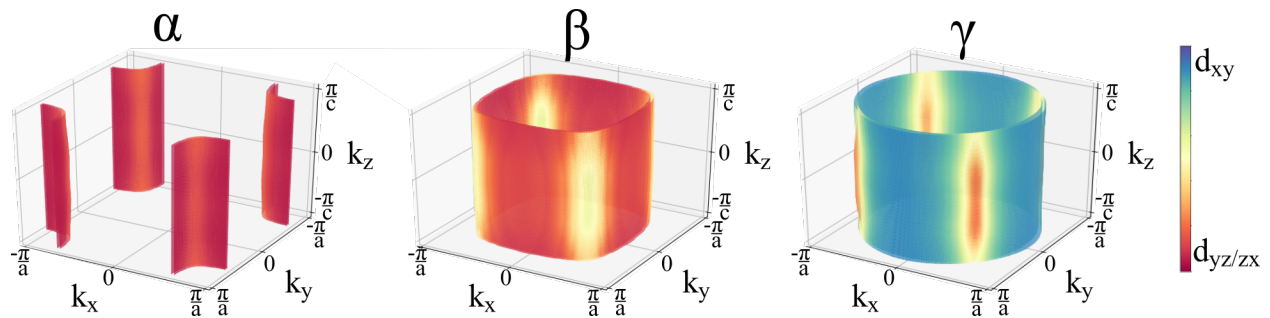


Fig. 3.13. Surfaces de Fermi α , β et γ du SRO obtenue via la DFT avec SOC et projetée sur les orbitales atomiques t_{2g} du ruthénium. Tandis que la surface α est surtout constituée des orbitales quasi-unidimensionnelles yz et zx , les surfaces β et γ résultent de mélange de celles-ci. Image prise de l'article 3.

Couplage spin-orbitale et corrélations électroniques. — Une autre interaction importante dans le SRO est le SOC tel que décrit à la section 2.1.3. Effectivement, les électrons $4d$ du ruthénium sont sujets à cette interaction qui vient mélanger les nombres quantiques électroniques d'orbitale et de spin. Ainsi, un meilleur nombre quantique est le pseudospin et les surfaces de Fermi du SRO sont formées d'un mélange d'orbitales, illustrées à la figure 3.13. Ces surfaces obtenues par DFT avec SOC ressemblent beaucoup à celles obtenues expérimentalement avec la méthode des oscillations quantiques [56] ou bien la spectroscopie de photoémission résolue par angle (ARPES) [57]. Cependant, pour avoir un meilleur accord, des calculs DFT+DMFT ont démontré qu'il fallait inclure les corrélations électroniques telles que décrites à la section 2.2.5,

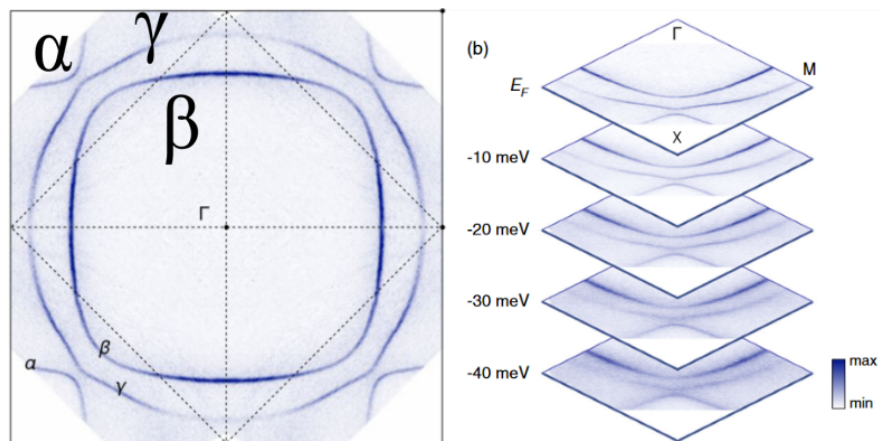


Fig. 3.14. Surfaces de Fermi obtenue par spectroscopie de photoémission résolue en angle. En utilisant la méthode DFT+DMFT incluant le SOC, on peut obtenir une structure électronique produisant des surfaces particulièrement similaires. Figure obtenue de la référence [55].

avec le résultat dans le plan affiché à la figure 3.14 [55]. La nécessité d'inclure les fortes interactions électroniques avait déjà été soulevée par les mesures d'oscillations quantiques, qui percevait des masses effectives significativement plus élevées que celles prédites par la DFT [56, 58], une indication typique de l'importante présence de telles interactions.

Fluctuations de spin. — Un autre aspect important de l'état normal du SRO est son spectre de fluctuations de spin. Tel qu'expliqué à la section 2.2.6, ces fluctuations sont grandes pour des vecteurs d'emboîtement dominants. À cause de la forme en fonction cos quasi-unidimensionnelle des bandes α et β , la DFT prédit qu'il doit y avoir un pic étroit dans la susceptibilité de spin à un vecteur précis dénoté q_{1D} [59]. Ce dernier a été maintes et maintes fois observés dans des expériences de diffraction de neutrons [60, 61, 62, 63, 64, 65]. Ces expériences ont également révélé la présence non-négligeable d'un maximum marqué autour de Γ , le point d'impulsion nulle. Bien que ce pic ne soit pas aussi important dans les prédictions DFT+DMFT [59], il peut en fait être augmenté en incluant les corrections du vertex au niveau DMFT [66]. Ce pic, parfois dénoté q_{nFM} (presque ferromagnétique, de l'anglais *nearly FerroMagnetic*) est souvent associé à de la supraconductivité impaire sous inversion et a été pointé du doigt comme potentiel médiateur de la supraconductivité du SRO [67]. Également, un large plateau au vecteur antiferromagnétique q_{QFM} est prédit par les approches numériques [59], mais ce dernier n'est pas clairement observé dans les expériences.

Une indication que les fluctuations de spins jouent un rôle crucial dans la transition de phase du SRO provient de l'étude de l'effet du désordre et du dopage sur celui-ci. Des mesures de diffraction de neutrons [68] mènent à un diagramme de phase similaire à celui affiché à la figure 3.15 b). En remplaçant du strontium par du calcium dans le SRO, le nombre d'électrons dans le système reste le même, ce qui est appelé de la substitution isoélectronique. De cette manière, on ajoute essentiellement du désordre et pour le SRO, on observe l'apparition de mises

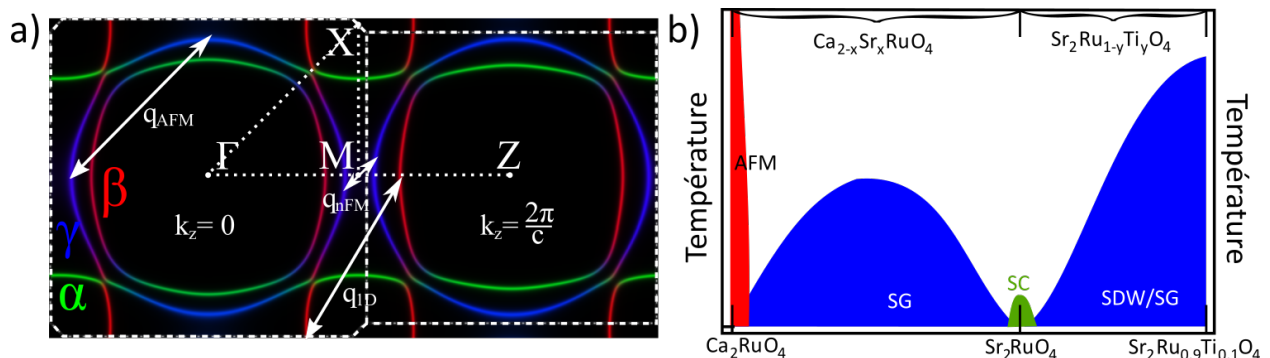


Fig. 3.15. a) Vecteurs d'emboîtement sur la surface de Fermi du SRO. On y voit le pic quasi-unidimensionnel q_{1D} et celui presque ferromagnétique q_{nFM} . Image prise de l'article A2. b) Diagramme de phases causé par la substitution ionique dans le SRO. Les acronymes SC, AFM, SG et SDW signifient respectivement supraconducteur, antiferro-aimant, verre de spins et onde de densité de spin. Le croquis est basé sur les données de la référence [68].

en ordre magnétiques, soit un verre de spins (SG, de l'anglais *spin glass*) et un AFM de Mott lorsqu'on atteint le Ca_2RuO_4 . En remplaçant plutôt le ruthénium par du titane, seulement quelques pourcentages de remplacements mènent à une onde de densité de spin (SDW) couplée d'un verre de spins. Ainsi, ces évidences nous démontrent que le SRO se trouve au voisinage d'instabilités magnétiques, ce qui évoque que ces fluctuations pourraient être les médiateurs de supraconductivité dans le SRO.

3.4.2. État supraconducteur

Susceptibilité de spin. — Discutons d'abord de la susceptibilité de spin mesurée par résonance magnétique nucléaire (NMR). En appliquant un faible champ magnétique, les électrons de conduction tentent de s'aligner avec lui. Comme ces électrons recouvrent les sites atomiques, ces derniers voient leurs résonances électromagnétiques déplacées selon la quantité d'électrons écranteurs. Dans un état normal métallique, il n'y a pas vraiment d'effet en fonction de la température, mais dans un supraconducteur, les électrons de conduction forment des paires qui peuvent ne plus écranter. Lorsque les paires sont des triplets de spin, dépendamment de leur orientation, elles peuvent continuer à écranter. Lorsqu'elles forment des singulets, elles n'écrantent plus et on observe le décalage des résonances magnétiques, un phénomène appelé le décalage de Knight et illustré à la figure 3.16 a). Les premières expériences de décalage de Knight ne montraient aucune déviation, ce qui évoque de l'appariement de type triplet [70, 71]. Ce résultat a été supporté davantage par des expériences de diffraction de neutrons polarisés [72]. Cependant, dans les dernières années, cette mesure exceptionnelle a en

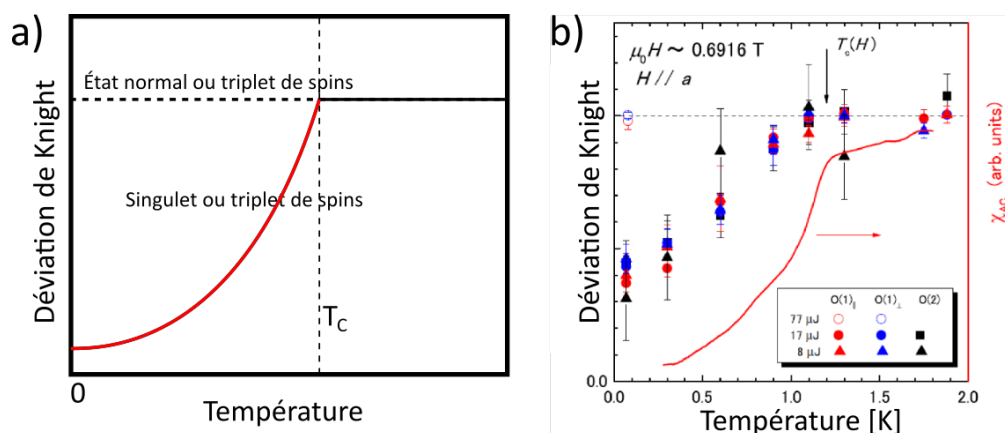


Fig. 3.16. a) Croquis des deux possibilités de décalage de Knight dans un métal ou bien un supraconducteur. Discussion dans le texte principal. b) Résultat expérimental récent du décalage de Knight. On y observe une chute, caractéristique des singulets. Image obtenue de la référence [69] sous la licence CC BY 4.0 et on a modifié les étiquettes des axes.

réalité été démontrée comme étant une conséquence de chauffage de l'échantillon. En réduisant la fluence du champ électromagnétique de la mesure, la nouvelle expérience conclue plutôt qu'il y aurait de l'appariement de type singulet [73, 69], avec le décalage de Knight d'une de ces expériences affiché à la figure 3.16 b). Un tel changement de conclusion est également survenu dans la reprise de l'expérience de diffraction de neutrons [74].

Conductivité thermique. — Une autre signature de la symétrie du paramètre d'ordre est la conductivité thermique dans l'état supraconducteur. La présence d'un gap entre deux états indique qu'il y a une séparation d'énergie entre eux. Dans un état supraconducteur, cette différence d'énergie est la quantité nécessaire pour briser la paire de Cooper et former deux électrons de conduction qui peuvent participer à la conduction. Ainsi, si tous les électrons qui ont une quantité de mouvement dans la direction du courant forment des paires, alors la conductivité devrait tendre vers zéro lorsque la température tend vers zéro. Si c'est le cas, les endroits où le gap est nul sur la surface de Fermi sont appelés des nœuds et on y retrouve des électrons qui ne forment pas de paires. Ces derniers peuvent alors participer à la conductivité. La dimensionnalité (un point, une ligne ou une aire) de la quantité d'électrons sans gap nous informe sur le type de loi de puissance qu'on observera en température.

Comme certaines symétries du gap imposent des nœuds bien particuliers, la conductivité thermique nous renseigne sur la symétrie à laquelle on a affaire. Par exemple, la figure 3.17 a) affiche la surface de Fermi γ du SRO. Si la fonction de gap se transforme comme un fonction $x^2 - y^2$, alors la ligne verte décrit une ligne de nœuds verticale protégée par symétrie. Si la fonction de gap se transforme comme la fonction z , alors la ligne bleue qui décrit une ligne de nœuds horizontale. La figure 3.17 b) montre des mesures expérimentales de la limite que la

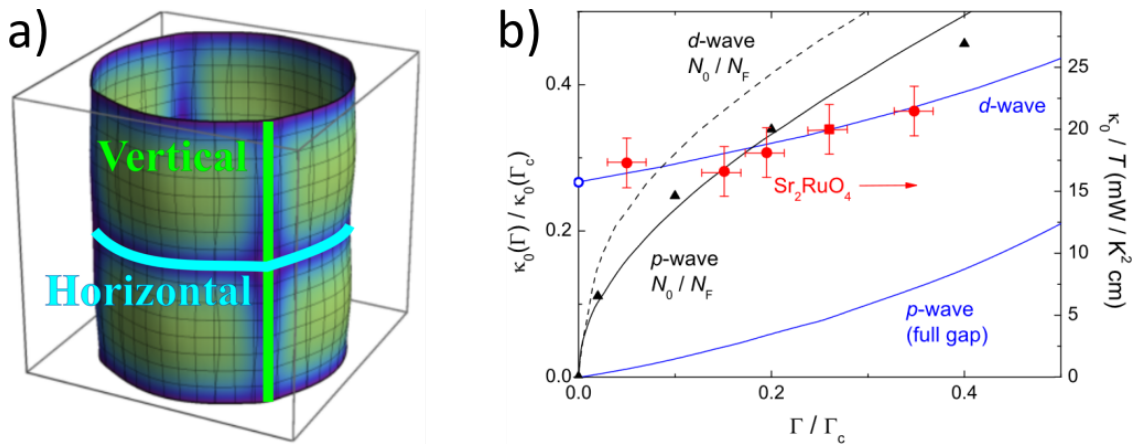


Fig. 3.17. a) Exemple de lignes de nœuds verticales ou horizontales. Image modifiée à partir de la référence [75] sous la licence CC BY 4.0. On a mis en évidence les lignes de nœuds. b) En bleu, résidu de la conductivité dans la limite où la température tend vers zéro en fonction de la quantité d'impureté. Les résultats sont interprétés comme suggérant de l'appariement de type d . En noir, densité d'états normalisée. Image obtenue de la référence [76] sous la licence CC BY 3.0.

température tend vers zéro de la conductivité thermique en fonction de la quantité d'impuretés. À zéro, elle n'est pas nulle ce qui signale la présence de nœuds sur la fonction de gap. Dans l'article de Hassinger *et al.* d'où proviennent ces données [76], plusieurs mesures concluent que la fonction de gap ressemble beaucoup à une fonction $x^2 - y^2$.

Brisure de l'inversion du temps. — Une signature observée dans le SRO et qui est assez rare en supraconductivité est la brisure de l'inversion du temps. Elle a été suggérée par des expériences de relaxation du spin muonique [77] (μ SR), dans l'effet Kerr polaire [78] et dans des expériences de traversée tunnel [79]. Ces expériences étudient la présence de champs magnétiques locaux et spontanés qui pourraient être générés par de petits courants. La façon typique de générer de tels courants est d'avoir une fonction de gap à deux composantes qui ont une phase complexe relative. Cette configuration indique un paramètre d'ordre topologique possédant un état de bord avec une énergie nulle et une certaine chiralité, tel qu'illustré à la figure 3.18 a). Une des manières de mesurer cet effet est le μ SR. Avec cette technique, on implante des muons polarisés dans le matériau. Sans courants électriques, le muon finit par se désintégrer dans le matériau et ainsi émettre un positron. Lorsqu'il y a des champs magnétiques dans le matériau, ceux-ci interagissent avec le spin du muon et modifient sa fréquence d'oscillation en relation avec un champ magnétique externe. Ainsi, les muons ont permis d'observer l'apparition spontanée d'un champ magnétique interne lorsque le SRO devient supraconducteur. Le croquis d'une signature d'un état chiral en μ SR est illustré à la figure 3.18 b).

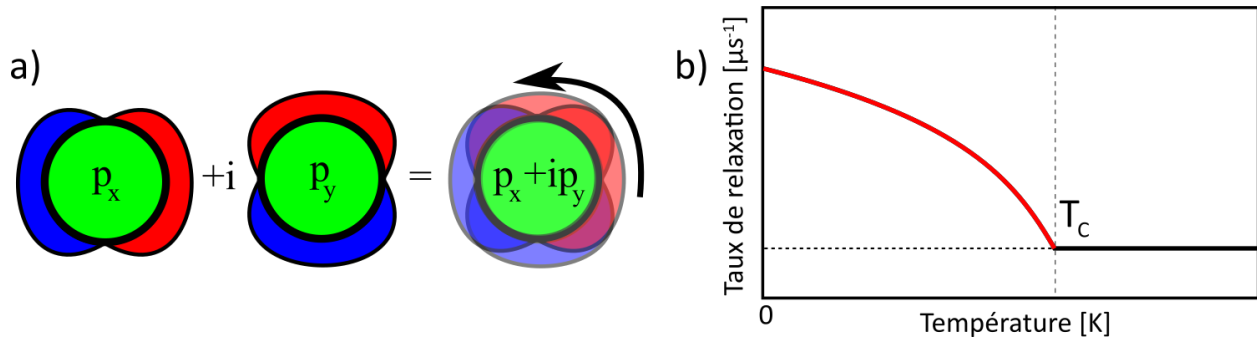


Fig. 3.18. a) Exemple d'un état à deux composantes qui brise la symétrie d'inversion du temps, l'état de type p chiral $p_x + ip_y$. b) Croquis d'une signature de brisure de l'inversion du temps dans une expérience de μ SR. Discussion de cette signature dans le texte.

Ultrasons. — Une autre évidence extrêmement révélatrice de la nature à deux composantes du paramètre d'ordre supraconducteur du SRO provient des expériences d'ultrasons. Avec ceux-ci, on peut exciter dans un matériau des modes de cisaillement avec des symétries particulières. Dans l'état supraconducteur, ces excitations contribuent à l'énergie libre F comme

$$F = F_{\Delta} + F_{\Delta-u} + F_u, \quad (3.22)$$

où les parties Δ , u et $\Delta - u$ sont les contributions de l'état supraconducteur, du mode de cisaillement et du couplage entre les deux, respectivement. Chacune de ces contributions doit

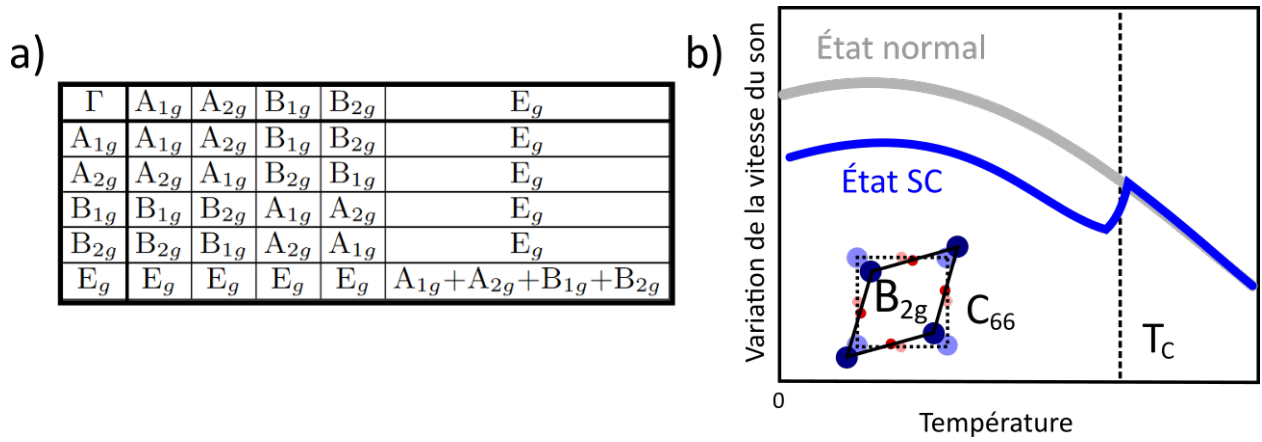


Fig. 3.19. a) Table du produit d'irreps paires sous inversion dans le groupe D_{4h} . b) Croquis de l'évidence d'un couplage entre la fonction de gap supraconductrice du SRO et le mode de cisaillement c_{66} , basé sur les résultats des références [80] et [81].

être un scalaire, et donc se transformer comme l'irrep triviale du cristal. Pour le groupe spatial D_{4h} , cette irrep est dénotée A_{1g} . On peut montrer qu'à l'ordre linéaire [80], le terme de couplage se transforme comme le produit $D_{\Delta} \otimes D_{\Delta} \otimes D_u$ avec D_u l'irrep du couplage et D_{Δ} l'irrep du paramètre d'ordre supraconducteur. La table des produits d'irreps de D_{4h} qui sont paires sous inversion est donnée à la figure 3.19 a). L'effet de ce couplage apparaît dans la vitesse du son dans le matériau. Dans le SRO, la comparaison entre l'état normal et l'état supraconducteur a démontré qu'il y avait un couplage des paires de Cooper avec le mode de cisaillement c_{66} d'irrep B_{2g} , illustré à la figure 3.19 b). Comme B_{2g} est la seule irrep dont le produit avec B_{2g} donne A_{1g} , il faut que $D_{\Delta} \otimes D_{\Delta}$ ait une composante qui se transforme également en B_{2g} . C'est une observation qui contraint grandement la symétrie du paramètre d'ordre qui doit alors absolument avoir au moins deux composantes. Les irreps E_g et E_u ont deux composantes dégénérées par symétrie, mais on peut également avoir des dégénérescences accidentelles comme par exemple $B_{1g} \oplus A_{2g}$, $B_{2u} \oplus A_{1u}$ ou même des combinaisons de plus de deux composantes comme $A_{1g} \oplus E_g$.

Pression uniaxiale. — Dans les dernières années, le SRO a été beaucoup étudié sous des conditions de pression uniaxiale. La manière réalisée dans Sunko *et al.* a été de placer un échantillon sur l'appareil illustré à la figure 3.20 a) [82]. Ils utilisent l'expansion thermique relative de l'aluminium et du titane afin de générer une compression sur l'échantillon. Il a été observé que dans de telles conditions, la température critique supraconductrice (T_C) peut augmenter de plus d'un facteur deux, illustré à la figure 3.20 b). Également, il a été montré que la pression où T_C est maximale correspond précisément au point où la surface de Fermi γ fusionne à travers ce qu'on appelle une transition de Lifshitz, illustré à la figure 3.20 c). Lorsque la surface γ se touche, elle atteint ici ce qu'on appelle une singularité de van Hove, soit une valeur en énergie telle que la densité d'états électroniques diverge. La raison donnée à la corrélation entre T_C et la singularité de van Hove est que tous ces états disponibles peuvent former des paires

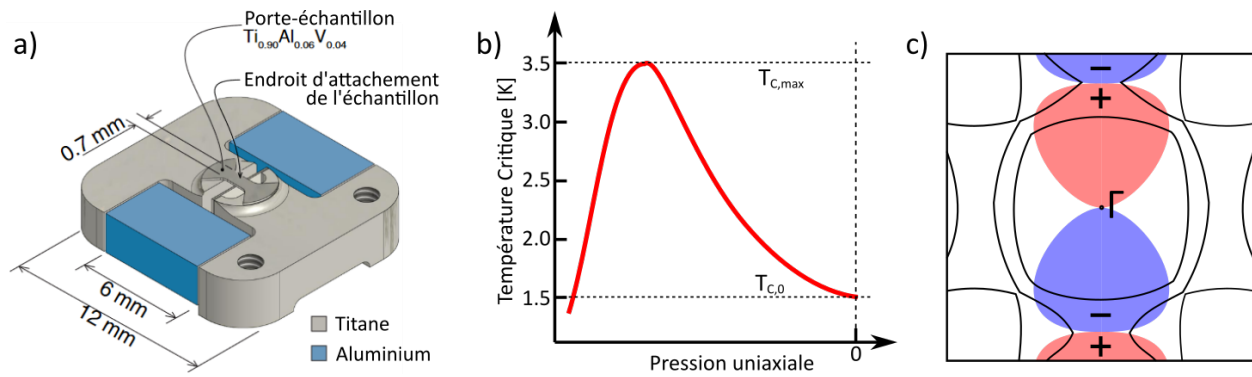


Fig. 3.20. a) Illustration de la manipulation expérimentale pour appliquer de la pression uniaxiale sur le SRO. Image obtenue de la référence [82] sous la licence CC BY 4.0. b) Croquis de la dépendance en température de la température critique supraconductrice. Image basée sur les mesures de la référence [83]. c) Croquis de la surface de Fermi à la pression où T_C est maximale en b). En couleurs, on donne un exemple d'une fonction d'onde impaire sous inversion, qui doit être nulle au point où la surface de Fermi γ fusionne. La surface de Fermi est inspirée des mesures ARPES de la référence [82] sous la licence CC BY 4.0.

et augmenter la stabilité de la phase supraconductrice. Cette explication est un fort argument en défaveur d'un paramètre d'ordre supraconducteur impair sous inversion, car le point de la transition de Lifshitz est également un point relié à lui-même sous inversion. Ainsi, la fonction de gap devrait être nulle à ce point, ce qui est incohérent avec l'augmentation de T_C .

Également, la pression uniaxiale est une méthode fantastique pour étudier la nature à deux composantes du paramètre d'ordre. La pression agit comme une perturbation du système et peut ainsi lever la dégénérescence entre les composantes. Ici, comme la symétrie en x et y du cristal est brisée, les irreps à deux composantes E_g et E_u se séparent en deux irreps à une composante [85]. Si la dégénérescence est accidentelle, on peut espérer favoriser l'une des composantes au profit de l'autre. De cette manière, on s'attend à séparer T_C de T_{TRSB} , la température

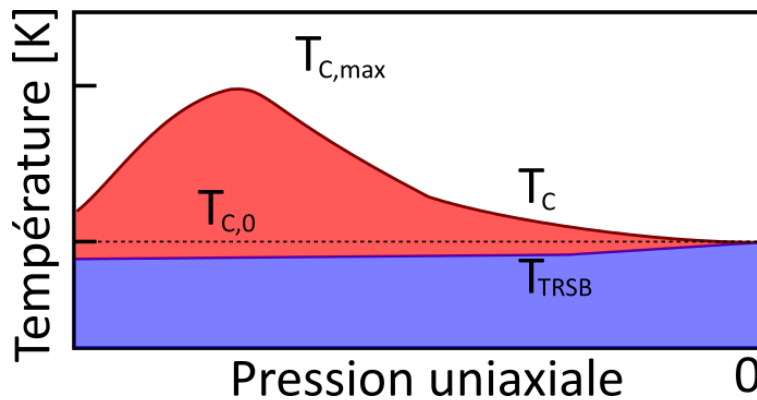


Fig. 3.21. Diagramme de phase construit à partir des résultats de la référence [84]. En regardant le taux de relaxation de spins muoniques, on observe que la température critique supraconductrice est différente de la température de brisure de l'inversion du temps.

à laquelle l'inversion du temps est brisée. C'est précisément ce qui a été réalisé dans une expérience de μ SR [84], dont un croquis des résultats est illustré à la figure 3.21. Ce que cette expérience suggère est que sans pression, l'état supraconducteur est formé de deux composantes α_1 et α_2 sous la forme $\alpha_1 \pm i\alpha_2$ et ainsi brise la symétrie d'inversion du temps. Lorsqu'on applique de la pression uniaxiale, α_1 a une température critique plus élevée que α_2 et ainsi, il y a une première transition entre l'état normal et α_1 . Continuant à réduire la température, α_2 entre en jeu pour former l'état $\alpha_1 \pm i\alpha_2$. Cette double transition observée en μ SR devrait absolument être observée en chaleur spécifique, qui est habituellement reconnue pour capter les moindre changement de symétrie d'un paramètre d'ordre. Cependant, des mesures extrêmement précises utilisant cette méthode n'ont observé aucune double transition dans le SRO [86]. C'est excessivement surprenant et incohérent et cela demeure l'un des plus grands mystères actuels de la phase supraconductrice du SRO.

3.4.3. Symétries possibles du paramètre d'ordre

La symétrie du paramètre d'ordre du SRO a toujours été équivoque. Après la découverte de sa supraconductivité [24], la prédiction qu'il était un type p triplet était basée sur ses similitudes avec l'hélium-3 [87] et la tendance ferromagnétique de matériaux dans la même série de Ruddlesden–Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ [56, 88]. Comme les mesures de susceptibilité de spin ont rapidement corroboré cette idée [70, 72] et que la brisure de l'inversion du temps impliquait des potentiels qubits quantiques, le paramètre d'ordre supraconducteur est longtemps resté étampé dans l'esprit collectif comme étant un type p chiral. Dans les dernières années, la pression uniaxiale et la reprise des mesures de susceptibilité de spin ont rapidement fait évoluer cette discussion loin de cette solution. On se tourne aujourd'hui vers beaucoup de différents types de solutions. Il y a de nouvelles propositions dégénérées par symétrie, ou bien accidentelles. Discutons à présent des scénarios dominants quant à la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur du SRO.

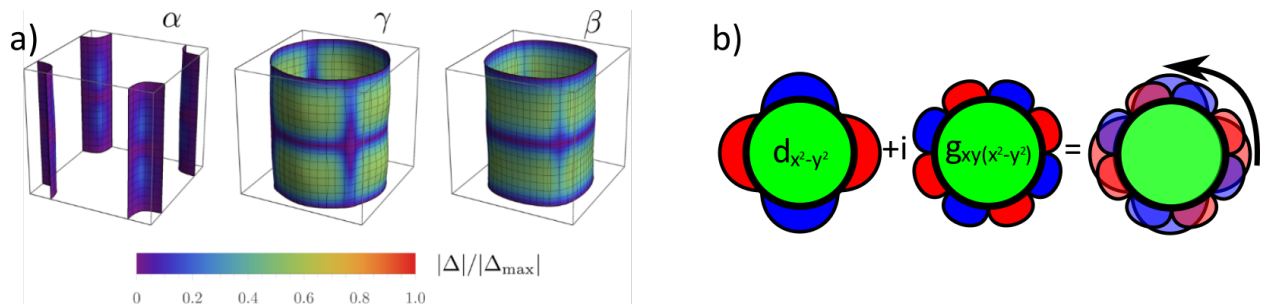


Fig. 3.22. a) Valeur d'un gap de symétrie $d_{zx} \pm id_{yz}$ sur les surfaces de Fermi α , β et γ du ruthénate de strontium. Image obtenue de la référence [75] sous la licence CC BY 4.0. b) Croquis d'un état de symétrie $d_{x^2-y^2} \pm ig_{xy(x^2-y^2)}$ projeté sur une surface de Fermi circulaire en deux dimensions.

Dégénérescence protégée par symétrie $d_{yz} \pm i d_{zx}$. — Comme la brisure de la symétrie d'inversion du temps est un phénomène plutôt rare, une dégénérescence accidentelle est moins attrayante car il n'y a absolument aucune trace de deux températures de transition à pression uniaxiale nulle. Étant donné les arguments favorisant la parité sous inversion, la seule irrep de dimensions deux paires sous inversion est E_g et elle respecte les observations des ultrasons. Les harmoniques sphériques réelles E_g ayant le plus petit moment cinétique sont les orbitales d_{zx} et d_{yz} , ainsi la version chirale $d_{zx} \pm i d_{yz}$ est un scénario qui gagne en popularité. Une telle possibilité de valeur du gap projeté sur les surfaces de Fermi du SRO est illustrée à la figure 3.22 a). Or, ces états ont une très forte dispersion selon l'axe z , notamment avec un noeud horizontal à $k_z = 0$. Le mécanisme proposé pour générer de la dispersion hors plan utiliserait le SOC de l'oxygène inter-planaire [75, 89]. Ceci est fortement incohérent avec la nature quasi-bidimensionnelle du SRO observée par résistivité. De plus, bien que cet état aurait certainement une température $T_C > T_{\text{TRSB}}$ sous pression uniaxiale, cette propriété devrait naturellement être observée dans la chaleur spécifique. Une autre possibilité obtenue de calculs sans SOC trouve une solution purement singulet de spins impaire sous échange des orbitales et impaire en fréquences [90]. Cette solution est intéressante et il faudrait comprendre quelle symétrie aurait les termes intra-orbitales puisqu'ils devraient être non-nuls par SOC, comme c'est discuté dans les articles A2 et A3.

Dégénérescence accidentelle $d_{x^2-y^2} \pm i g_{xy(x^2-y^2)}$. — Si la nature à deux composantes ne provient pas d'une irrep à deux dimensions comme E_g ou E_u , elle peut émerger d'une dégénérescence accidentelle. On s'attendrait à ce qu'un tel hasard soit facilement déstabilisable par une petite perturbation. Cependant, des expériences de μSR n'ont observé aucune transition à deux températures lorsque le SRO est soumis à une pression isotropique [91]. Il est tout de même possible que la dégénérescence accidentelle persiste avec une telle pression. Une autre pression intéressante à étudier serait la pression biaxiale.

L'état le plus naturel comme première composante est le $d_{x^2-y^2}$ d'irrep B_{1g} , réminiscent de la fonction de gap des cuprates discutée à la section 3.3.1. Cet état était préféré par les expériences de transport depuis longtemps à cause de la loi de puissance observée dans la conductivité thermique [76]. En microscopie à effet tunnel également, on a observé des signatures bien explicable par cette symétrie [92]. Similairement aux cuprates, cet état est favorisé par des fluctuations antiferromagnétiques de la bande γ , mais également par le vecteur d'emboîtement \mathbf{q}_{1D} , tel qu'expliqué dans l'article A1.

Comme deuxième composante, il y a eu plusieurs propositions. Un type s étendu, c'est-à-dire un état A_{1g} avec une structure non-triviale en impulsions et avec des noeuds [93, 94, 95], ou bien un état impair sous inversion [96]. Ces états émergeraient des fluctuations de spin causées par l'emboîtement parfait des surfaces de Fermi quasi-unidimensionnelles [60]. Malheureusement, ces possibilités ne respectent tout simplement pas les contraintes posées par les expériences d'ultrasons. Discutablement, la proposition la plus populaire est une deuxième

composante décrite par l'harmonique $g_{xy(x^2-y^2)}$ de l'irrep A_{2g} [97, 98, 99]. C'est un candidat naturel pour satisfaire les ultrasons, en plus d'être simplement une version de plus haut moment cinétique de la fonction $d_{x^2-y^2}$. Cette combinaison d'états utiliserait leur structure en impulsion \mathbf{k} ayant des nœuds commensurables, tel qu'illustré à la figure 3.22, pour minimiser l'effet de la transition en deux températures non-observées en chaleur spécifique. Toutefois, on s'attendrait tout de même à ce qu'il y ait une signature, ce qui reste inconsistant avec l'expérience.

Une proposition récente est la composition d'un type s étendu A_{1g} avec un état de type d_{xy} également étendu d'irrep B_{2g} , ce qui satisfait les ultrasons [100]. Cependant, cette proposition devrait également avoir une signature de double transition, et le caractère étendu de ces états leur confère beaucoup de gradient, ce qui peut paraître surprenant.

Notre approche. — Au final, toutes ces possibilités ont un problème commun, c'est-à-dire l'incapacité d'expliquer à la fois la signature d'une transition à deux températures en μSR et l'absence de signature en chaleur spécifique. Dans les articles des sections suivantes, nous étudions les instabilités supraconductrices dominantes depuis l'état normal du SRO de la manière suivante. Plutôt que de simuler l'état normal avec un simple modèle de liaisons fortes, nous l'obtenons en utilisant des méthodes réalistes basées sur les calculs *ab initio* comme la DFT, ou bien la DFT+DMFT. On projette la structure électronique sur l'atome corrélé de ruthénium. De ce modèle, on peut étudier les fonctions de Green à deux corps en incluant les interactions au niveau du vertex. On inclut les corrections du vertex dans le canal particule-trou en solutionnant l'équation de Bethe-Salpeter dans l'approximation de la phase aléatoire. Avec cette susceptibilité, on construit les interactions dans le canal d'appariement et on regarde les symétries des solutions de l'équation de Eliashberg qui ont les plus grandes valeurs propres. Tout au long de ces calculs, nous gardons le problème général en gardant une dépendance en impulsions, en spins, en orbitales ainsi qu'en fréquences. Nos derniers résultats sont affichés à la figure 3.23 et suggèrent une nouvelle solution qu'on dénote B_{1g}^+ en dégénérescence accidentelle avec A_{2g}^- .

Dégénérescence accidentelle entre B_{1g}^+ et A_{2g}^- . — Ces deux fonctions de gap sont discutées de long en large dans les articles A2 et A3. Elles sont excessivement complexes, car le SOC vient mélanger les nombres quantiques, on se retrouve alors avec des mélanges de contributions *SPOT* paires et impaires en fréquences, multi-orbitales et des mélanges spin-singulet et spin-triplet. L'état en bleu est un B_{1g}^+ très similaire au $d_{x^2-y^2}$ décrits précédemment. En rouge, on a un état A_{2g}^- dominé par des contributions impaires en fréquences. Ces deux irreps auraient effectivement la bonne signature dans les expériences d'ultrasons. La grande quantité de singulets de spin manifesterait une baisse dans la susceptibilité de spin tel que mesurée. En plus, étant donné que les contributions impaires en fréquences ne créent pas de gap au niveau de Fermi, l'état A_{2g}^- ne changerait pas les nœuds observés en conductivité thermique, qui semble être de type d . Finalement, et le plus intéressant, l'état impair en fréquences pourrait potentiellement n'avoir aucune signature en chaleur spécifique, alors qu'il aurait une signature en μSR .

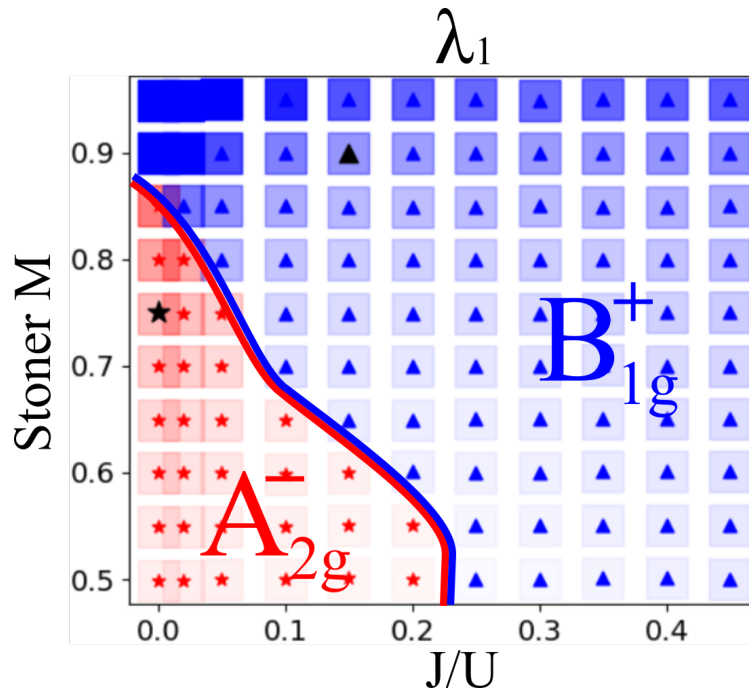


Fig. 3.23. Diagramme de phase des symétries des vecteurs propres dominants résultant de notre approche, qui inclut la dépendance en spins ainsi qu’en fréquences de la fonction de gap, en plus d’en impulsions et en orbitales. Image prise de l’article A3.

Ce serait une manière unique d’expliquer les observations contradictoires dans ce matériau. Cependant, beaucoup de travail reste à faire pour vérifier cette affirmation.

Références bibliographiques

- [1] Wikipédia, “Heike Kamerlingh Onnes — Wikipédia, l’encyclopédie libre,” 2021, [En ligne; Page disponible le 5-décembre-2021]. [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Heike_Kamerlingh_Onnes&oldid=188577188
- [2] H. Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl.*, vol. 29, Nov. 1911.
- [3] J. File and R. G. Mills, “Observation of Persistent Current in a Superconducting Solenoid,” *Physical Review Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 93–96, Feb. 1963. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.10.93>
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, “Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit,” *Naturwissenschaften*, vol. 21, no. 44, pp. 787–788, Nov. 1933. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01504252>
- [5] F. London and H. London, “The Electromagnetic Equations of the Supraconductor,” *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 149, no. 866, pp. 71–88, Mar. 1935. [Online]. Available: <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/149/866/71>
- [6] V. Ginzburg and L. Landau, “Phenomenological theory,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1950.
- [7] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity,” *Physical Review*, vol. 108, no. 5, pp. 1175–1204, Dec. 1957. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>

- [8] J. de Launay, “The Isotope Effect in Superconductivity,” *Physical Review*, vol. 93, no. 4, pp. 661–665, Feb. 1954. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.93.661>
- [9] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, 2nd ed., ser. International series in pure and applied physics. New York ; Montreal: McGraw Hill, 1996.
- [10] W. L. McMillan, “Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors,” *Physical Review*, vol. 167, no. 2, pp. 331–344, Mar. 1968. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.167.331>
- [11] J. R. Gavaler, “Superconductivity in Nb–Ge films above 22 K,” *Applied Physics Letters*, vol. 23, no. 8, pp. 480–482, Oct. 1973. [Online]. Available: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1654966>
- [12] N. F. Berk and J. R. Schrieffer, “Effect of Ferromagnetic Spin Correlations on Superconductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 17, no. 8, pp. 433–435, Aug. 1966. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.17.433>
- [13] D. D. Osheroff, R. C. Richardson, and D. M. Lee, “Evidence for a New Phase of Solid He³,” *Physical Review Letters*, vol. 28, no. 14, pp. 885–888, Apr. 1972. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.28.885>
- [14] D. Fay and A. Layzer, “Superfluidity of Low-Density Fermion Systems,” *Physical Review Letters*, vol. 20, no. 5, pp. 187–190, Jan. 1968. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.20.187>
- [15] B. T. Matthias, C. W. Chu, E. Corenzwit, and D. Wohlleben, “FERROMAGNETISM AND SUPERCONDUCTIVITY IN URANIUM COMPOUNDS,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 64, no. 2, pp. 459–461, Oct. 1969. [Online]. Available: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC223364/>
- [16] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, “Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCe₂Si₂,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 25, pp. 1892–1896, Dec. 1979. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1892>
- [17] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, Jun. 1986. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01303701>
- [18] Wikipedia contributors, “Woodstock of physics — Wikipedia, The Free Encyclopedia,” 2021, [Online; accessed 24-August-2021]. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Woodstock_of_physics&oldid=1034758522
- [19] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,” *Physical Review Letters*, vol. 58, no. 9, pp. 908–910, Mar. 1987. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>
- [20] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, “Superconductivity up to 164 K in HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+δ} (m=1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 6, pp. 4260–4263, Aug. 1994. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.4260>
- [21] D. A. Wollman, D. J. Van Harlingen, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, and A. J. Leggett, “Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDs,” *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 13, pp. 2134–2137, Sep. 1993. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2134>
- [22] P. J. Ray, *Structural Investigation of La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y}: Following a Staging as a Function of Temperature*. Niels Bohr Institute, Copenhagen University, 2015.

- [23] W. Commons, “File:Timeline of Superconductivity from 1900 to 2015.svg — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2021, [Online; accessed 11-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Timeline_of_Superconductivity_from_1900_to_2015.svg&oldid=579819970
- [24] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, “Superconductivity in a layered perovskite without copper,” *Nature*, vol. 372, no. 6506, pp. 532–534, Dec. 1994. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v372/n6506/abs/372532a0.html>
- [25] A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks, and Y. Maeno, “Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 2, no. 1, p. 40, Jul. 2017. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-017-0045-4>
- [26] C. Kallin and J. Berlinsky, “Chiral superconductors,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 5, p. 054502, 2016. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0034-4885/79/i=5/a=054502>
- [27] J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Profeta, R. Arita, and M. Eremets, “A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials,” vol. 856, pp. 1–78. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157320300363>
- [28] E. Maxwell, “Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury,” *Physical Review*, vol. 78, no. 4, pp. 477–477, May 1950. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.477>
- [29] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt, “Superconductivity of Isotopes of Mercury,” *Physical Review*, vol. 78, no. 4, pp. 487–487, May 1950. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.78.487>
- [30] H. Fröhlich, “Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature,” *Physical Review*, vol. 79, no. 5, pp. 845–856, Sep. 1950. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.79.845>
- [31] T.-S. Choy, J. Naset, S. Hershfield, C. Stanton, and J. Chen, “A database of Fermi surfaces in virtual reality modeling language,” in *APS March Meeting Abstracts*, 2000, pp. L36–042.
- [32] L. N. Cooper, “Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas,” *Physical Review*, vol. 104, no. 4, pp. 1189–1190, Nov. 1956. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.104.1189>
- [33] A.-M. Tremblay, “Quantum materials theory, from perturbation theory to dynamical meanfield theory (lecture notes),” 2019.
- [34] W. Kohn and J. M. Luttinger, “New Mechanism for Superconductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 15, no. 12, pp. 524–526, Sep. 1965. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.15.524>
- [35] A. Layzer and D. Fay, vol. 1, p. 135, 1971.
- [36] D. J. Scalapino, “Superconductivity and Spin Fluctuations,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 117, no. 3-4, pp. 179–188, Nov. 1999. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1022559920049>
- [37] —, “A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, no. 4, pp. 1383–1417, Oct. 2012, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.1383>
- [38] M. R. Norman, “Unconventional Superconductivity,” *ArXiv e-prints*, vol. 1302, p. arXiv:1302.3176, Feb. 2013. [Online]. Available: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2013arXiv1302.3176N>
- [39] N. E. Bickers, “Self-Consistent Many-Body Theory for Condensed Matter Systems,” in *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons*, ser. CRM Series in Mathematical Physics, D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, Eds. Springer, pp. 237–296. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/0-387-21717-7_6
- [40] P. B. Allen and R. C. Dynes, “Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 3, p. 905–922, Aug 1975.

- [41] J. Linder and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconductivity,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 91, no. 4, p. 045005, Dec. 2019, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.045005>
- [42] V. Berezinskii, “New model of the anisotropic phase of superfluid He³,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 20, no. 9, pp. 287–289, Nov. 1974. [Online]. Available: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1792/article_27363.pdf
- [43] J. Linder, A. Sudbø, T. Yokoyama, R. Grein, and M. Eschrig, “Signature of odd-frequency pairing correlations induced by a magnetic interface,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 21, p. 214504, Jun. 2010. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.214504>
- [44] A. M. Black-Schaffer and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconducting pairing in multiband superconductors,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 10, p. 104514, Sep. 2013. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.104514>
- [45] L. Komendová, A. V. Balatsky, and A. M. Black-Schaffer, “Experimentally observable signatures of odd-frequency pairing in multiband superconductors,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 9, p. 094517, Sep. 2015. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.094517>
- [46] L. Komendová and A. M. Black-Schaffer, “Odd-Frequency Superconductivity in Sr₂RuO₄ Measured by Kerr Rotation,” *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 8, p. 087001, Aug. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.087001>
- [47] C. Triola, J. Cayao, and A. M. Black-Schaffer, “The Role of Odd-Frequency Pairing in Multiband Superconductors,” *arXiv:1907.12552 [cond-mat]*, Jul. 2019, arXiv: 1907.12552. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1907.12552>
- [48] J. Schmidt, F. Parhizgar, and A. M. Black-Schaffer, “Odd-frequency superconductivity and Meissner effect in the doped topological insulator Bi₂Se₃,” *arXiv:1909.02921 [cond-mat]*, Sep. 2019, arXiv: 1909.02921. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1909.02921>
- [49] Y. Fuseya, H. Kohno, and K. Miyake, “Realization of Odd-Frequency p-Wave Spin–Singlet Superconductivity Coexisting with Antiferromagnetic Order near Quantum Critical Point,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 72, no. 11, pp. 2914–2923, Nov. 2003. [Online]. Available: <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.72.2914>
- [50] Wikimedia Commons, “File:Sr2Ruo4 Layered Perovskite Structure.svg — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2021, [Online; accessed 17-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Sr_2_Ru_O_4_Layered_Perovskite_Structure.svg&oldid=544528672
- [51] —, “File:Wallpaper group diagram p4m square.svg — Wikimedia Commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 17-August-2021]. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Wallpaper_group_diagram_p4m_square.svg&oldid=483849851
- [52] F. Lichtenberg, A. Catana, J. Mannhart, and D. G. Schlom, “Sr₂RuO₄: A metallic substrate for the epitaxial growth of YBa₂Cu₃O_{7-δ},” vol. 60, no. 9, pp. 1138–1140, 1992, publisher: American Institute of Physics. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.106432>
- [53] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, “Normal-state magnetoresistance of Sr₂RuO₄,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5505–5511, Mar. 1998, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5505>
- [54] F. B. Kugler, M. Zingl, H. U. R. Strand, S.-S. B. Lee, J. von Delft, and A. Georges, “Strongly Correlated Materials from a Numerical Renormalization Group Perspective: How the Fermi-Liquid State of Sr₂RuO₄ Emerges,” *Physical Review Letters*, vol. 124, no. 1, p. 016401, Jan. 2020, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.016401>

- [55] A. Tamai, M. Zingl, E. Rozbicki, E. Cappelli, S. Ricco, A. de la Torre, S. M. Walker, F. Y. Bruno, P. D. C. King, W. Meevasana, M. Shi, M. Radovic, N. C. Plumb, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. Berthod, H. Strand, M. Kim, A. Georges, and F. Baumberger, “High-resolution photoemission on Sr_2RuO_4 reveals correlation-enhanced effective spin-orbit coupling and dominantly local self-energies,” *Physical Review X*, vol. 9, no. 2, p. 021048, Jun. 2019, arXiv: 1812.06531. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1812.06531>
- [56] C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi, “Quasi-two-dimensional Fermi liquid properties of the unconventional superconductor Sr_2RuO_4 ,” *Advances in Physics*, vol. 52, no. 7, pp. 639–725, Nov. 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00018730310001621737>
- [57] A. Damascelli, K. M. Shen, D. H. Lu, N. P. Armitage, F. Ronning, D. L. Feng, C. Kim, Z. X. Shen, T. Kimura, Y. Tokura, Z. Q. Mao, and Y. Maeno, “Fermi surface of Sr_2RuO_4 from angle resolved photoemission,” vol. 114-116, pp. 641–646. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036820480000356X>
- [58] J. Mravlje, M. Aichhorn, T. Miyake, K. Haule, G. Kotliar, and A. Georges, “Coherence-Incoherence Crossover and the Mass-Renormalization Puzzles in sr_2ruo_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 9, p. 096401, Mar. 2011. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.096401>
- [59] O. Gingras, R. Nourafkan, A.-M. S. Tremblay, and M. Côté, “Superconducting Symmetries of Sr_2RuO_4 from First-Principles Electronic Structure,” *Physical Review Letters*, vol. 123, no. 21, p. 217005, Nov. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.217005>
- [60] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno, and Y. Mori, “Evidence for Incommensurate Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 16, pp. 3320–3323, Oct. 1999. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3320>
- [61] K. Iida, M. Kofu, N. Katayama, J. Lee, R. Kajimoto, Y. Inamura, M. Nakamura, M. Arai, Y. Yoshida, M. Fujita, K. Yamada, and S.-H. Lee, “Inelastic neutron scattering study of the magnetic fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 6, p. 060402, Aug. 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.060402>
- [62] S. Kunkemöller, P. Steffens, P. Link, Y. Sidis, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and M. Braden, “Absence of a Large Superconductivity-Induced Gap in Magnetic Fluctuations of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 118, no. 14, p. 147002, Apr. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.147002>
- [63] P. Steffens, Y. Sidis, J. Kulda, Z. Q. Mao, Y. Maeno, I. I. Mazin, and M. Braden, “Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 from Polarized Neutron Scattering: Implications for Superconductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 4, p. 047004, Feb. 2019, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.047004>
- [64] K. Iida, M. Kofu, K. Suzuki, N. Murai, S. Ohira-Kawamura, R. Kajimoto, Y. Inamura, M. Ishikado, S. Hasegawa, T. Masuda, Y. Yoshida, K. Kakurai, K. Machida, and S. Lee, “Spin gap and L modulated intensity at the low-energy incommensurate magnetic fluctuations in the superconducting state of Sr_2RuO_4 ,” *arXiv:1904.01234 [cond-mat]*, Apr. 2019. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/1904.01234v1>
- [65] K. Jenni, S. Kunkemöller, P. Steffens, Y. Sidis, R. Bewley, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and M. Braden, “Neutron scattering studies on spin fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 10, p. 104511, Mar. 2021, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.104511>
- [66] H. U. R. Strand, M. Zingl, N. Wentzell, O. Parcollet, and A. Georges, “Magnetic response of Sr_2RuO_4 : quasi-local spin fluctuations due to Hund’s coupling,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 12, p. 125120, Sep. 2019, arXiv: 1904.07324. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1904.07324>

- [67] I. I. Mazin and D. J. Singh, “Ferromagnetic Spin Fluctuation Induced Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 4, pp. 733–736, Jul. 1997. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.733>
- [68] J. P. Carlo, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, A. A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, T. J. Williams, G. M. Luke, C. R. Wiebe, Y. Yoshida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Taniguchi, and Y. J. Uemura, “New magnetic phase diagram of $(\text{Sr,Ca})_2\text{RuO}_4$,” *Nature Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 323–328, Apr. 2012. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n4/full/nmat3236.html>
- [69] K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo, and Y. Maeno, “Reduction of the 17O Knight Shift in the Superconducting State and the Heat-up Effect by NMR Pulses on Sr_2RuO_4 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 3, p. 034712, Mar. 2020, publisher: The Physical Society of Japan. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.89.034712>
- [70] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, “Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 identified by ^{17}O Knight shift,” *Nature*, vol. 396, no. 6712, pp. 658–660, Dec. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v396/n6712/full/396658a0.html>
- [71] K. Ishida, M. Manago, T. Yamanaka, H. Fukazawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and K. Miyake, “Spin polarization enhanced by spin-triplet pairing in Sr_2RuO_4 probed by NMR,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 10, p. 100502, Sep. 2015. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.100502>
- [72] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, “Polarized-Neutron Scattering Study of the Cooper-Pair Moment in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 25, pp. 5412–5415, Dec. 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.5412>
- [73] A. Pustogow, Y. Luo, A. Chronister, Y.-S. Su, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, N. Kikugawa, S. Raghu, E. D. Bauer, and S. E. Brown, “Constraints on the superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 from oxygen-17 nuclear magnetic resonance,” *Nature*, vol. 574, no. 7776, pp. 72–75, Oct. 2019. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1596-2>
- [74] A. N. Petsch, M. Zhu, M. Enderle, Z. Q. Mao, Y. Maeno, I. I. Mazin, and S. M. Hayden, “Reduction of the Spin Susceptibility in the Superconducting State of Sr_2RuO_4 Observed by Polarized Neutron Scattering,” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 21, p. 217004, Nov. 2020, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.217004>
- [75] H. G. Suh, H. Menke, P. M. R. Brydon, C. Timm, A. Ramires, and D. F. Agterberg, “Stabilizing even-parity chiral superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Research*, vol. 2, no. 3, p. 032023, Jul. 2020, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.032023>
- [76] E. Hassinger, P. Bourgeois-Hope, H. Taniguchi, S. René de Cotret, G. Grissonnanche, M. S. Anwar, Y. Maeno, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Vertical Line Nodes in the Superconducting Gap Structure of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review X*, vol. 7, no. 1, p. 011032, Mar. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.011032>
- [77] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sigrist, “Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Nature*, vol. 394, no. 6693, pp. 558–561, Aug. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v394/n6693/full/394558a0.html>
- [78] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, “High Resolution Polar Kerr Effect Measurements of Sr_2RuO_4 : Evidence for Broken Time-Reversal Symmetry in the Superconducting State,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 16, p. 167002, Oct. 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.167002>

- [79] F. Kidwingira, J. D. Strand, D. J. V. Harlingen, and Y. Maeno, “Dynamical Superconducting Order Parameter Domains in Sr_2RuO_4 ,” *Science*, vol. 314, no. 5803, pp. 1267–1271, Nov. 2006. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/314/5803/1267>
- [80] S. Benhabib, C. Lupien, I. Paul, L. Berges, M. Dion, M. Nardone, A. Zitouni, Z. Q. Mao, Y. Maeno, A. Georges, L. Taillefer, and C. Proust, “Ultrasound evidence for a two-component superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 ,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 194–198, Feb. 2021, number: 2 Publisher: Nature Publishing Group. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-020-1033-3>
- [81] S. Ghosh, A. Shekhter, F. Jerzembeck, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, M. Brando, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, and B. J. Ramshaw, “Thermodynamic evidence for a two-component superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 ,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 199–204, Feb. 2021, number: 2 Publisher: Nature Publishing Group. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-020-1032-4>
- [82] V. Sunko, E. Abarca Morales, I. Marković, M. E. Barber, D. Milosavljević, F. Mazzola, D. A. Sokolov, N. Kikugawa, C. Cacho, P. Dudin, H. Rosner, C. W. Hicks, P. D. C. King, and A. P. Mackenzie, “Direct observation of a uniaxial stress-driven Lifshitz transition in Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Aug. 2019. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-019-0185-9>
- [83] A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. H. Simon, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, “Strong peak in T_c of Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” *Science*, vol. 355, no. 6321, p. eaaf9398, Jan. 2017. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/355/6321/eaaf9398>
- [84] V. Grinenko, S. Ghosh, R. Sarkar, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Brückner, M. E. Barber, J. Park, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. S. Bobowski, T. Miyoshi, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, H. Luetkens, C. W. Hicks, and H.-H. Klauss, “Split superconducting and time-reversal symmetry-breaking transitions in Sr_2RuO_4 under stress,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 6, pp. 748–754, Jun. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-021-01182-7>
- [85] S.-O. Kaba and D. Sénéchal, “Group-theoretical classification of superconducting states of strontium ruthenate,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 21, p. 214507, Dec. 2019, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.214507>
- [86] Y.-S. Li, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. S. Gibbs, Y. Maeno, C. W. Hicks, J. Schmalian, M. Nicklas, and A. P. Mackenzie, “High-sensitivity heat-capacity measurements on Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 10, Mar. 2021, publisher: National Academy of Sciences Section: Physical Sciences. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/118/10/e2020492118>
- [87] T. M. Rice and M. Sigrist, “ Sr_2RuO_4 : an electronic analogue of ^3He ?” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 7, no. 47, p. L643, 1995. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/7/i=47/a=002>
- [88] Y. Liu, “Phase-sensitive-measurement determination of odd-parity, spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 7, p. 075001, 2010. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1367-2630/12/i=7/a=075001>
- [89] J. Clepkens, A. W. Lindquist, and H.-Y. Kee, “Shadowed triplet pairings in Hund’s metals with spin-orbit coupling,” *Physical Review Research*, vol. 3, no. 1, p. 013001, Jan. 2021, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.013001>
- [90] S. Käser, H. U. R. Strand, N. Wentzell, A. Georges, O. Parcollet, and P. Hansmann, “Inter-orbital singlet pairing in Sr_2RuO_4 : a Hund’s superconductor,” *arXiv:2105.08448 [cond-mat]*, May 2021, arXiv: 2105.08448. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2105.08448>
- [91] V. Grinenko, D. Das, R. Gupta, B. Zinkl, N. Kikugawa, Y. Maeno, C. W. Hicks, H.-H. Klauss, M. Sigrist, and R. Khasanov, “Unsplit superconducting and time reversal symmetry breaking transitions in Sr_2RuO_4 under

- hydrostatic pressure and disorder,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 3920, Jun. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-24176-8>
- [92] R. Sharma, S. D. Edkins, Z. Wang, A. Kostin, C. Sow, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, J. C. S. Davis, and V. Madhavan, “Momentum-resolved superconducting energy gaps of Sr_2RuO_4 from quasiparticle interference imaging,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 10, pp. 5222–5227, Mar. 2020, publisher: National Academy of Sciences Section: Physical Sciences. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/117/10/5222>
- [93] S. Raghu, S. B. Chung, and S. Lederer, “Theory of ‘hidden’ quasi-1D superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 449, no. 1, p. 012031, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/449/i=1/a=012031>
- [94] A. T. Rømer, D. D. Scherer, I. M. Eremin, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, “Knight Shift and Leading Superconducting Instability from Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 123, no. 24, p. 247001, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.247001>
- [95] A. T. Rømer and B. M. Andersen, “Fluctuation-driven superconductivity in Sr_2RuO_4 from weak repulsive interactions,” *Modern Physics Letters B*, vol. 34, no. 19n20, p. 2040052, Jul. 2020, publisher: World Scientific Publishing Co. [Online]. Available: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984920400527>
- [96] T. Scaffidi, “Degeneracy between even- and odd-parity superconductivity in the quasi-1D Hubbard model and implications for Sr_2RuO_4 ,” *arXiv:2007.13769 [cond-mat]*, Jul. 2020, arXiv: 2007.13769. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2007.13769>
- [97] S. A. Kivelson, A. C. Yuan, B. Ramshaw, and R. Thomale, “A proposal for reconciling diverse experiments on the superconducting state in Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, Jun. 2020. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-020-0245-1>
- [98] A. C. Yuan, E. Berg, and S. A. Kivelson, “Strain-induced time reversal breaking and half quantum vortices near a putative superconducting tetra-critical point in Sr_2RuO_4 ,” *arXiv:2106.00935 [cond-mat]*, Jun. 2021, arXiv: 2106.00935. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2106.00935>
- [99] J. Clepkens, A. W. Lindquist, X. Liu, and H.-Y. Kee, “Higher angular momentum pairings in inter-orbital shadowed-triplet superconductors: Application to Sr_2RuO_4 ,” *arXiv:2107.00047 [cond-mat]*, Jun. 2021, arXiv: 2107.00047. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2107.00047>
- [100] A. T. Rømer, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, “Superconducting state of Sr_2RuO_4 in the presence of longer-range coulomb interactions,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 6, p. 064507, Aug 2021.

Premier article.

Superconducting Symmetries of Sr_2RuO_4 from First-Principles Electronic Structure

par

O. Gingras¹, R. Nourafkan², A.-M. S. Tremblay³ et M. Côté⁴

- (¹) *Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*
- (²) *Département de Physique, Institut quantique, Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada*
- (³) *Département de Physique, Institut quantique, Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada*
et
Canadian Institute for Advanced Research, Toronto, Ontario, Canada M5G 1Z8
- (⁴) *Département de Physique and Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*

Cet article a été publié dans *Physical Review Letters*.

Les principales contributions des auteurs de cet article sont présentées.

- (1) Olivier Gingras a écrit la majorité de l'article et l'entièreté du matériel supplémentaire, en plus de réaliser l'entièreté des simulations numériques et du post-traitement incluant les figures.

- (2) Reza Nourafkan a écrit plusieurs sections de l'article, a eu l'idée de faire le calcul QP, a écrit les codes permettant de calculer les susceptibilités non-habillées, de les habiller et de résoudre l'équation de Eliashberg. Il était l'expert des codes et maîtrisait la DFT+DMFT et la physique à plusieurs corps.
- (3) André-Marie S. Tremblay a supervisé le projet, était l'expert en DMFT et en physique à plusieurs corps et a participé activement à la rédaction.
- (4) Michel Côté a supervisé le projet, était l'expert en DFT et a participé à la rédaction.

RÉSUMÉ. Malgré que les calculs de structures électroniques corrélées expliquent très bien l'état normal du Sr_2RuO_4 , sa symétrie supraconductrice est toujours inconnue. Ici, nous construisons l'interaction d'appariement originant des fluctuations de spin et de charge basées sur son état normal corrélé. Les corrélations réduisent significativement les fluctuations ferromagnétiques en faveur des antiferromagnétiques et augmentent l'appariement inter-orbital. À partir des équations de Eliashberg dans l'état normal, nous trouvons de l'appariement de type d singulet en spins proche d'instabilités magnétiques. Loin de ces instabilités, où les fluctuations de charge augmentent, nous trouvons deux triplets en spins qui brisent l'inversion du temps: un type s impair en fréquences, et un ensemble de deux appariement dégénérés qui sont inter-orbitales entre d_{xy} et (d_{yz}, d_{zx}) .

Mots clés : supraconductivité non-conventionnelle, multi-orbitale, impaire en fréquences, triplet de spins, paramètre d'ordre supraconducteur, ruthénate de strontium, théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie du champ moyen dynamique, fluctuations de spin, théorie de Eliashberg.

ABSTRACT. Although correlated electronic-structure calculations explain very well the normal state of Sr_2RuO_4 , its superconducting symmetry is still unknown. Here we construct the spin and charge fluctuation pairing interactions based on its correlated normal state. Correlations significantly reduce ferromagnetic in favor of antiferromagnetic fluctuations and increase inter-orbital pairing. From the normal-state Eliashberg equations, we find spin-singlet d -wave pairing close to magnetic instabilities. Away from these instabilities, where charge fluctuations increase, we find two time-reversal symmetry-breaking spin-triplets: an odd-frequency s -wave, and a doubly-degenerate inter-orbital pairing between d_{xy} and (d_{yz}, d_{xz}) .

Keywords: unconventional superconductivity, multi-orbital, odd-frequency, spin-triplet, superconducting order parameter, strontium ruthenate, density functional theory, dynamical mean field theory, spin fluctuations, Eliashberg theory.

Intensive experimental and theoretical studies have not yet yielded a definitive answer for the superconducting symmetry for Sr_2RuO_4 (SRO). Its similarities with ^3He [1] as well as experiments such as early temperature independent nuclear magnetic resonance across the critical temperature (T_c) [2, 3], polarized neutron scattering [4] and phase-sensitive tunneling experiments [5, 6, 7, 8] suggest a superconducting spin-triplet state. Moreover, muon spin relaxation [9] along with polar Kerr effect [10] revealed the breaking of time-reversal symmetry in its superconducting state. These two properties promptly lead to an assumption that the superconducting gap symmetry is chiral p -wave, implying a topological fully gapped state with \mathbf{d} -vector $\mathbf{d} = \hat{z}(k_x \pm i k_y)$ [11, 12].

On the other hand, low-temperature gapless excitations were found by various methods [13, 14, 15, 16]. Residual thermal conductivity at very low temperature is difficult to reconcile with a nodeless state and rather supports a d -wave nodal state [17]. Also, at the second critical magnetic field H_{c2} , the phase transition shows evidence of being first order and H_{c2} is much lower than expected in a spin-triplet superconductor [18, 19]. It suggests the existence of a pair-breaking mechanism similar to Pauli limiting, observed for spin-singlet superconductors. Furthermore, while uniaxial strain experiments showed that the critical temperature could be enhanced by approaching van Hove singularities (vHS), no signature of breaking of degeneracy between k_x and k_y was observed [20, 21]. Moreover, very recently, the magnetic susceptibility was re-measured and found to drop below T_c challenging a standard triplet pairing state [22, 23]. These opposing observations make SRO one of the most mysterious modern theoretical puzzle in superconductivity and any step towards a better understanding could unravel important knowledge [24].

The multi-orbital nature of the superconductivity in SRO complicates the analysis. Numerous studies have attempted to characterize the symmetry of SRO superconducting order parameter along with its dominant orbital host [25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39], yet this discussion remains open [24]. By contrast, the electronic structure of the normal state of SRO, including interaction-induced mass renormalizations, is well explained by first-principles approaches [40]. It is thus desirable to use the machinery that describes well the normal state in order to address the unconventional superconductivity in SRO. Here we take a major step in that direction by finding out the leading superconducting instabilities from solving the Eliashberg equations starting from its correlated electronic structure. [41]

SRO is a single-layer perovskite, with the ruthenium atom in the center of a tetragonally elongated octahedron of oxygen atoms. This configuration breaks the five-fold degeneracy of the $4d$ shell of ruthenium into t_{2g} and e_g states. There are four electrons residing on the t_{2g} subset, namely the d_{xy} , d_{yz} and d_{xz} orbitals, while the e_g orbitals remain empty. Such a partially filled $4d$ subshell hosts relatively strong local electronic interactions.

We thus start from a correlated electronic structure obtained using density-functional theory in the local density approximation plus dynamical mean-field theory (LDA+DMFT) [42]. The LDA part of the electronic structure is computed using the projector augmented-wave pseudopotential [43, 44] implemented in ABINIT [45, 46]. Although spin-orbit coupling in SRO affects some parts of the Fermi surface (FS) [47, 48, 49, 50], its effects on the spin and charge fluctuation spectra seems to be modest as we discuss in the supplemental material (SM) [51]. We neglect it at this stage. We incorporate the correlation effects on t_{2g} orbitals using the fully self-consistent LDA+DMFT [42, 52, 53] method with on-site Coulomb repulsion $U = 2.3$ eV and Hund's coupling $J = 0.4$ eV that are consistent with effective masses [40, 54].

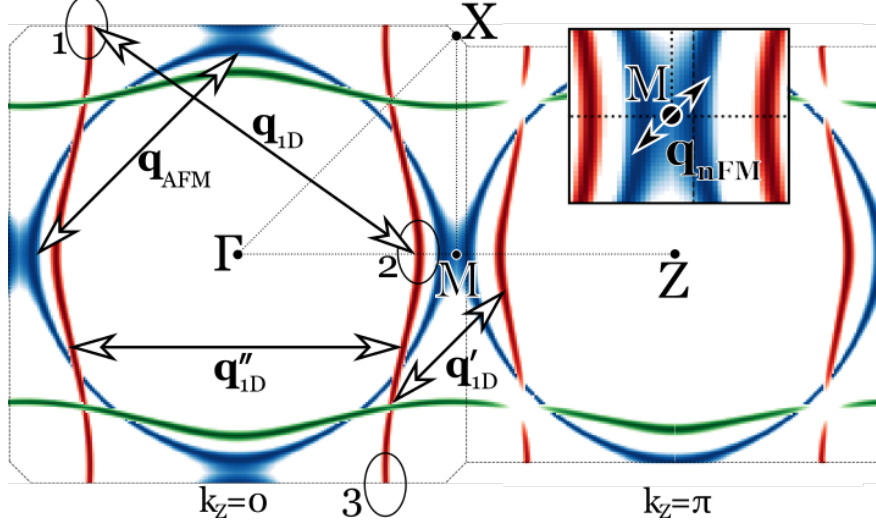


Fig. A1.1. Partial in-plane spectral weight of Ru t_{2g} orbitals on the FS with $k_z = 0$ (left) and $k_z = \pi$ (right) obtained from the LDA+DMFT calculation at $T = 100$ K. Here d_{xy} is blue, d_{yz} is green and d_{xz} is red. The two planes are next to each other because of the face-centered nature of the Brillouin zone. The principal nesting vectors are labeled. Important segments of the FS on the d_{yz} orbital are encircled and numbered. Inset: nearly ferromagnetic vector \mathbf{q}_{nFM} around the M point.

Figure A1.1 shows the LDA+DMFT in-plane partial spectral weights at the Fermi energy, $[\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega = 0)]_{ll}$ with l the orbitals d_{xy} , d_{yz} and d_{xz} illustrated by blue, green and red colors respectively. We interpret them as the FS of SRO, which consists of a cylindrical sheet (γ) and two quasi-one-dimensional (q1D) sheets (α and β): the γ band is mainly derived from the d_{xy} orbital and is close to a vHS, while the α and β bands are mainly derived from the d_{xz} and d_{yz} orbitals. The main nesting vectors for different FS pockets are illustrated on Fig. A1.1.

The effect of local correlations on the electronic structure, encoded in the self-energy Σ , is to shift the non-interacting eigenenergies and to introduce a finite lifetime to quasiparticles. The orbital l 's quasiparticle renormalization factor Z_l , where $Z_l^{-1} \simeq 1 - \text{Im}[\Sigma(i\omega_0)]_{ll}/\omega_0$ with ω_0 the first Matsubara frequency, is related to the effective mass enhancement via $m_l^*/m_l^{\text{LDA}} = Z_l^{-1}$. We find $Z_l^{-1} \sim 5.3, 3.8, 3.8$ for d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} , consistent with quantum oscillation measurements [55] and previous LDA+DMFT studies [40].

In spin and charge fluctuation mediated superconductivity, the Cooper pairing interaction is expressed in terms of spin and charge susceptibilities that measure the response to external magnetic or electric fields, respectively [56, 57, 58, 59]. They take large values at the wave vectors where the spin and charge fluctuations develop. The leading term is given by the bubble susceptibility

$$[\chi_{ph}^0(Q)]_{l_1 l_2; l_3 l_4} = -\frac{1}{N\beta} \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{G}_{\mathbf{K}+Q, l_1 l_3} \mathbf{G}_{\mathbf{K}, l_4 l_2}, \quad (\text{A1.1})$$

where in LDA (LDA+DMFT) \mathbf{G}_{K,l_1l_2} is the non-interacting (fully interacting) Green's function describing propagation of a particle from orbital l_2 to orbital l_1 with fermionic energy-momentum four vector $K \equiv (i\omega_m, \mathbf{k})$. The external bosonic energy-momentum four vector is Q and its momentum \mathbf{q} is called a nesting vector when the response is large because it nests different segments of the FS.

The propagator in an interacting system can be decomposed into coherent and incoherent parts: $\mathbf{G} \equiv \mathbf{G}^{coh} + \mathbf{G}^{incoh}$. Then the bubble susceptibility can be rewritten as the sum of two contributions: (i) one that comes from the product of the coherent (quasiparticle) parts of \mathbf{G} , (ii) another that comes from the scattering of the incoherent part with itself and with the coherent part [60]. The latter contribution is usually assumed smooth and featureless. The former contribution, that we will call quasiparticle, can be computed using $\mathbf{G}_{QP} = \mathbf{Z}^{1/2}[i\omega_n \mathbf{1} - \mathbf{H}_{QP}]^{-1} \mathbf{Z}^{1/2}$, where $\mathbf{H}_{QP} = \mathbf{Z}^{1/2}[\mathbf{H}_0 + \text{Re}\Sigma(0) - \mu\mathbf{1}]\mathbf{Z}^{1/2}$ [61]. It has been approximated in the literature by using the ARPES band structure in the expression $[\chi_{ph}^{0,QP}(Q)]_{l_1l_2;l_3l_4} \approx \sqrt{\mathbf{Z}_{l_1}\mathbf{Z}_{l_2}\mathbf{Z}_{l_3}\mathbf{Z}_{l_4}}[\chi_{ph}^{0,ARPES}(Q)]_{l_1l_2;l_3l_4}$ [62].

The important components of the bubble susceptibility in the particle-hole (p-h) channel, $\chi_{ph}^0(\mathbf{q}, \nu_n = 0)$, are plotted in Fig. A1.2 along a high-symmetry path. We highlight the effects of local electronic correlations by comparing the LDA, QP and LDA+DMFT bubble susceptibilities. Each panel shows the intra-orbital (inter-orbital) components with full (dashed) lines. The dominant peaks are labeled to correspond with the nesting wave vectors in Fig. A1.1.

The cos-like shape of the q1D orbitals causes strong nesting at $\mathbf{q}_{1D} \sim (\pm\pi, \pm 2\pi/3), (\pm 2\pi/3, \pm\pi)$, as can be seen from purely intra-orbital d_{xz} and d_{yz} components. Other peaks benefiting from

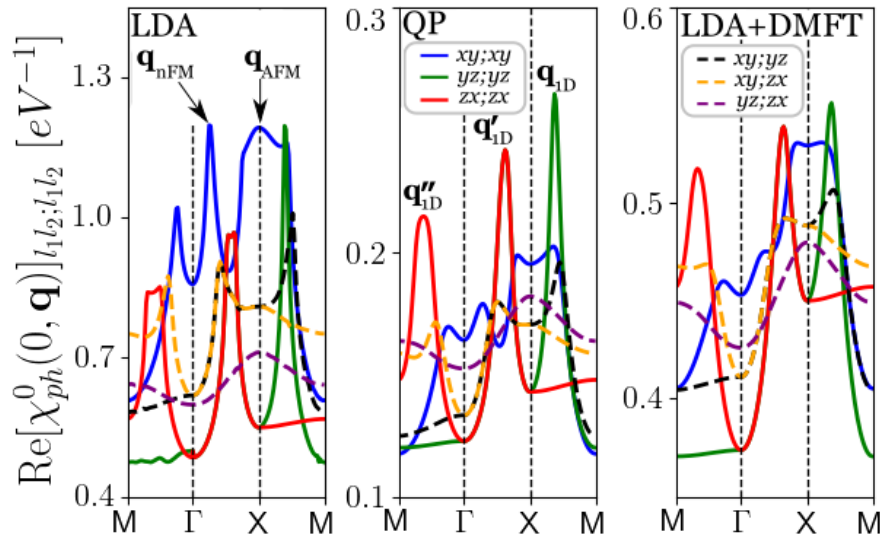


Fig. A1.2. Comparison between LDA (left panel), QP (middle panel) and LDA+DMFT (right panel) components of the bubble p-h susceptibility $[\chi_{ph}^0(\mathbf{q}, \nu_n = 0)]_{l_1l_2;l_1l_2}$ of SRO at $T = 100$ K. Each panel shows the intra-orbital (inter-orbital) components with full (dashed) lines. Dominant nesting vectors of Fig. A1.1 are labeled.

this q1D nature are \mathbf{q}_{1D}'' near the M point and $\mathbf{q}_{1D}' \sim (\pm 2\pi/3, \pm 2\pi/3)$ that corresponds to the neutron scattering observations in Ref. [63] and previous LDA+DMFT calculations [64].

The d_{xy} intra-orbital component exhibits a wide plateau around the antiferromagnetic (AFM) nesting vector $\mathbf{q}_{\text{AFM}} = (\pm\pi, \pm\pi)$ that connects states near vHSs. Moreover, these states also induce strong nearly ferromagnetic (nFM) fluctuations at small \mathbf{q}_{nFM} . The corresponding AFM and nFM instabilities compete in LDA, but in QP and LDA+DMFT the nFM peak is strongly suppressed by electron correlations, in agreement with inelastic neutron-scattering observations [65]. Therefore, correlation effects reduce the tendency towards ferromagnetic ordering.

In the LDA calculation, the dominant component of χ_{ph}^0 is the d_{xy} intra-orbital component. The d_{xy} orbital has the strongest mass enhancement, or smallest Z , so in QP the d_{xy} intra-orbital component is strongly reduced. Hence in QP, the dominant components are those from d_{xz} and d_{yz} . In the full LDA+DMFT calculation, however, all orbitals have comparable susceptibilities as can be seen from the right panel of Fig. A1.2.

The Cooper pairing susceptibility, to lowest order, is obtained from $[\chi_{pp}^0(0)]_{K,l_1l_2;K',l_3l_4} = (N\beta/2)\mathbf{G}_{K,l_1l_3}\mathbf{G}_{-K,l_2l_4}\delta_{K,K'}$. Fig. A1.3 shows the real part of several components of $(1/N\beta)\chi_{pp}^0(0)$ at the lowest fermionic frequency. The intra-orbital components (full lines) are purely real and show relatively sharp peaks at the position of FSs. In the LDA (not shown) and QP calculations, the peak heights are proportional to the corresponding orbital weight on the FSs and inversely proportional to the square of the Fermi velocity [58]. They get narrower when reducing temperature, implying that only electrons on FSs contribute to pairing. The correlation effects broaden these peaks, so electrons away from the Fermi level can contribute to pairing. Moreover, the inter-orbital components (dashed lines) are considerably enhanced by correlations, hence electrons on different orbitals can form Cooper pairs.

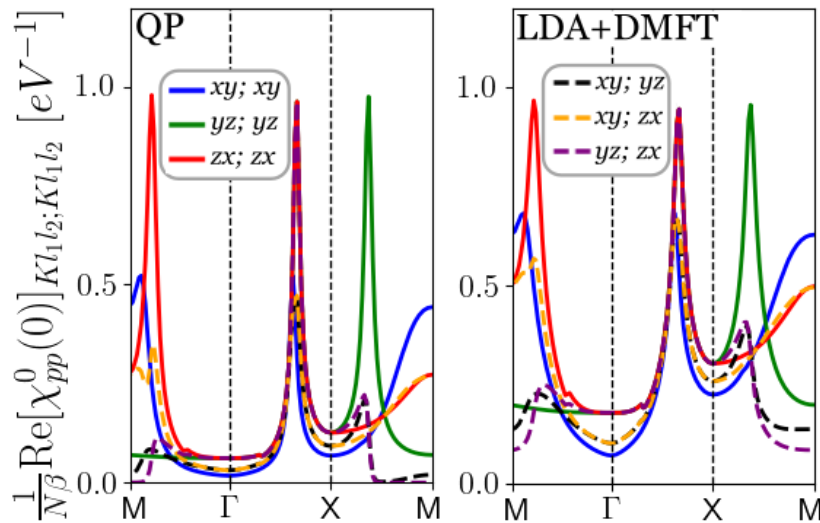


Fig. A1.3. Real part of the bubble pairing susceptibility at the lowest fermionic frequency along a high-symmetry path for QP (left panel) and LDA+DMFT (right panel).

In an interacting system, a propagating particle excites p-h pairs. This modifies the propagator and hence the bubble susceptibility. These corrections are captured in the LDA+DMFT calculation. However p-h excitations can be absorbed by a propagating hole, leading to a correction that is not included in the bubble susceptibility. This correction can be accounted for using the Bethe-Salpeter equation as

$$\chi_{ph}^{d/m}(Q) = \frac{\chi_{ph}^0(Q)}{\mathbf{1} + I - \Gamma_{ph}^{d/m} \chi_{ph}^0(Q)}, \quad (\text{A1.2})$$

where $\Gamma^{d/m}$ denotes p-h irreducible amplitudes for all scattering processes in density and magnetic channels. Here, we use the random phase approximation (RPA), which approximates the irreducible vertex functions with uniform and static (momentum and frequency independent) ones, as was done to study superconductivity in the cuprates [56, 57] and the iron-based superconductors [58, 59, 66, 67, 68, 69]. In this approximation, the irreducible vertex functions are parametrized with screened interaction parameters U_s and J_s which are different from the bare interaction parameters entering in the DMFT calculations [51, 59]. As one can see from Eq. (A1.2) an instability in the magnetic (charge) channel occurs once the largest eigenvalue of $\Gamma_{ph}^m \chi_{ph}^0(Q)$ ($-\Gamma_{ph}^d \chi_{ph}^0(Q)$) reaches unity. Hence, the Stoner factors, denoted $S^{m(d)}$ and defined by the largest eigenvalue, measure proximity to an instability.

The Cooper pairing interaction can be written in term of these susceptibilities, Eq. (A1.2), as explained in SM [51]. In the singlet (triplet) channel, the charge and spin fluctuations compete (cooperate) in the effective pairing interaction. Their magnitude is determined by the J_s/U_s ratio. At $J_s = 0$, the intra- and inter-orbital interaction strengths are equal, hence, there is no energy difference between electronic configurations with electrons in the same orbital or in different ones. This leads to large charge fluctuations. On the other hand, a finite J_s decreases the charge fluctuations.

Before showing results of detailed calculations in Fig. A1.S5, it is instructive to analyze the pairing interaction to understand what pairing symmetries are most natural. Since RPA vertex functions are momentum independent, the RPA dressed susceptibilities share peak structures similar to the bubble ones, but with changes in relative magnitude that can become important close to instabilities. Nevertheless, by inspecting the bubble susceptibilities one can gain insights about the possible pairing symmetries. Here we consider d_{xy} and (d_{xz}, d_{yz}) separately and discuss their possible gap symmetries in the spin-singlet and triplet channels. We begin our preliminary discussion with the intra-orbital pairing and then comment on the possibility of inter-orbital pairing.

In the singlet channel, the overall pairing interaction is repulsive, requiring a sign changing gap symmetry. The dominant nesting vectors of the d_{xy} orbital corresponds to the plateau near \mathbf{q}_{AFM} . Although the nesting condition seems poor, it is the leading wave vector for fluctuations

because it connects the FS states around vHSs. Hence, a gap function with large superconducting gap value at the FS patches around vHSs would have a much lower energy than the normal state, making a gap function with d -wave $\cos k_x - \cos k_y$ symmetry a prime candidate. In the LDA calculation, the nFM peak promotes degenerate gap functions with p -wave $\sin k_x$ or $\sin k_y$ symmetries. To satisfy Pauli's principle, these spin-singlet intra-orbital odd-parity states are odd in frequency and therefore have a vanishing equal-time order parameter [51, 70, 71]. It was shown that odd-frequency states are thermodynamically stable and exhibit ordinary Meissner effect [71, 72, 73]. Comparing to $\cos k_x - \cos k_y$ symmetry, the latter should be sub-leading gap symmetries due to nearby vHS. They become even less likely in LDA+DMFT because the nFM peak is suppressed by interaction.

The d_{xz} (d_{yz}) q1D orbitals have dominant nesting vectors at \mathbf{q}_{1D} , which is compatible with a singlet gap of the form $\cos k_x$ ($\cos k_y$) with nodes on the FS near $k_x = \pm\pi/2$ ($k_y = \pm\pi/2$). If the two orbitals are out of phase, then the resulting gap function has d -wave $\cos k_x - \cos k_y$ symmetry, while an in-phase gap function would rather have an s^\pm symmetry [51].

Coupling all the orbitals together, the most probable singlet gap symmetry has $\cos k_x - \cos k_y$ d -wave symmetry.

In the triplet channel, the pairing interaction has both attractive and repulsive components, involving particle and hole momenta ($K \uparrow, K' \downarrow$) (for the $S^z = 0$ case). The attractive (repulsive) parts are maximum when the transferred momentum $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ ($\mathbf{k}' + \mathbf{k}$) is equal to a nesting vector and $\omega'_m = \omega_m$ ($-\omega_m$) [51]. For the d_{xy} orbital, both attractive and repulsive components pair the same states because for $\mathbf{k} = (\pi, 0)$ and $\mathbf{k}' = (0, \pi)$ both $\mathbf{k}' \pm \mathbf{k}$ correspond to \mathbf{q}_{AFM} , which is where d_{xy} 's intra-orbital susceptibility peaks (see Fig. A1.2). For an even-frequency gap, these components therefore compete with each other leading to an overall suppression of Cooper pairing. This also can be seen differently. In the even-frequency triplet channel, the intra-orbital gap function has odd-parity, i.e., $\Delta(-\mathbf{k}) = -\Delta(\mathbf{k})$. It is maximum at the momentum position of the vHSs. However, as can be seen from Fig. A1.1, the vHSs momenta are almost time-reversal invariant momenta (TRIM). A TRIM satisfies $\mathbf{k}_{TRIM} = -\mathbf{k}_{TRIM} + \mathbf{b}$ with \mathbf{b} a reciprocal lattice vector, which implies $\Delta(-\mathbf{k}_{TRIM}) = \Delta(\mathbf{k}_{TRIM})$ [74]. This contradicts the odd-parity relation. Hence, electrons on the d_{xy} orbital would not condense in an odd-parity pairing channel. Another possibility is an intra-orbital odd-frequency state, for which attractive and repulsive components of the interaction cooperate leading to an enhancement of Cooper pairing. Benefiting from vHSs, a gap function with s -wave symmetry $\Delta_0 + \Delta_1(\cos k_x + \cos k_y)$ is preferred as suggested for q1D systems [75].

For (d_{xz}, d_{yz}) orbitals, attractive and repulsive parts of the interaction pair different states. For example, for d_{xz} (red curves in Fig. A1.1 with numbers labelling encircled states), the attractive part pairs states 1 and 2 on two FS branches. On the figures, these states are connected with \mathbf{q}_{1D} . On the other hand, the dominant repulsive part pairs states 2 and 3 on the same FS branch. The resulting even-frequency gap function has two nodes on each FS branch and the

two FS branches are out of phase. Furthermore, if gap functions for d_{xz} and d_{yz} orbitals are out of phase by $\pi/2$ then the resulting gap symmetry is what is predicted by Ref. [76]. If the gap is odd in frequency, the requirement of odd-parity is lifted and the $\Delta_0 + \Delta_1 \cos k_x$ ($\Delta_0 + \Delta_1 \cos k_y$) symmetry for the d_{yz} (d_{xz}) orbital is preferred. The gap function is maximum at $k_y = (0, \pm\pi)$ ($k_x = (0, \pm\pi)$) where there are more states.

With all orbitals included, the most probable gap symmetry in the triplet channel has an odd-frequency $\Delta_0 + \Delta_1 (\cos k_x + \cos k_y)$ extended s -wave symmetry.

All intra-orbital pairing described so far are non-local. Considering the inter-orbital pairing, a *local* pairing mechanism becomes possible. Even in the presence of electronic repulsion, such pairing arises from Hund's coupling and promotes spin-triplet inter-orbital states that are odd under exchange of orbitals with an almost uniform momentum dependence (see SM for a detailed analysis of the pairing interaction components promoting inter-orbital Cooper pairing). Such states have been discussed in the context of SRO [77].

To tell apart all these possibilities, we performed an unbiased calculation by searching the leading eigenvalues and corresponding gap functions of the linearized normal-state Eliashberg equation for different combinations of J_s and U_s [51]. Since the precise values of these parameters are unknown, we work with physically relevant ranges for S^m and J_s/U_s . We focus on S^m between 0.5 and 0.95 as SRO is considered to be in the vicinity of a magnetic instability because 3% of manganese doping is enough to reach a magnetically ordered phase [78]. For J_s/U_s , various values appear in the literature, ranging between 0 and 0.5 [33, 34, 35, 36].

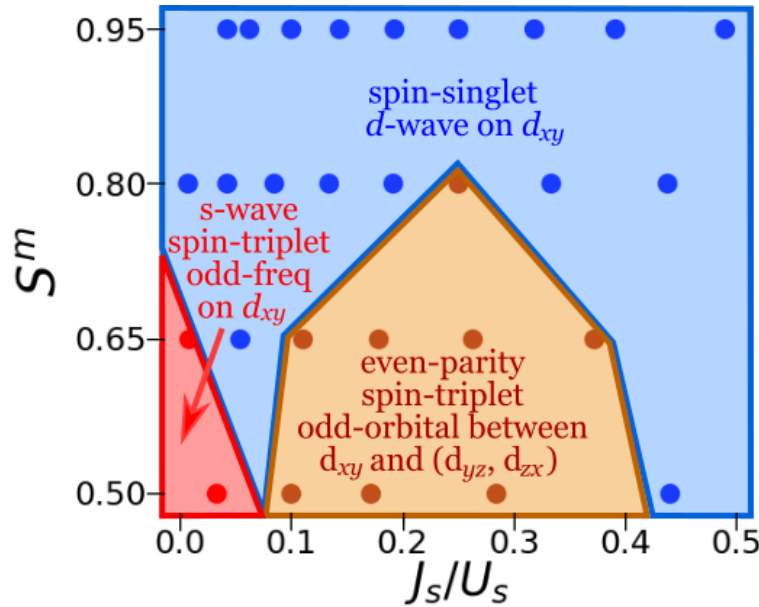


Fig. A1.4. Phase diagram of the leading superconducting instabilities. A lower J_s/U_s implies more charge fluctuations, while the magnetic Stoner factor S^m quantifies the proximity to a magnetic instability.

Although we calculated several leading eigenvectors [51], Fig. A1.4 shows only the leading gap symmetry for various points in parameters space. A feature present in all of them is the importance of the d_{xy} orbital as a host, consistent with experiments [79, 80]. In the vicinity of a magnetic transition, the system is dominated by a spin-singlet $d_{x^2-y^2}$ -wave state hosted by the d_{xy} orbital. At smaller S^m , charge fluctuations are important and compete against (collaborate with) spin fluctuations in the singlet (triplet) channel. Thus the d -wave state is suppressed and two spin-triplet states become dominant: (i) an odd in frequency intra-orbital s -wave state hosted by the d_{xy} orbital and (ii) a set of degenerate even-parity, odd-orbital gap functions that pair states between the d_{xz} and (d_{xz}, d_{yz}) orbitals.

Both of these symmetries are promising candidates to explain experimental results in SRO. The odd-frequency gap function can lead to an intrinsic Kerr effect as observed in SRO [81]. Also, the vanishing of its order parameter at zero frequency could mimic the presence of nodes since the building up of its gap away from the FS changes the quasiparticle spectrum [82], an effect that could be interpreted as the V-shape density of state observed in tunneling spectroscopy studies [83]. Measurements of the zero-bias tunneling under magnetic fields, proposed as a fingerprint for odd-frequency in MgB_2 [84], would be relevant in the present context. In the odd-orbital pairing, the two degenerate order parameters Δ_1, Δ_2 can either form nematic states that break C_4 or form chiral states that break time-reversal symmetry as $\Delta_1 \pm i\Delta_2$.

In summary, we performed a systematic search for superconducting states of SRO from a LDA+DMFT electronic structure combined with static vertex functions (RPA). Using spin and charge fluctuation mediated pairing, we found that in proximity to a magnetic instability, the spin-singlet d -wave state is favored by AFM fluctuations. Further away from the magnetic instability, charge fluctuations become sizeable, promoting two spin-triplet states: an odd-frequency s -wave state and a doubly degenerate odd-orbital state that pairs electrons between d_{xy} and (d_{yz}, d_{xz}) . Both states are interesting candidates for superconductivity in SRO. Consequences on physical observables of these two pairing states should be studied in details.

Acknowledgments

This work has been supported by the Canada First Research Excellence Fund, the Fonds de Recherche du Québec—Nature et Technologie (FRQNT), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) under grants RGPIN-2014-04584 and RGPIN-2016-06666, and by the Research Chair in the Theory of Quantum Materials (AMST). Simulations were performed on computers provided by the Canadian Foundation for Innovation, the Ministère de l'Éducation des Loisirs et du Sport (Québec), Calcul Québec, and Compute Canada.

Supplemental Materials: Superconducting Symmetries of Sr_2RuO_4 from First-Principles Electronic Structure

In this Supplemental Material, we show in the first section the non-interacting LDA bands, with and without spin-orbit coupling (SOC). This allows us to argue that SOC does not substantially modify the susceptibilities in either the particle-particle or particle-hole channels. The second section recalls the Eliashberg equation and pairing vertex entering the calculations. The third section explains the difference between the present and the standard uses of the Eliashberg theory. The fourth section discusses the properties of the various gap functions. The fifth section presents the leading eigenvalues and the symmetry of the corresponding eigenvectors for various Stoner factors. Finally, the last section presents a detailed analysis of the pairing interaction components promoting inter-orbital Cooper pairing.

Spin-orbit Coupling

Spin-orbit coupling (SOC) was neglected in this work because it necessitates a more general formulation of the pairing vertex, yet to be developed. Moreover, we believe that including it

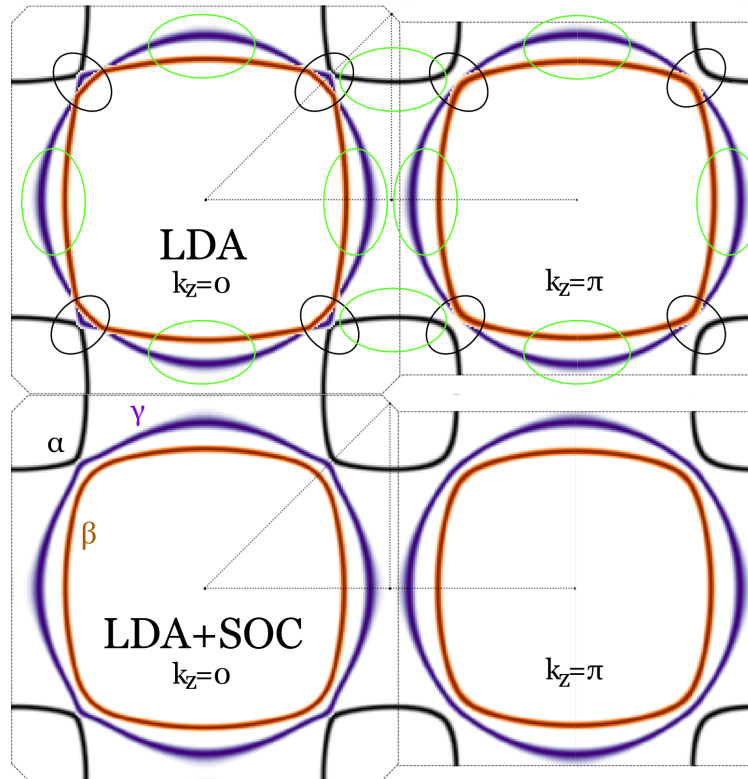


Fig. A1.S1. Fermi surfaces in a) LDA and b) LDA+SOC at $k_z = 0$ (left) and $k_z = \pi/c$ (right). Highly degenerate regions are encircled in black and important nesting regions in light green.

would only generate modest consequences on the results of this work and this section explains why.

Fig. A1.S1 shows all components of the partial spectral weight $[A(\mathbf{k}, \omega = 0)]_{nn}$ in the band basis that cross the Fermi surface. There are three such bands, namely α , β and γ . A_{nn} are interpreted as the Fermi surface (FS). The FS in the top panels was obtained from density-functional theory in the local density approximation (LDA) and the lower panel ones from LDA with SOC (LDA+SOC). The main effect of including SOC is to mix the orbital content near degenerate points, circled in black on Fig. A1.S1. The degeneracy is lifted and thus the FS slightly changes, with impacts on the band nesting, the orbital character and the spin character of the resulting bands [47, 48, 49].

However, the region contributing most to spin-fluctuations, circled in light green on Fig. A1.S1, are away from these band-mixing points. It suggests that the bare particle-hole (p-h) susceptibility should not change significantly between LDA and LDA+SOC. Figure A1.S2 compares, between LDA (full lines) and LDA+SOC (dashed lines), the intra-band (a and c) and inter-band (b and d) components of the bubble susceptibilities in the particle-particle (p-p) (a and b) and particle-hole (p-h) (c and d) channels.

In the p-p channel, the main changes occurs between Γ and X , which are precisely the nearly degenerate points encircled in black on Fig. A1.S1. The intra-orbital components illustrates the separation of the bands. Consequently, the inter-orbital peak between the γ and (α , β) bands is split.

In the p-h channel, there is a slight difference all around the Brillouin zone between LDA and LDA+SOC because of various changes in the FS. Nevertheless, all the leading peaks keep similar positions, even though some are a bit suppressed. Thus no significant changes in the gap functions are expected.

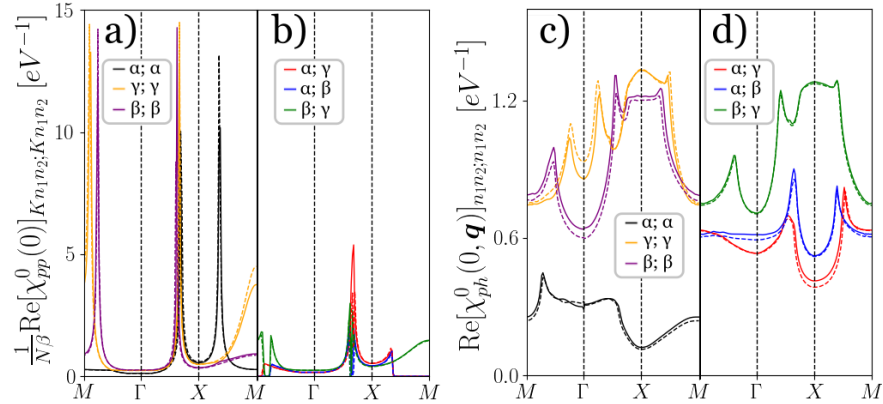


Fig. A1.S2. Bubble susceptibilities in the band basis for both LDA (full lines) and LDA+SOC (dashed lines) a)-b) Dominant components of the particle-particle susceptibility at the lowest fermionic frequency and c)-d) dominant particle-hole susceptibility. Intra-band components are in a)-c) and inter-band components are in b)-d), respectively.

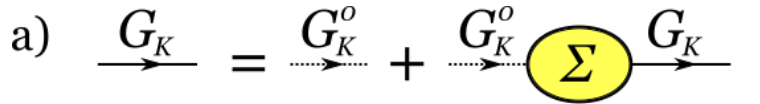
The effect of SOC was argued not to affect the correlation-induced renormalizations incorporated through dynamical mean-field theory (DMFT) [50]. The previous conclusions should thus remain true in the LDA+SOC+DMFT framework, although further studies should be made.

Bethe-Salpeter equation and Random phase approximation

In an interacting system, the propagating particle-hole excitations interact with their environment through their self-energy cloud and with each other by exchanging multiple real or virtual p-h excitations. According to the Bethe-Salpeter equation, the dressed susceptibilities can be decomposed into the bubble susceptibility and the vertex corrections as shown in the Fig. A1.S3 b). The propagator lines in this equation are described by the fully interacting Green's function obtained from LDA+DMFT which includes the self-energy, as shown in Fig. A1.S3 a). We use the bare parameters $U = 2.3$ and $J = 0.4$ in our LDA+DMFT calculation. These parameters are the ones used in previous LDA+DMFT calculations that concerned effective masses and spectral weight. The bubble susceptibilities $\chi_{ph/pp}^0$ introduced in the main text correspond to the lowest perturbation order of the response functions. We construct them from the fully interacting Green's function.

In the p-h channel, the dressed susceptibility includes the vertex correction part as well. Calculating this part requires the irreducible vertex function Γ_{ph} , as shown in Fig. A1.S3 b). Here, we approximate this vertex using the local and static Coulomb vertex $\Gamma_{ph}^{0,d/m}$, obtained from the rotationally invariant Slater-Kanamori Hamiltonian. It yields

$$[\Gamma_{ph}^{0,d(m)}]_{l_1 l_2; l_3 l_4} = \begin{cases} U_s & (U_s) & l_1 = l_2 = l_3 = l_4 \\ -U'_s + 2J_s & (U'_s) & l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4 \\ 2U'_s - J_s & (J_s) & l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4 \\ J_s & (J_s) & l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3 \\ 0 & (0) & \text{otherwise} \end{cases} \quad (\text{A1.S1})$$

a) 

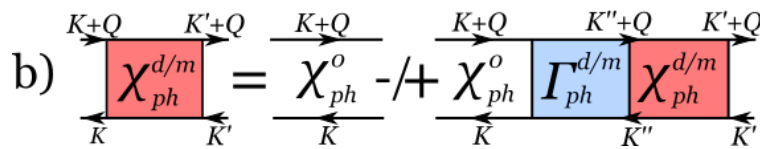
b) 

Fig. A1.S3. a) The fully interacting Green's function \mathbf{G} is constructed from the bare Green's function \mathbf{G}^0 and the self-energy Σ . b) The dressed particle-hole susceptibility χ_{ph} can be decomposed into the bubble susceptibility χ_{ph}^0 and the vertex correction part. The bubble susceptibility describes independent, but interaction-renormalized, propagation of a particle-hole (p-h) excitation and is obtained from fully interacting Green's function \mathbf{G} .

where U_s (U'_s) is the local and static screened intra-orbital (inter-orbital) on-site Coulomb repulsion. Because of rotational invariance, one has $U'_s = U_s - 2J_s$ and J_s is the Hund's coupling. This approximation corresponds to the lowest order of parquet equations for the vertex and to the random phase approximation for the density and magnetic susceptibilities. The dressing of spin and charge fluctuations is performed using Eq. (2) of the main text.

The parameters U_s and J_s are different from the bare parameters (U and J) due to screening effects. The values of U_s and J_s are unknown. By studying the effect of the Stoner factors, we can tune the distance from a magnetic instability. The chosen physical range is described in the main text.

Normal-state Eliashberg Equation

A superconducting transition to a singlet (triplet) state is signaled by an instability in the dressed susceptibility in p-p channel. For pairs with vanishing center of mass frequency-momentum, the condition for a phase transition is given in the form of an eigenvalue problem known as the linearized Eliashberg equation

$$-\left(\frac{k_B T}{N}\right)^2 \sum_{K'K''l_3\dots l_6} [\Gamma_{pp}^{s/t}(0)]_{Kl_1l_2;K'l_3l_4} \times \quad (\text{A1.S2})$$

$$[\chi_{pp}^0(0)]_{K'l_3l_4;K''l_5l_6} \Delta_{K''l_5l_6}^{s/t} = \lambda(T) \Delta_{Kl_1l_2}^{s/t}.$$

In spin- and charge-fluctuation theory, the pairing vertex for singlet (s) and triplet (t) channels are given by Fig. A1.S4. The interaction is repulsive (attractive) for positive (negative) values of the pairing interaction. In the singlet channel, exchange of a charge fluctuation is attractive

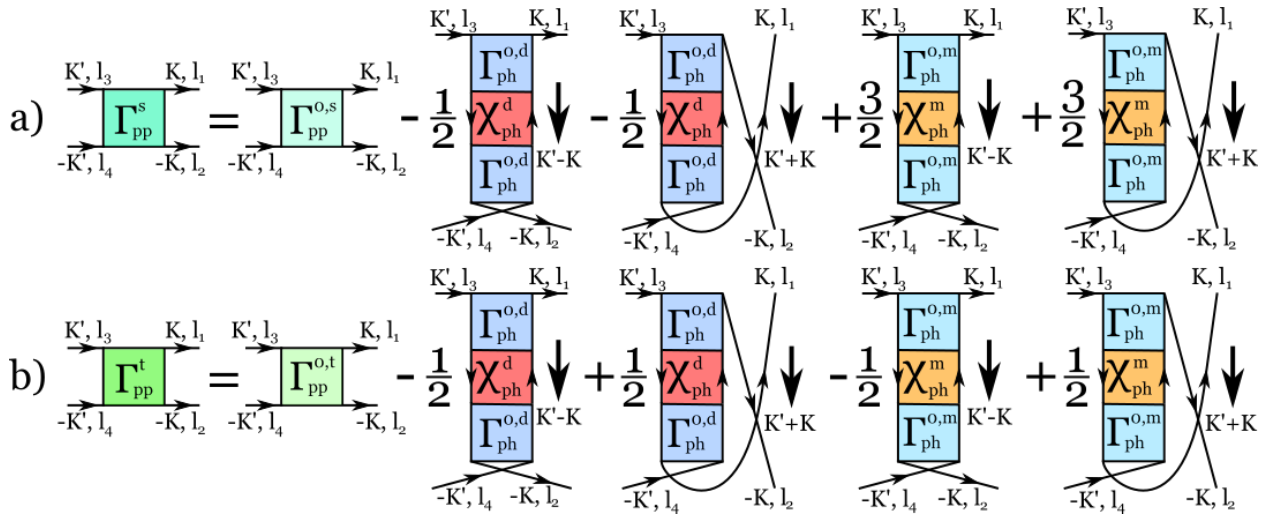


Fig. A1.S4. Spin-diagonalized pairing vertices entering the particle-particle channel in a) singlet and b) triplet channels. The transferred four-momentum of the charge or spin fluctuation that are exchanged is shown on the side of each ladder function.

while a magnetic fluctuation is repulsive. In the triplet channel, exchange of any fluctuation with four-momentum $K' - K$ is attractive, while with $K' + K$ it is repulsive [59].

From Eq. (A1.S2), the eigenvectors Δ with largest eigenvalue λ are called leading gap functions. Each irreducible representation of the system's group symmetry has a specific eigenvalue. Using Arnoldi's algorithm, we obtain the leading gap functions in decreasing order of λ .

It is worth mentioning that the standard Eliashberg equation is usually solved in the superconducting phase, however Eq. (A1.S2) is written in the normal state at the vicinity of T_C . In other word, we are inspecting the pairing susceptibility divergence (also known as the Thouless criterion [85]) by approaching from the normal phase, hence we employ the name *normal-state Eliashberg equation*. This method was widely used with great success in multi-band systems such as iron-based superconductors, for example see Ref [66].

Eq. (A1.S2) is a non-hermitian eigenvalue problem and the matrix involved has a very large size. Indeed, the pairing interaction depends on three Matsubara frequencies: two fermionic and one bosonic. The matrix indices are fermionic frequencies. The *center of mass* bosonic frequency is set to zero because we are looking for a thermodynamic instability. Since the pairing interaction decays very fast as a function of fermionic frequency (only electrons near the Fermi surface contribute to pairing), in most multi-band calculations the magnitude of the two fermionic frequencies are set equal and further dependence of the pairing interaction on fermionic frequency is neglected. In that case, summation over the fermionic Matsubara frequency in χ_{pp}^0 can be performed and the resulting equation is then similar to the one found in textbooks like Ref. [86] for finding the pairing instability in the normal state. This is the so-called BCS approximation (see Eq. 28 of Ref. [66] or Eq. 5 of Ref. [35]). Such an approach only captures even-frequency gap functions.

In our calculation, the full matrix structure in fermionic frequencies is kept. This allows us to capture both even- and odd- frequency gap functions. However, because of relatively narrow peaks in momentum space, we decided to keep only two possible values of fermionic frequencies and to consider the largest possible k-point grid. For some cases, we checked that increasing the number of fermionic Matsubara frequencies does not change the order of the leading gap function. Note that we have considered 1024 positive Matsubara frequencies in evaluating the bare particle-hole susceptibility, i.e, in Eq. (1) of the main text.

Properties of the gap function

The gap function, entering the Eliashberg equation Eq. (A1.S2), is a two-electrons condensate, or Cooper pair, written as $\Delta(1,2)$, with the shortcut $1 \equiv (\mathbf{r}_1, \tau_1, l_1, \sigma_1)$ where position is \mathbf{r}_1 , imaginary time is τ_1 , orbital index l_1 and spin σ_1 . The two spatial (imaginary time) coordinates can be Fourier transformed, yielding a center of mass momentum \mathbf{q} (bosonic frequency ν_n)

and a relative momentum \mathbf{k} (fermionic frequency ω_n). With vanishing center of mass and thermodynamic equilibrium, we have $(\mathbf{q}, i\nu_n) = 0$ so that the elements of the gap function become $\Delta_{Kl_1l_2}^{\sigma_1\sigma_2}$ with $K \equiv (\mathbf{k}, i\omega_n)$.

The normal state of SRO is invariant under any spacial transformation g of the D_{4h} point group. An operator \hat{g} of the group acts as follows

$$\hat{g}\Delta_K = G^T(g)\Delta_{(R^{-1}(g)\mathbf{k}, i\omega_n)}G(g) \quad (\text{A1.S3})$$

where $R(g) \in O(3)$ is a three-dimension rotation matrix and $G(g)$ is the direct product of two operators acting on spin and orbital spaces, respectively.

Because we neglect spin-orbit coupling, these two contributions can be separated and spin is independent of momentum. Spatially, the superconducting orders transform as different irreducible representations (irreps) of D_{4h} . We use character theory to verify which irrep characterizes the symmetry of each gap function.

As explained in Ref. [87], the orthogonality of the irreps allows to construct the character projection operator $\hat{\mathcal{P}}^p$ of the irrep p using the character table of D_{4h} . Therefore, a gap function transforming as the irrep q satisfies

$$\hat{\mathcal{P}}^p\Delta = \sum_{g \in D_{4h}} [\bar{\chi}^p(g)]^* \hat{g}\Delta = \delta^{pq}\Delta \quad (\text{A1.S4})$$

where $\bar{\chi}^p(g)$ is the character of transformation g associated to irrep p .

Since spin is independent of momentum when spin-orbit coupling is neglected, the gap function can be spin-diagonalized into singlet (s) and triplet (t). They are odd and even solutions under spin exchange \hat{S} . Thereby

$$\hat{S}\Delta^s = -\Delta^s, \quad \hat{S}\Delta^t = \Delta^t. \quad (\text{A1.S5})$$

Moreover, D_{4h} being centrosymmetric, its irreps can be classified as even (g) or odd (u) under the parity operation \hat{P} , which reverses momentum $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$. The gap functions satisfy

$$\hat{P}\Delta_{(\mathbf{k}, i\omega)} = \pm\Delta_{(-\mathbf{k}, i\omega)}. \quad (\text{A1.S6})$$

The gap function is not diagonal in orbital indices in general. It thus opens the possibility to be even or odd under orbital exchange \hat{O} , that is

$$[\hat{O}\Delta_K]_{l_1l_2} = \pm\Delta_{Kl_2l_1}. \quad (\text{A1.S7})$$

Let us define the operator \hat{T} such that it transforms $i\omega_n$ into $-i\omega_n$. Like all other operators above, when we apply this operator twice, it is the identity, which means its eigenvalues are ± 1 . Thus, we have

$$\hat{T}\Delta_{(\mathbf{k}, i\omega_n)} = \pm\Delta_{(\mathbf{k}, -i\omega_n)}. \quad (\text{A1.S8})$$

Given the definition of time-ordered product and the anticommutation of fermions, the identity $\Delta(1,2) = -\Delta(2,1)$ has to be satisfied. This implies the following constraint on the operators we just defined [71]

$$\hat{S}\hat{P}\hat{O}\hat{T}\Delta(1,2) = -\Delta(1,2). \quad (\text{A1.S9})$$

The gap function in general takes the form,

$$\Delta_K^{s/t} = \begin{pmatrix} \Delta_{xy;xy} & \Delta_{xy;yz} & \Delta_{xy;xz} \\ \Delta_{yz;xy} & \Delta_{yz;yz} & \Delta_{yz;xz} \\ \Delta_{xz;xy} & \Delta_{xz;yz} & \Delta_{xz;xz} \end{pmatrix}, \quad (\text{A1.S10})$$

with $\Delta_{l_1;l_2} \equiv \Delta_{Kl_1l_2}^{s/t}$ an intra-orbital (inter-orbital) component if $l_1 = l_2$ ($l_1 \neq l_2$). The relative contribution of all orbital components reveals in what orbital the Cooper pairs are mostly hosted. A superconducting state that binds preferably an electron from orbital l_1 with one from orbital l_2 has dominant $\Delta_{l_1l_2}$ and $\Delta_{l_2l_1}$ components. The gap function is said to be intra-orbital if the leading component has $l_1 = l_2$ and inter-orbital otherwise.

Leading eigenvectors

The superconducting order parameters, or gap functions Δ , are the eigenvectors of the $\Gamma_{pp}\chi_{pp}^0$ matrices. They are obtained, along with their corresponding eigenvalues λ , by solving the linearized Eliashberg equation Eq. (A1.S2). Each frequency-dependent gap function is an irreducible representation of the system's Shubnikov group of the second kind [87].

For a given set of parameters J_s/U_s and S^m , the gap function with largest eigenvalue is considered the leading instability. Fig. A1.S5 presents a few leading eigenvalues in both spin-singlet

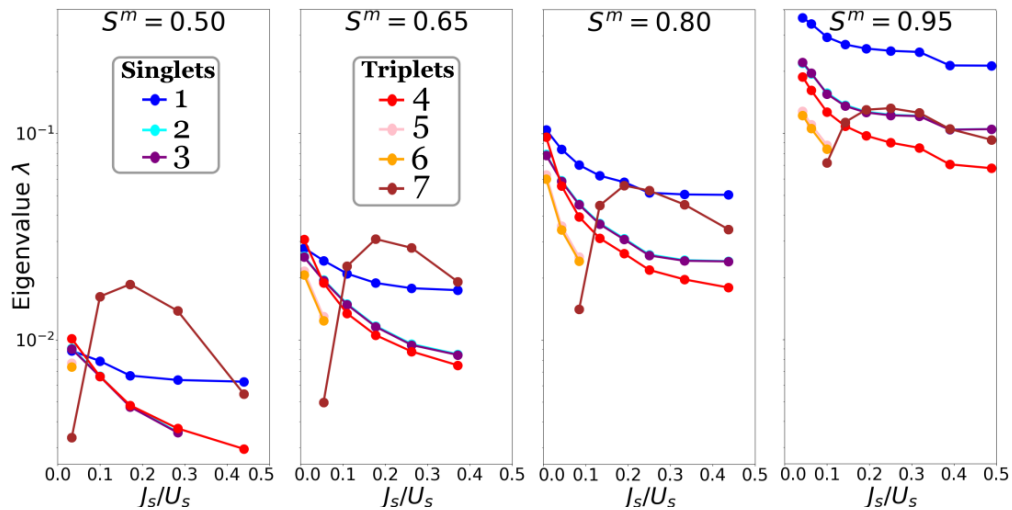


Fig. A1.S5. Leading eigenvalues as a function of J_s/U_s for various values of the Stoner factor S^m . The characteristics of each state are given in Table A1.S1.

and spin-triplet channels. We only keep the symmetries that are important in each range of parameters. Each label corresponds to a distinct symmetry, with specific properties explicitly given in Table A1.S1. States number 2 and 3 (5 and 6) are almost degenerate, so they are difficult to distinguish. State number 7 is doubly degenerate.

The first column of Table A1.S1 is the dominant orbital components $l_1; l_2$ of the gap function, as written in Eq. (A1.S10). The second to fifth columns show whether the gap function is even or odd under spin exchange \hat{S} , parity \hat{P} , orbital exchange \hat{O} and relative time exchange \hat{T} . The effect of these operators are given by Eqs. (A1.S5) to (A1.S8). The sixth column gives the irreducible representation of the spatial group (S-Irrep), as obtained using Eq. (A1.S4).

	Dominant $\Delta_{l_1; l_2}$	\hat{S}	\hat{P}	\hat{O}	\hat{T}	S-Irrep	Name
<u>1</u>	(xy, xy)	-1	1	1	1	B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$
<u>2</u>	$(yz, yz), (xz, xz)$	-1	1	1	1	B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$
<u>3</u>	$(yz, yz), (xz, xz)$	-1	1	1	1	A_{1g}	s^\pm
<u>4</u>	(xy, xy)	1	1	1	-1	A_{1g}	s -wave
<u>5</u>	$(yz, yz), (xz, xz)$	1	1	1	-1	A_{1g}	s -wave
<u>6</u>	$(yz, yz), (xz, xz)$	1	1	1	-1	B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$
<u>7</u>	$(xy, yz), (xy, xz)$	1	1	-1	1	E_g	—

Tableau A1.S1. Properties of the leading gap functions of Fig. A1.S5. Each column is described in the text.

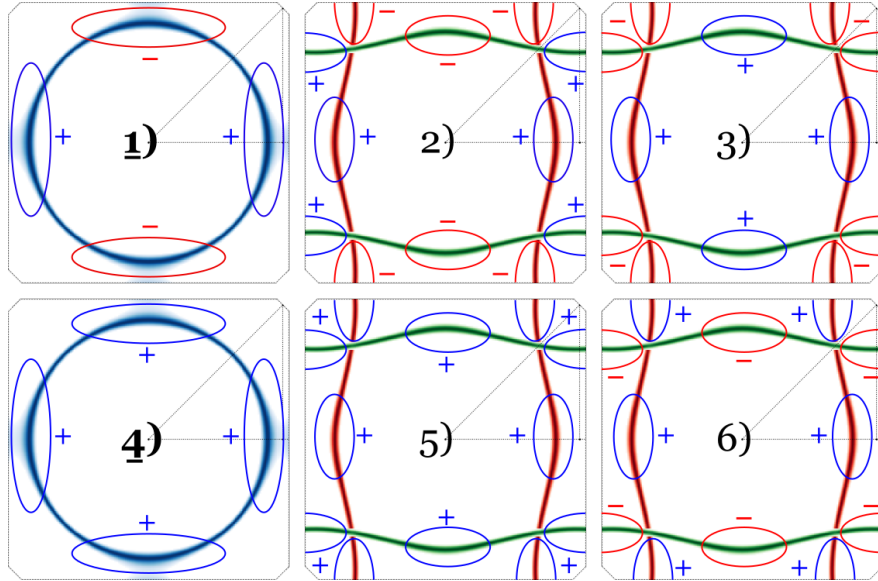


Fig. A1.S6. Schematics of the sign changing behavior of all dominant intra-orbital gap functions on the Fermi surface. The numbers correspond to those in Table A1.S1.

The last column gives the symmetry name including angular momentum. To help understand the spatial structure of these gaps, Fig. A1.S6 shows the sign-changing behavior of intra-orbital gap functions on the FS. Gap 7 is not showed because it pairs electrons on different orbitals, which is difficult to represent.

For each set of parameters studied, the eigenvector with largest eigenvalue was used to construct the phase diagram of Fig. 4 in the main text. The corresponding states have bold and underlined labels in Table A1.S1.

Odd-orbital pairing mechanism

To discuss inter-orbital pairing, we must focus on the inter-orbital pairing interactions, i.e., $\left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Klm;K'lm}$ and $\left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Klm;K'ml}$ with $l \neq m$. Keeping only the largest component of the pairing susceptibility, the former connect inter-orbital gap function Δ_{lm} to itself while the latter connect Δ_{lm} to Δ_{ml} . We will show that around $J_s/U_s \sim 0.25$, $\left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Klm;K'lm}$ is attractive while $\left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Klm;K'ml}$ is repulsive, hence promoting an odd-orbital gap function.

As shown in Fig. A1.S4, the pairing in the triplet channel is

$$\begin{aligned} \left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Kl_1l_2;K'l_3l_4} &= \left[\Gamma_{pp}^{0,t}\right]_{l_1l_2;l_3l_4} - \frac{1}{2} \left[\Phi_{ph}^d(K' - K)\right]_{l_2l_4;l_3l_1} + \frac{1}{2} \left[\Phi_{ph}^d(K' + K)\right]_{l_1l_4;l_3l_2} \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[\Phi_{ph}^m(K' - K)\right]_{l_2l_4;l_3l_1} + \frac{1}{2} \left[\Phi_{ph}^m(K' + K)\right]_{l_1l_4;l_3l_2} \end{aligned} \quad (\text{A1.S11})$$

where $\Phi_{ph}^{d(m)}$ are the density (magnetic) ladder functions. They are given by

$$\left[\Phi_{ph}^{d(m)}(Q)\right]_{l_1l_2;l_3l_4} = \sum_{l_5 \dots l_8} \left[\Gamma_{ph}^{0,d(m)}\right]_{l_1l_2;l_5l_6} \left[\chi_{ph}^{d(m)}(Q)\right]_{l_5l_6;l_7l_8} \left[\Gamma_{ph}^{0,d(m)}\right]_{l_7l_8;l_3l_4}. \quad (\text{A1.S12})$$

Since the dominant components of the ladder function are positive, the pairing interaction in the triplet channel, Eq. (A1.S11), has both attractive and repulsive components.

In the RPA approximation, the particle-hole irreducible vertex function appearing in the ladder functions is defined as Eq. (A1.S1). Focusing on the inter-orbital component of the pairing interaction $\left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Klm;K'lm}$ with $l \neq m$, one can see from Eq. (A1.S11) that it can be written in terms of the $mm;ll$ and $lm;lm$ components of the ladder functions. The $mm;ll$ component has a $(-1/2)$ multiplicative factor in Eq. (A1.S11), hence leads to an attractive pairing interaction while the $lm;lm$ component gives a repulsive one. The role of these components reverse if we consider $\left[\Gamma_{pp}^t(0)\right]_{Klm;K'ml}$ instead.

Using Eq. (A1.S12) and the restrictions imposed by the irreducible vertex function, Eq. (A1.S1), the dominant terms contributing in the $mm;ll$ and $lm;lm$ components of the

ladder functions are

$$\begin{aligned} \left[\Phi_{ph}^{d/m}(K' - K) \right]_{mm;ll} &\simeq \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{mm;mm} \left[\chi_{ph}^{d/m}(K' - K) \right]_{mm;mm} \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{mm;ll} \\ &+ \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{mm;ll} \left[\chi_{ph}^{d/m}(K' - K) \right]_{ll;ll} \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{ll;ll}, \end{aligned} \quad (\text{A1.S13})$$

$$\begin{aligned} \left[\Phi_{ph}^{d/m}(K' + K) \right]_{lm;lm} &\simeq \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{lm;lm} \left[\chi_{ph}^{d/m}(K' + K) \right]_{lm;lm} \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{lm;lm} \\ &+ \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{lm;ml} \left[\chi_{ph}^{d/m}(K' + K) \right]_{ml;ml} \left[\Gamma_{ph}^{0,d/m} \right]_{ml;lm}, \end{aligned} \quad (\text{A1.S14})$$

where we only kept the dominant components of the susceptibilities, $[\chi_{ph}^{d/m}]_{l_1 l_2; l_1 l_2}$. Using the explicit expressions on the right-hand side of Eq. (A1.S1) we find,

$$\left[\Phi_{ph}^d(K' - K) \right]_{mm;ll} \simeq U_s(2U'_s - J_s) \left(\left[\chi_{ph}^d(K' - K) \right]_{mm;mm} + \left[\chi_{ph}^d(K' - K) \right]_{ll;ll} \right), \quad (\text{A1.S15})$$

$$\left[\Phi_{ph}^m(K' - K) \right]_{mm;ll} \simeq U_s J_s \left(\left[\chi_{ph}^m(K' - K) \right]_{mm;mm} + \left[\chi_{ph}^m(K' - K) \right]_{ll;ll} \right), \quad (\text{A1.S16})$$

$$\left[\Phi_{ph}^d(K' + K) \right]_{lm;lm} \simeq (-U'_s + 2J_s)^2 \left[\chi_{ph}^d(K' + K) \right]_{lm;lm} + (J_s)^2 \left[\chi_{ph}^d(K' + K) \right]_{ml;ml}, \quad (\text{A1.S17})$$

$$\left[\Phi_{ph}^m(K' + K) \right]_{lm;lm} \simeq (U'_s)^2 \left[\chi_{ph}^m(K' + K) \right]_{lm;lm} + (J_s)^2 \left[\chi_{ph}^m(K' + K) \right]_{ml;ml}. \quad (\text{A1.S18})$$

One can see that increasing the Hund's coupling suppresses the charge fluctuations as expected: At $J_s = 0$, intra- and inter-orbital density-density interactions are equal $U_s = U'_s$, hence electrons can hop locally between different orbitals without any extra energy cost. This degeneracy is lifted for a finite J_s , decreasing the charge (orbital) fluctuations. On the other hand, a larger Hund's coupling increases the spin-fluctuations as seen from the last equation. Since, the inter-orbital pairing interaction is given by summation of the charge and spin fluctuation (see Eq. 1), the role of the Hund's coupling is not trivial. Nevertheless, assuming $U'_s = U_s - 2J_s$, then for $J_s/U_s \sim 0.25$, one can see that the $mm;ll$ component of the ladder function is larger than the $lm;lm$ component. Indeed, for $J_s/U_s = 0.25$, the coefficient $(-U'_s + 2J_s)$ vanishes while $U_s(2U'_s - J_s)$ is large.

A similar analysis can be done for $\left[\Gamma_{pp}^t(0) \right]_{Klm;K'ml}$. The only difference is that $mm;ll$ component of the ladder function appears with positive coefficient while $lm;lm$ has negative coefficient leading to a repulsive pairing interaction. Since, $\left[\Gamma_{pp}^t(0) \right]_{Klm;K'ml}$ connect Δ_{lm} to Δ_{ml} , it leads to a odd-inter-orbital pairing.

Références bibliographiques

- [1] T. M. Rice and M. Sigrist, "Sr₂RuO₄: an electronic analogue of ³He?" *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 7, no. 47, p. L643, 1995. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/7/i=47/a=002>
- [2] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, "Spin-triplet superconductivity in Sr₂RuO₄ identified by ¹⁷O Knight shift," *Nature*, vol. 396, no. 6712, pp. 658–660, Dec. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v396/n6712/full/396658a0.html>

- [3] K. Ishida, M. Manago, T. Yamanaka, H. Fukazawa, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and K. Miyake, “Spin polarization enhanced by spin-triplet pairing in Sr_2RuO_4 probed by NMR,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 10, p. 100502, Sep. 2015. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.100502>
- [4] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, “Polarized-Neutron Scattering Study of the Cooper-Pair Moment in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 25, pp. 5412–5415, Dec. 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.5412>
- [5] Y. Liu, K. D. Nelson, Z. Q. Mao, R. Jin, and Y. Maeno, “Tunneling and Phase-Sensitive Studies of the Pairing Symmetry in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 131, no. 5-6, pp. 1059–1068, Jun. 2003. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1023444925208>
- [6] K. D. Nelson, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and Y. Liu, “Odd-Parity Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Science*, vol. 306, no. 5699, pp. 1151–1154, Nov. 2004. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/306/5699/1151>
- [7] Y. Liu, “Phase-sensitive-measurement determination of odd-parity, spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *New Journal of Physics*, vol. 12, no. 7, p. 075001, 2010. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1367-2630/12/i=7/a=075001>
- [8] Y. Liu and Z.-Q. Mao, “Unconventional superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physica C: Superconductivity and its Applications*, vol. 514, pp. 339–353, Jul. 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453415000660>
- [9] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sigrist, “Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Nature*, vol. 394, no. 6693, pp. 558–561, Aug. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v394/n6693/full/394558a0.html>
- [10] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, “High Resolution Polar Kerr Effect Measurements of Sr_2RuO_4 : Evidence for Broken Time-Reversal Symmetry in the Superconducting State,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 16, p. 167002, Oct. 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.167002>
- [11] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, “The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 657–712, May 2003. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.657>
- [12] Y. Maeno, S. Kittaka, T. Nomura, S. Yonezawa, and K. Ishida, “Evaluation of Spin-Triplet Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 81, no. 1, p. 011009, 2012. [Online]. Available: <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.81.011009>
- [13] S. NishiZaki, Y. Maeno, and Z. Mao, “Changes in the Superconducting State of Sr_2RuO_4 under Magnetic Fields Probed by Specific Heat,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 69, no. 2, pp. 572–578, Feb. 2000. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.69.572>
- [14] M. A. Tanatar, M. Suzuki, S. Nagai, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and T. Ishiguro, “Anisotropy of Magnetothermal Conductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 12, pp. 2649–2652, Mar. 2001. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.2649>
- [15] K. Izawa, H. Takahashi, H. Yamaguchi, Y. Matsuda, M. Suzuki, T. Sasaki, T. Fukase, Y. Yoshida, R. Settai, and Y. Onuki, “Superconducting Gap Structure of Spin-Triplet Superconductor Sr_2RuO_4 Studied by Thermal Conductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 12, pp. 2653–2656, Mar. 2001. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.2653>
- [16] C. Lupien, W. A. MacFarlane, C. Proust, L. Taillefer, Z. Q. Mao, and Y. Maeno, “Ultrasound Attenuation in Sr_2RuO_4 : An Angle-Resolved Study of the Superconducting Gap Function,” *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 26, pp. 5986–5989, Jun. 2001. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.5986>

- [17] E. Hassinger, P. Bourgeois-Hope, H. Taniguchi, S. René de Cotret, G. Grissonnanche, M. S. Anwar, Y. Maeno, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Vertical Line Nodes in the Superconducting Gap Structure of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review X*, vol. 7, no. 1, p. 011032, Mar. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.011032>
- [18] S. Yonezawa, T. Kajikawa, and Y. Maeno, “Specific-Heat Evidence of the First-Order Superconducting Transition in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 83, no. 8, p. 083706, Jul. 2014. [Online]. Available: <http://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.83.083706>
- [19] S. Kittaka, A. Kasahara, T. Sakakibara, D. Shibata, S. Yonezawa, Y. Maeno, K. Tenya, and K. Machida, “Sharp magnetization jump at the first-order superconducting transition in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 22, p. 220502, Dec. 2014. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.220502>
- [20] A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. H. Simon, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, “Strong peak in T_c of Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” *Science*, vol. 355, no. 6321, p. eaaf9398, Jan. 2017. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/355/6321/eaaf9398>
- [21] C. A. Watson, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, and K. A. Moler, “Micron-scale measurements of low anisotropic strain response of local T_c in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 9, p. 094521, Sep. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.094521>
- [22] A. Pustogow, Y. Luo, A. Chronister, Y.-S. Su, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, N. Kikugawa, S. Raghu, E. D. Bauer, and S. E. Brown, “Constraints on the superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 from oxygen-17 nuclear magnetic resonance,” *Nature*, vol. 574, no. 7776, pp. 72–75, Oct. 2019. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1596-2>
- [23] K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo, and Y. Maeno, “Reduction of the 17O Knight Shift in the Superconducting State and the Heat-up Effect by NMR Pulses on Sr_2RuO_4 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 3, p. 034712, Mar. 2020, publisher: The Physical Society of Japan. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.89.034712>
- [24] A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks, and Y. Maeno, “Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 2, no. 1, p. 40, Jul. 2017. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-017-0045-4>
- [25] G. Baskaran, “Why is Sr_2RuO_4 not a high T_c superconductor? Electron correlation, Hund’s coupling and p-wave instability,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 223, pp. 490–495, Jun. 1996. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269600155X>
- [26] I. I. Mazin and D. J. Singh, “Ferromagnetic Spin Fluctuation Induced Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 4, pp. 733–736, Jul. 1997. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.79.733>
- [27] —, “Competitions in Layered Ruthenates: Ferromagnetism versus Antiferromagnetism and Triplet versus Singlet Pairing,” *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 21, pp. 4324–4327, May 1999. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.4324>
- [28] T. Kuwabara and M. Ogata, “Spin-Triplet Superconductivity due to Antiferromagnetic Spin-Fluctuation in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 21, pp. 4586–4589, Nov. 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.4586>
- [29] K. Kuroki, M. Ogata, R. Arita, and H. Aoki, “Crib-shaped triplet-pairing gap function for an orthogonal pair of quasi-one-dimensional Fermi surfaces in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 6, p. 060506, Jan. 2001. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.060506>

- [30] T. Nomura and K. Yamada, “Theory of the spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 based on perturbation approach to three-band Hubbard model,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 63, no. 6–8, pp. 1337–1341, Jun. 2002. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369702000628>
- [31] E. Pavarini and I. I. Mazin, “First-principles study of spin-orbit effects and NMR in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 3, p. 035115, Jul. 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.035115>
- [32] S. B. Chung, S. Raghu, A. Kapitulnik, and S. A. Kivelson, “Charge and spin collective modes in a quasi-one-dimensional model of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 6, p. 064525, Aug. 2012. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.064525>
- [33] S. Raghu, S. B. Chung, and S. Lederer, “Theory of ‘hidden’ quasi-1D superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 449, no. 1, p. 012031, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/449/i=1/a=012031>
- [34] Q. H. Wang, C. Platt, Y. Yang, C. Honerkamp, F. C. Zhang, W. Hanke, T. M. Rice, and R. Thomale, “Theory of superconductivity in a three-orbital model of Sr_2RuO_4 ,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 104, no. 1, p. 17013, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0295-5075/104/i=1/a=17013>
- [35] T. Scaffidi, J. C. Romers, and S. H. Simon, “Pairing symmetry and dominant band in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 22, p. 220510, Jun. 2014. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.220510>
- [36] M. Tsuchiizu, Y. Yamakawa, S. Onari, Y. Ohno, and H. Kontani, “Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 due to orbital and spin fluctuations: Analyses by two-dimensional renormalization group theory and self-consistent vertex-correction method,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 15, p. 155103, Apr. 2015. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.155103>
- [37] S. Cobo, F. Ahn, I. Eremin, and A. Akbari, “Anisotropic spin fluctuations in Sr_2RuO_4 : Role of spin-orbit coupling and induced strain,” *Physical Review B*, vol. 94, no. 22, p. 224507, Dec. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.224507>
- [38] W. Huang and H. Yao, “Possible Three-Dimensional Nematic Odd-Parity Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 121, no. 15, p. 157002, Oct. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.157002>
- [39] S.-O. Kaba and D. Sénéchal, “Group-theoretical classification of superconducting states of strontium ruthenate,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 21, p. 214507, Dec. 2019, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.214507>
- [40] J. Mravlje, M. Aichhorn, T. Miyake, K. Haule, G. Kotliar, and A. Georges, “Coherence-Incoherence Crossover and the Mass-Renormalization Puzzles in sr_2ruo_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 9, p. 096401, Mar. 2011. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.096401>
- [41] We include the k_z -dependence of the dispersion in our calculation of the pairing interaction.
- [42] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, and C. A. Marianetti, “Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 78, no. 3, pp. 865–951, Aug. 2006. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.78.865>
- [43] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17 953–17 979, Dec. 1994. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [44] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, and A. I. Lichtenstein, “Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 20, p. 205112, May 2008. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.205112>

- [45] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze, “Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure,” *Computational Materials Science*, vol. 42, no. 2, pp. 337–351, Apr. 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025607002108>
- [46] X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J. M. Beuken, J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, B. Dorado, C. Espejo, G. Geneste, L. Genovese, A. Gerossier, M. Giantomassi, Y. Gillet, D. R. Hamann, L. He, G. Jomard, J. Laflamme Janssen, S. Le Roux, A. Levitt, A. Lherbier, F. Liu, I. Lukačević, A. Martin, C. Martins, M. J. T. Oliveira, S. Poncé, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, A. H. Romero, B. Rousseau, O. Rubel, A. A. Shukri, M. Stankovski, M. Torrent, M. J. Van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, D. Waroquiers, J. Wiktor, B. Xu, A. Zhou, and J. W. Zwanziger, “Recent developments in the ABINIT software package,” *Computer Physics Communications*, vol. 205, pp. 106–131, Aug. 2016. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465516300923>
- [47] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, and A. Damascelli, “Strong Spin-Orbit Coupling Effects on the Fermi Surface of Sr_2RuO_4 and Sr_2RhO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 2, p. 026406, Jul. 2008. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.026406>
- [48] C. N. Veenstra, Z.-H. Zhu, M. Raichle, B. M. Ludbrook, A. Nicolaou, B. Slomski, G. Landolt, S. Kittaka, Y. Maeno, J. H. Dil, I. S. Elfimov, M. W. Haverkort, and A. Damascelli, “Spin-Orbital Entanglement and the Breakdown of Singlets and Triplets in Sr_2RuO_4 Revealed by Spin- and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 12, p. 127002, Mar. 2014. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.127002>
- [49] G. Zhang, E. Gorelov, E. Sarvestani, and E. Pavarini, “Fermi Surface of Sr_2RuO_4 : Spin-Orbit and Anisotropic Coulomb Interaction Effects,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 10, p. 106402, Mar. 2016. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.106402>
- [50] M. Kim, J. Mravlje, M. Ferrero, O. Parcollet, and A. Georges, “Spin-Orbit Coupling and Electronic Correlations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 12, p. 126401, Mar. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.126401>
- [51] See Supplemental Materials for the non-interacting LDA bands, with and without SOC, the corresponding particle-particle and particle-hole susceptibilities, the leading eigenvalues for various Stoner factors, the sign structure of all dominant intra-orbital gap functions, the Eliashberg equation and pairing vertex, and finally, the properties of the various gap functions, which includes Refs. [85, 86, 87].
- [52] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, “Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 68, no. 1, pp. 13–125, Jan. 1996. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.68.13>
- [53] F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki, and O. K. Andersen, “Dynamical mean-field theory using Wannier functions: A flexible route to electronic structure calculations of strongly correlated materials,” *Physical Review B*, vol. 74, no. 12, p. 125120, Sep. 2006. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.125120>
- [54] The auxiliary impurity model in LDA+DMFT is solved using the CT-HYB [88] algorithm in the segment formulation [89] at $T = 100$ K.
- [55] C. Bergemann, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, D. Forsythe, and E. Ohmichi, “Quasi-two-dimensional Fermi liquid properties of the unconventional superconductor Sr_2RuO_4 ,” *Advances in Physics*, vol. 52, no. 7, pp. 639–725, Nov. 2003. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1080/00018730310001621737>

- [56] G. Esirgen and N. E. Bickers, “Fluctuation exchange analysis of superconductivity in the standard three-band CuO₂ model,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5376–5393, Mar. 1998. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5376>
- [57] D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, “Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons - Springer,” 2004. [Online]. Available: <https://link.springer.com/book/10.1007%2Fb97552>
- [58] R. Nourafkan, “Nodal versus nodeless superconductivity in isoelectronic LiFeP and LiFeAs,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 24, p. 241116, Jun. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.241116>
- [59] R. Nourafkan, G. Kotliar, and A.-M. S. Tremblay, “Correlation-Enhanced Odd-Parity Interorbital Singlet Pairing in the Iron-Pnictide Superconductor LiFeAs,” *Physical Review Letters*, vol. 117, no. 13, p. 137001, Sep. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.137001>
- [60] R. Nourafkan, M. Côté, and A.-M. S. Tremblay, “Charge fluctuations in lightly hole-doped cuprates: Effect of vertex corrections,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 3, p. 035161, Jan. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.035161>
- [61] R. Nourafkan and G. Kotliar, “Electric polarization in correlated insulators,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 15, p. 155121, Oct. 2013. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.155121>
- [62] A. Kreisel, B. M. Andersen, P. O. Sprau, A. Kostin, J. C. S. Davis, and P. J. Hirschfeld, “Orbital selective pairing and gap structures of iron-based superconductors,” *Physical Review B*, vol. 95, no. 17, p. 174504, May 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.174504>
- [63] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno, and Y. Mori, “Evidence for Incommensurate Spin Fluctuations in Sr₂RuO₄,” *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 16, pp. 3320–3323, Oct. 1999. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3320>
- [64] L. Boehnke, P. Werner, and F. Lechermann, “Multi-orbital nature of the spin fluctuations in Sr₂RuO₄,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 122, no. 5, p. 57001, 2018. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0295-5075/122/i=5/a=57001>
- [65] K. Iida, M. Kofu, N. Katayama, J. Lee, R. Kajimoto, Y. Inamura, M. Nakamura, M. Arai, Y. Yoshida, M. Fujita, K. Yamada, and S.-H. Lee, “Inelastic neutron scattering study of the magnetic fluctuations in Sr₂RuO₄,” *Physical Review B*, vol. 84, no. 6, p. 060402, Aug. 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.060402>
- [66] S. Graser, T. A. Maier, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, “Near-degeneracy of several pairing channels in multiorbital models for the Fe pnictides,” *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 2, p. 025016, 2009. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=2/a=025016>
- [67] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, “Pnictogen height as a possible switch between high-T_c nodeless and low-T_c nodal pairings in the iron-based superconductors,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 22, p. 224511, Jun. 2009. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.224511>
- [68] Y. Yanagi, Y. Yamakawa, and Y. Ōno, “Two types of s-wave pairing due to magnetic and orbital fluctuations in the two-dimensional 16-band d–p model for iron-based superconductors,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 5, p. 054518, Feb. 2010. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.054518>
- [69] J. Bekaert, A. Aperis, B. Partoens, P. M. Oppeneer, and M. V. Milošević, “Advanced first-principles theory of superconductivity including both lattice vibrations and spin fluctuations: The case of FeB₄,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 1, p. 014503, Jan. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.014503>
- [70] J. R. Schrieffer, A. V. Balatsky, E. Abrahams, and D. J. Scalapino, “Odd frequency pairing in superconductors,” *Journal of Superconductivity*, vol. 7, no. 3, pp. 501–504, Jun. 1994. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00728448>

- [71] J. Linder and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconductivity,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 91, no. 4, p. 045005, Dec. 2019, publisher: American Physical Society. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.045005>
- [72] D. Solenov, I. Martin, and D. Mozyrsky, “Thermodynamical stability of odd-frequency superconducting state,” *Physical Review B*, vol. 79, no. 13, p. 132502, Apr. 2009. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.132502>
- [73] H. Kusunose, Y. Fuseya, and K. Miyake, “Possible Odd-Frequency Superconductivity in Strong-Coupling Electron–Phonon Systems,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 80, no. 4, p. 044711, Apr. 2011. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.80.044711>
- [74] H. Yao and F. Yang, “Topological odd-parity superconductivity at type-II two-dimensional van Hove singularities,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 3, p. 035132, Jul. 2015. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.035132>
- [75] K. Shigeta, Y. Tanaka, K. Kuroki, S. Onari, and H. Aizawa, “Competition of pairing symmetries and a mechanism for Berezinskii pairing in quasi-one-dimensional systems,” *Physical Review B*, vol. 83, no. 14, p. 140509, Apr. 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.140509>
- [76] S. Raghu, A. Kapitulnik, and S. A. Kivelson, “Hidden Quasi-One-Dimensional Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 13, p. 136401, Sep. 2010. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.136401>
- [77] C. M. Puetter and H.-Y. Kee, “Identifying spin-triplet pairing in spin-orbit coupled multi-band superconductors,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 98, no. 2, p. 27010, 2012. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0295-5075/98/i=2/a=27010>
- [78] J. E. Ortmann, J. Y. Liu, J. Hu, M. Zhu, J. Peng, M. Matsuda, X. Ke, and Z. Q. Mao, “Competition Between Antiferromagnetism and Ferromagnetism in Sr_2RuO_4 Probed by Mn and Co Doping,” *Scientific Reports*, vol. 3, p. srep02950, Oct. 2013. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/srep02950>
- [79] K. Deguchi, Z. Q. Mao, and Y. Maeno, “Determination of the Superconducting Gap Structure in All Bands of the Spin-Triplet Superconductor Sr_2RuO_4 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 73, no. 5, pp. 1313–1321, May 2004. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.73.1313>
- [80] S. Kunkemöller, P. Steffens, P. Link, Y. Sidis, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and M. Braden, “Absence of a Large Superconductivity-Induced Gap in Magnetic Fluctuations of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 118, no. 14, p. 147002, Apr. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.147002>
- [81] L. Komendová and A. M. Black-Schaffer, “Odd-Frequency Superconductivity in Sr_2RuO_4 Measured by Kerr Rotation,” *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 8, p. 087001, Aug. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.087001>
- [82] E. Abrahams, A. Balatsky, D. J. Scalapino, and J. R. Schrieffer, “Properties of odd-gap superconductors,” *Physical Review B*, vol. 52, no. 2, pp. 1271–1278, Jul. 1995. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.1271>
- [83] I. A. Firmo, S. Lederer, C. Lupien, A. P. Mackenzie, J. C. Davis, and S. A. Kivelson, “Evidence from tunneling spectroscopy for a quasi-one-dimensional origin of superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 13, p. 134521, Oct. 2013. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.134521>
- [84] A. Aperis, P. Maldonado, and P. M. Oppeneer, “Ab initio theory of magnetic-field-induced odd-frequency two-band superconductivity in MgB_2 ,” *Physical Review B*, vol. 92, no. 5, p. 054516, Aug. 2015. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.054516>

- [85] D. J. Thouless, "Perturbation theory in statistical mechanics and the theory of superconductivity," *Annals of Physics*, vol. 10, no. 4, pp. 553–588, Aug. 1960. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003491660901226>
- [86] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, and I. E. Dzyaloshinski, *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. Dover, 1975.
- [87] R. M. Geilhufe and A. V. Balatsky, "Symmetry analysis of odd- and even-frequency superconducting gap symmetries for time-reversal symmetric interactions," *Physical Review B*, vol. 97, no. 2, p. 024507, Jan. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.024507>
- [88] E. Gull, A. J. Millis, A. I. Lichtenstein, A. N. Rubtsov, M. Troyer, and P. Werner, "Continuous-time Monte Carlo methods for quantum impurity models," *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 349–404, May 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.349>
- [89] P. Werner, A. Comanac, L. de' Medici, M. Troyer, and A. J. Millis, "Continuous-Time Solver for Quantum Impurity Models," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 7, p. 076405, Aug. 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.076405>

Deuxième article.

Coexistence of Even- and Odd-frequency Superconductivity in Multi-orbital Systems with Spin-orbit Coupling

par

O. Gingras¹, N. Allaglo², R. Nourafkan³, M. Côté⁴ et A.-M. S. Tremblay⁵

- (¹) Center for Computational Quantum Physics, Flatiron Institute, 162 Fifth Avenue, New York, New York 10010, USA,
Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada et
Département de Physique, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada
- (²) Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- (³) Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- (⁴) Département de Physique, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada
- (⁵) Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Cet article a été soumis à *Physical Review B*, joint avec l'article 3.

Les principales contributions des auteurs de cet article sont présentées.

- (1) Olivier Gingras a écrit la grande majorité de l'article, a réalisé la majorité des calculs mathématiques, des simulations numériques ainsi que du post-traitement incluant les figures. Il a également modifié les codes pour habiller la susceptibilité et solutionner l'équation de Eliashberg dans le cas général incluant les spins. De plus, il a eu l'idée pour la forme effective du vertex d'appariement utilisant la symétrie pseudospin.
- (2) Nikita Allaglo a réalisé les calculs DFT et a participé à l'analyse des résultats.
- (3) Reza Nourafkan a écrit les codes initiaux permettant de calculer les susceptibilités non-habillées, de les habiller et de résoudre l'équation de Eliashberg. Il a participé aux discussions lorsque le projet a été établi.
- (4) Michel Côté a supervisé le projet, était l'expert en DFT et a participé à la rédaction.
- (5) André-Marie S. Tremblay a supervisé le projet, était l'expert en physique à plusieurs corps, a écrit certaines sections, a participé à établir le formalisme de plusieurs des annexes et a participé activement à la rédaction.

RÉSUMÉ. Les symétries des paramètres d'ordre supraconducteur dans les systèmes multi-orbitaux impliquent de nombreux nombres quantiques. L'appariement médié par les corrélations électroniques étant retardé, la structure en fréquences des paramètres d'ordre supraconducteurs est porteuse d'informations importantes. Ici nous généralisons la théorie supraconductivité médiée par les fluctuations de spin et de charge aux cas dépendant de la fréquence pour des systèmes avec un important couplage spin-orbite. Nous appliquons cette formulation au ruthénate de strontium avec un état normal obtenu par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les corrections de vertex sont incluses dans les fonctions de réponse au niveau de l'approximation de la phase aléatoire et nous étudions leur effet sur l'augmentation des fluctuations particule-trou. Nous étudions les instabilités supraconductrices possibles médiées par ces excitations de spin et de charge. En tirant parti des symétries de pseudospin et d'inversion, nous transformons le secteur inter-pseudospin de l'équation d'Eliashberg à l'état normal à une équation pseudospin-diagonale. Nous observons le mélange omniprésent des nombres quantiques, notamment les mélanges de corrélations paires et impaires en fréquence. Nous présentons les diagrammes de phase du Sr_2RuO_4 pour les symétries principales et secondaires dans la base orbitale-pseudospin. Les symétries sont caractérisées en utilisant les contributions *SPOT*, la théorie des groupes, les distributions de phases et la dépendance à la température.

Mots clés : supraconductivité non-conventionnelle, multi-orbitale, couplage spin-orbite, impaire en fréquences, triplet de spins, paramètre d'ordre supraconducteur, ruthénate de strontium, théorie de la fonctionnelle de la densité, fluctuations de spin, théorie de Eliashberg, brisure de l'inversion du temps, corrections du vertex.

ABSTRACT. The symmetry of the superconducting order parameters in multi-orbital systems involves many quantum numbers. Pairing mediated by electronic correlations being retarded, the frequency structure of superconducting order parameters bears important information. Here we generalize the frequency-dependent theory of superconductivity mediated by spin and charge fluctuations to systems with spin-orbit coupling. This formulation is applied to strontium ruthenate with a normal state obtained using density functional theory. Taking advantage of pseudospin and inversion symmetries, the inter-pseudospin sector of the normal state Eliashberg equation is mapped to a pseudospin-diagonal one. We find ubiquitous entanglement of spin and orbital quantum numbers, along with notable mixing between even- and odd-frequency correlations. We present the phase diagrams for leading and subleading symmetries in the pseudospin-orbital basis of Sr_2RuO_4 . They are characterized using *SPOT* contributions, group theory, phase distributions in the complex plane and temperature dependence.

Keywords: unconventional superconductivity, multi-orbital, spin-orbit coupling, odd-frequency, spin-triplet, superconducting order parameter, strontium ruthenate, density functional theory, spin fluctuations, Eliashberg theory, time-reversal symmetry breaking, vertex corrections.

A2.1. Introduction

Systems with strongly interacting electrons host a rich variety of competing ground states. In unconventional superconductors, the structure of the superconducting order parameter (SCOP) is extremely sensitive to the underlying electronic structure and to electronic interactions. In the cuprates, high-temperature superconductivity emerges from the interplay between the electronic kinetic energy and single orbital Coulomb repulsion [1, 2, 3, 4]. In Hund’s metals with $3d$ electrons such as the iron-based superconductors, the local Coulomb repulsion at the Fermi energy acts on multiple orbitals [5]. In systems with $4d / 5d$ electrons like the ruthenate and iridate superconductors, spin-orbit coupling (SOC) needs to be considered. Unfortunately, every new degree of freedom makes the prediction of SCOP more challenging.

These difficulties are embodied by the still ongoing debate about the symmetry of the SCOP of strontium ruthenate, Sr_2RuO_4 (SRO). This material is considered an archetype of unconventional superconductivity, yet theoretical solutions do not seem to explain all experimental observables [6, 7]. One of the key properties of SRO is time-reversal (TR) symmetry breaking observed by both muon spin relaxation (μSR) [8, 9] and polar Kerr effect [10]. This property could signal the presence of Majorana fermions that may be used as topological qubits, although their observation has not been unequivocally confirmed [11, 12, 13].

The dominant mechanism explaining superconductivity in these materials is the pairing mediated by the exchange of spin and charge fluctuations [14, 15, 16, 17]. The Bardeen-Cooper-Schrieffer [18] and the Ginzburg-Landau theories [19] neglect the frequency dependence of this interaction, or replace it by a single sharp cutoff at the Debye frequency. Doing so constrains the Gorkov function $\langle T_\tau \psi(\tau) \psi \rangle$ to be purely even in imaginary time and correspondingly in frequency (even- ω). These approaches hide not only the frequency structure of possible SCOP

but also neglect a whole set of superconducting states that are purely odd in fermionic frequency (odd- ω) [20]. This type of superconductivity was first proposed by Berezinskii in the context of helium 3 [21] and then in the strong coupling limit of the electron-phonon interaction [22, 23, 24]. It is now considered ubiquitous at interfaces [25, 26, 27], impurity sites [28] and in some multi-orbital systems [29, 30, 31].

The finite Kerr effect observed in SRO was linked with the presence of odd- ω correlations [32]. In a previous work [33], pure odd- ω solutions were found when examining leading superconducting instabilities of SRO without SOC. In this article, we generalize the frequency-dependent formulation of superconductivity mediated by spin and charge fluctuations in multi-orbital systems [17, 34, 35, 33] to include SOC. Although the approach developed is general, in the present study we apply it solely to SRO case.

The qualitative electronic structure of SRO is addressed in Sec. (A2.2) before presenting density functional theory (DFT) results. We explain the effects of SOC and how a pseudospin symmetry is respected for the t_{2g} orbitals in the quasi-two-dimensional (2D) approximation. In Sec. (A2.3), frequency-dependent two-body vertex corrections are generalized to incorporate SOC. In the particle-hole (p - h) channel, vertex corrections are quantified at the level of the random phase approximation (RPA) using Stoner factors. We study the effect of these p - h fluctuations on the normal state p - p scattering through what we refer to as the normal state linearized Eliashberg equations. We explain how the pseudospin symmetry allows to simplify numerical calculations to be as numerically demanding as the spin-diagonal case when neglecting SOC. In Sec. (A2.4), we present tools to characterize multi-spin-orbital frequency-dependent Gorkov functions. *SPOT* decomposition quantifies the mixing (entanglement) of quantum numbers while group theory classifies SCOPs by irreducible representations (irreps) of the normal state's symmetry group. The symmetry operations include space symmetries along with TR symmetry. We find that SOC does couple multiple spin-orbital sectors within a specific irrep and naturally introduces intricate *SPOT* decompositions. This mixing induces phases differences within components of the gap function but preserve the idempotence of TR symmetry. In the parameter space of the interactions enhancing SRO's p - h fluctuations, we show a phase diagram of the leading and subleading gap function symmetries possibly emerging from the normal state. As leading, we find a B_{1g}^+ state that has intra-orbital components with pure even- ω character. This state is compatible with many proposed solutions for SRO. We also find an A_{2g}^- state that has intra-orbital components with pure odd- ω character. Such a possibility was already found in Ref. [33] when neglecting SOC. The phases weighted distributions of these leading candidates are studied, in addition to their temperature dependence that sometimes exhibits non-monotonous behavior. As subleading states, we find other states that have odd- ω intra-orbital character, that is an odd-parity E_u^- p -wave-like, another A_{2g}^- and an A_{1g}^- .

A2.2. Normal state electronic structure

The normal state's electronic structure is essential to understand the emergence of an unconventional superconducting state. Similarly to the cuprates, the dominant interactions at the Fermi level of body-centered tetragonal SRO involve the quasi-2D ruthenium-oxide planes [36, 37]. In Sec. (A2.2.1), we discuss the ruthenium (Ru) atomic problem, which has partially filled $4d$ electrons. Their localized nature leads to sizeable multi-orbital Coulomb repulsion that can generate the potential mediators of superconductivity. Furthermore, the large atomic number of these atoms implies strong local SOC. Spin is no longer a conserved quantity but pseudospin is. In Sec. (A2.2.2), we introduce the lattice. The Ru atom is in the center of a tetragonally elongated octahedron of oxygen (O) atoms. The resulting crystal field Δ_{CF} splits the Ru- $4d$ electrons into the t_{2g} and the e_g subsets. Omitting the unoccupied e_g states, we model local interactions on a DFT Hamiltonian downfolded to the t_{2g} orbitals using projectors. In this Hamiltonian, the effect of SOC on the O atoms effectively act as \mathbf{k} -dependent SOC. In the quasi-2D approximation, the pseudospin basis stays diagonal. Details and orbital characters of the resulting Fermi surfaces are presented in Sec. (A2.2.3).

A2.2.1. Atomic problem.

In strongly correlated unconventional superconductors, Cooper pairs emerge from strong electron-electron interactions. The simplest interacting model showcasing this property is the one-band Hubbard Hamiltonian. Its multi-orbital generalization is the Kanamori-Slater Hamiltonian (KSM) [38]. Its rotationally invariant formulation is detailed in Sec. (A2.S3) and its expression given in Eq. (A2.S34). It depends on two parameters: on-site Coulomb repulsion U and Hund's coupling J . In SRO, works based on realistic electronic structures have shown that strong electronic correlations improve considerably the quantitative description of the one- and two-body propagators characterizing its normal state [39, 40, 41, 42, 43, 44]. In this work, we include strong electronic correlations only at the two-body level through spin and charge fluctuation theory described in Sec. (A2.3) and detailed in Appendices A2.S1 and A2.S2.

Another key physical mechanism affecting the Ru- $4d$ electrons is SOC [45]. This relativistic effect induced by the important electrostatic potential generated by Ru's large nucleus couples the electronic spin \mathbf{S} and angular momentum \mathbf{L} together. When acting on Ru- $4d$ states, these operators respectively have norms $l = 2$ and $s = \frac{1}{2}$. We use a basis that is diagonal in the projections L_z and S_z along the \hat{z} -axis. The atomic SOC is purely local and thus transforms like the A_{1g} irrep of the D_{4h} space group. It has the form $H_{\text{SOC}}^{A_{1g}} = \lambda_{\text{SOC}}^{A_{1g}} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ which can be recast into ladder operators that couple states with quantum numbers $L_z = l_z$ and $S_z = \frac{1}{2}$ with those having $L_z = l_z + 1$ and $S_z = -\frac{1}{2}$. This coupling is thus block tridiagonal in spin-angular momentum space as represented in Fig. A2.1 a). Consequently, the electrons are better described by the total angular momentum quantum operator $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ with the eigenstates's quantum numbers

$|j, J_z\rangle$ where j is a half-integer between $\frac{1}{2}$ and $2 + \frac{1}{2}$ and J_z can go from $-j$ to j . As a result, the ten-fold degeneracy of $4d$ electrons with $l, s = 2, \frac{1}{2}$ is broken into a four- and a six-fold subsets respectively characterized by the total angular momenta $j = \frac{3}{2}$ and $\frac{5}{2}$. Fig. A2.1 b) shows which spin-angular momentum states are necessary to combine to construct a state with a given J_z .

A2.2.2. Crystal field and pseudospin basis.

The crystal structure in which the atoms are embedded breaks the spherical symmetry of the atomic limit. In many correlated superconductors, the solutions to the local crystal field are real spherical harmonics also called orbitals. In SRO, the space group is D_{4h} and the Ru atom sits in the center of a tetragonal octahedron of O atoms. The hybridization between Ru- $4d$ and O- p electrons separates the $4d$ -shell into the t_{2g} and e_g subsets, depicted in Fig. A2.2 a). The elongated nature of the octahedron introduces further splittings within these subsets.

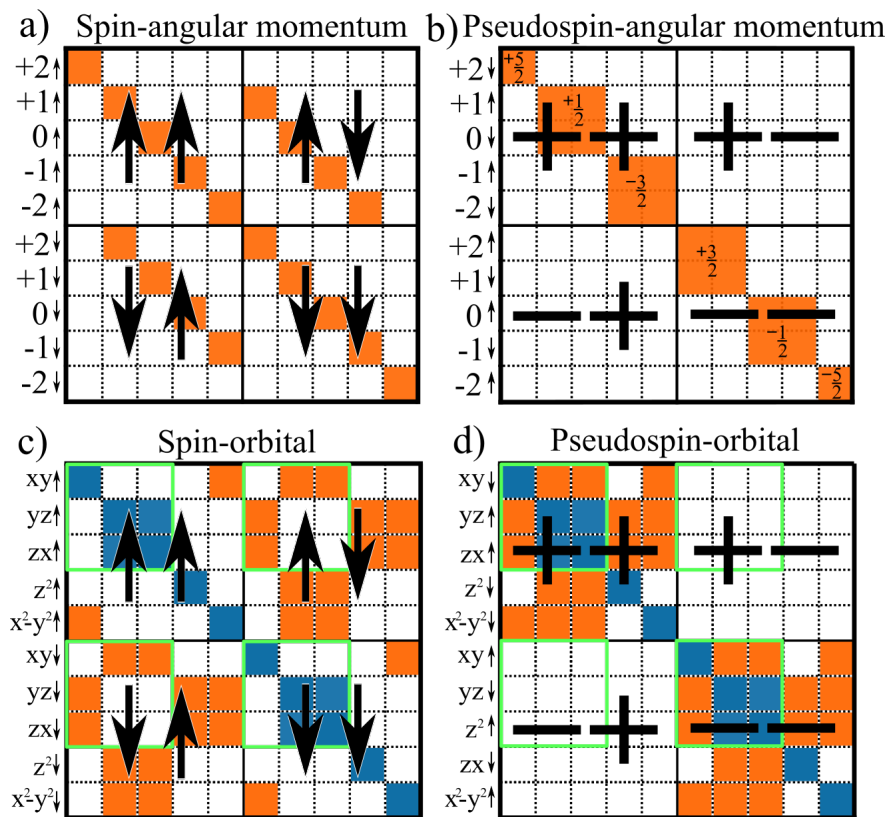


Fig. A2.1. (Color online) Non-zero components of the Hamiltonian projected on the Ru- $4d$ shell in different basis sets, that is the a) spin-angular momentum, b) pseudospin-angular momentum with the J_z labels, c) spin-orbital and d) pseudospin-orbital basis. All basis include atomic SOC components in orange (grey) and the effects of the crystal field are highlighted in blue (dark grey) for the orbital basis. The lime (light grey) squares highlight the t_{2g} subset in the orbital basis.

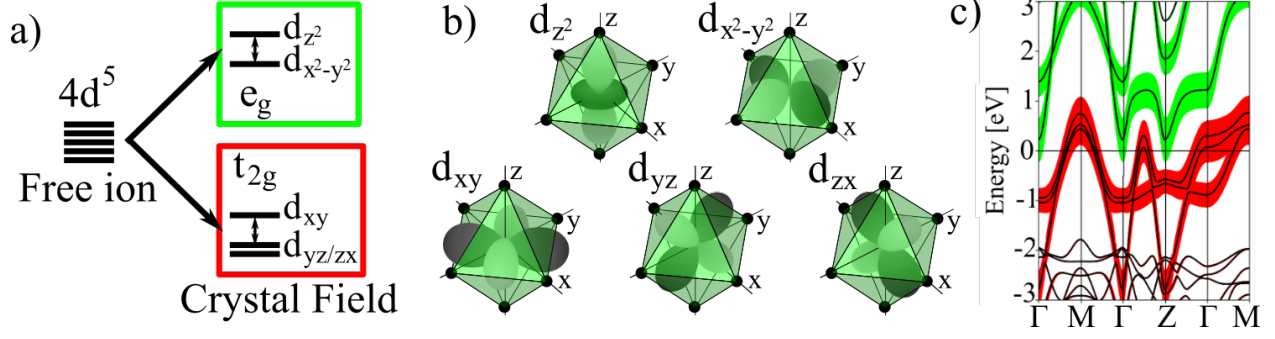


Fig. A2.2. (Color online) Effect of the crystal field generated by the octahedron of oxygen atoms around the Ru-4d electrons. a) Cartoon of the splittings. In a perfect octrahedral environment, the t_{2g} and e_g electrons are split. Including the elongation of the octrahedron generates further splittings within these subsets. b) Real spherical harmonics associated with the eigenstates of the crystal field potential. c) Projection of a realistic electronic band structure on the t_{2g} states in red (dark grey) and the e_g states in green (light grey). There are no e_g states at the Fermi level, which is shifted to 0 in this figure. The labels of the high-symmetry points are shown in Fig. A2.3.

The t_{2g} subset includes a quasi-2D d_{xy} orbital along with two symmetry related quasi-one-dimensional d_{yz} and d_{zx} orbitals while d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ form the e_g subset. These orbitals are shown in Fig. A2.2 b) and the transformation from the angular momenta to the orbitals is given by

$$\begin{aligned}
 |z^2\rangle = |l_z = 0\rangle, \quad |yz\rangle &= \begin{bmatrix} \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & \frac{-i}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{matrix} |l_z = -1\rangle \\ |l_z = +1\rangle \end{matrix} \\
 |xy\rangle &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{matrix} |l_z = -2\rangle \\ |l_z = +2\rangle \end{matrix} \\
 |x^2 - y^2\rangle &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{matrix} |l_z = -2\rangle \\ |l_z = +2\rangle \end{matrix}.
 \end{aligned} \tag{A2.1}$$

The non-vanishing crystal field and SOC components of the Hamiltonian in the spin-orbital basis are depicted in Fig. A2.1 c).

Now the orbital basis diagonalizes the crystal field Hamiltonian but not $H_{\text{SOC}}^{\text{A}1g}$. Using the total angular momentum instead, it can be diagonalized into two blocks, as shown in Fig. A2.1 d). As one can see, the pseudospin is an orbital dependent spin defined as

$$\rho = \pm \quad \text{for } J_z \in \left\{ \pm \frac{1}{2}, \mp \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2} \right\}. \tag{A2.2}$$

Although predominantly local, SOC can have additional contributions to the atomic part. For example, an electron from the Ru-4d shell could hop to a neighbouring O, flip its spin because of SOC and hop back with a different spin. Thus, when downfolding to the Ru- t_{2g} orbitals, this SOC process appears as being momentum dependent and is known as \mathbf{k} -SOC. In Ref. [46], they find that different hopping sequences lead to three such effective couplings: the intra-layer $H_{\text{SOC}}^{\text{B}1g}$ and $H_{\text{SOC}}^{\text{B}2g}$, along with the inter-layer $H_{\text{SOC}}^{\text{E}g}$ terms. In the t_{2g} subset, $H_{\text{SOC}}^{\text{B}1g}$ and

$H_{\text{SOC}}^{\text{B}_{2g}}$ connect electrons on the xy orbital having a spin σ with electrons on the yz and zx orbitals having a spin $-\sigma$. These contributions are intra-pseudospin. $H_{\text{SOC}}^{\text{E}_g}$, on the other hand, is inter-pseudospin since it connects an electron in the xy orbital with one in the yz and zy orbitals without affecting its spin. Fortunately, SOC associated to O- p electrons is small, as is also inter-layer hopping in SRO. Consequently, DFT predicts this inter-pseudospin potential to be negligibly small [46], as we find. In the present paper, we use the quasi-2D character of SRO to simulate the $k_z = 0$ and $k_z = 2\pi/c$ planes for which the $H_{\text{SOC}}^{\text{E}_g}$ coupling completely vanishes. Thus the non-interacting Hamiltonian is block diagonal, a useful property to simplify the problem.

A2.2.3. Realistic electronic structure.

In spin and charge fluctuation theory, the superconductivity is mediated through partially filled orbitals of the correlated atoms only. Devising a tight-binding model of the appropriate set of local orbitals requires to fit many parameters. Instead, we start from a realistic electronic structure that we downfold onto the appropriate set of local orbitals. We use DFT from the ABINIT package [47, 48, 49] with the projected augmented wavefunction pseudopotentials [50, 51].

In $4d$ electron systems, the crystal-field splitting is sufficiently larger than SOC such that the latter can be considered as a perturbation with respect to the former. In SRO, there are only four electrons that partially fill the $4d-t_{2g}$ shell of the Ru atom and the $4d-e_g$ are states too far above the Fermi level to mix with the t_{2g} orbitals. This is confirmed by looking at the orbital character of the band structure obtained using DFT as shown in Fig. A2.2 c). Thus we omit the e_g states and project the Hamiltonian on the t_{2g} subset only.

Finally, the intra-pseudospin block of the normal state Hamiltonian shown in Fig. A2.1 d) would be diagonal in the band basis, but we work in the orbital basis as it is the natural choice to study spin and charge fluctuations originating from local interactions. Fig. A2.3 shows the projection of the xy, yz, zx orbital characters on the α, β and γ bands at the Fermi surface for $k_z = 0$ and $k_z = 2\pi/c$. These k_z momenta are connected by in-plane vectors because of the body-centered nature of the D_{4h} space group. The most obvious impact of SOC is seen near the $k_x = \pm k_y$ diagonals because that is where the bands are degenerate in its absence. We use the downfolded spin-orbital Hamiltonian to construct $\mathbf{G}_{Kl_1l_2}^\rho$, the Green functions that characterize the propagation of a normal state's quasi-particle with pseudospin ρ from orbital l_1 to l_2 with energy-momentum $K \equiv (i\omega_m, \mathbf{k})$. This model Green function is connected to the general Green function in Sec. (A2.S4) and its properties are given in Sec. (A2.S5).

Now starting from the normal state, we study instabilities towards ordered states. In SRO, the Fermi liquid (FL) state preceding the superconducting state appears below $T_{\text{FL}} \sim 25$ K [36, 52]. By using DFT, we have a well defined Fermi liquid which allows us to study the role of SOC

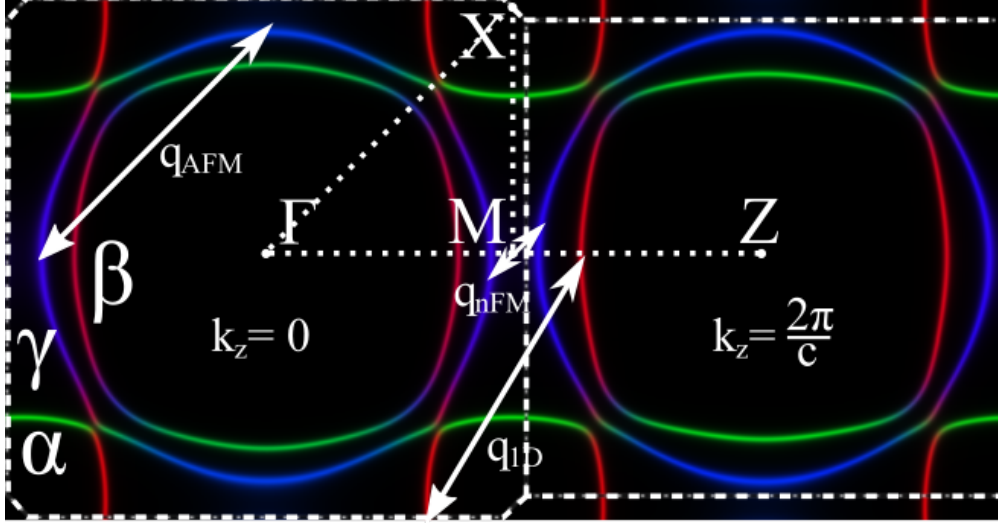


Fig. A2.3. Spectral function in the orbital basis of the non-interacting system obtained by DFT with SOC for in-plane momenta $k_z = 0$ and $k_z = \frac{2\pi}{c}$. The resulting α , β and γ bands form the Fermi surface. The xy , yz and zx orbitals of the Ru atom are projected on the Fermi surface with orbital character identified by the blue, green and red colors respectively. High-symmetry points are label and connected by dots to show a specific path. Dashed lines highlight the Brillouin zone, characterized by its body-centered tetragonal nature. The arrows label different dominant nesting vectors of the Fermi surface defined in Fig. A2.4 a).

but neglects strong electronic correlations at the one-body level. Although various works have shown their importance for SRO [39, 40, 41, 42, 43, 44], none of them was able to correctly account for electronic correlations, SOC and temperatures below T_{FL} at the same time. The exactitude of SRO's normal state in its Fermi liquid regime is an ongoing challenge. In this context, we decided to focus on generalizing spin and charge fluctuation mediated superconductivity to multi-orbital systems with SOC. This formalism will remain valid once it will be possible to include all ingredients to obtain the normal state of SRO.

A2.3. Spin and charge fluctuation theory

Since interactions are diagonal in the basis of isolated atoms, they do not commute with the band Hamiltonian. In perturbation theory, even the ground state is a linear combination of Slater determinants. With long-range Coulomb repulsion being screened, the atomic interactions that are left lead to rather large energy denominators. Instead a band electron creates electron-hole pairs best described as spin and charge-density waves. These influence other electrons, a process known as electron-electron scattering by exchange of spin- or charge-density fluctuations. They are the lowest-energy excitations and hence lead to small energy denominators in perturbation theory. The resulting phase diagrams exhibit a rich variety of competing ordered states with associated order parameters. In this section, we summarize the basic ideas formulated in more details in Appendices A2.S1 and A2.S2.

In Sec. (A2.3.1), two-body susceptibilities χ_α are introduced from a free-energy perspective for α either the p - h or the p - p channels. They can signal phase transitions and are expressed in terms of bare susceptibilities χ_α^0 , complemented with vertex corrections. We present the dominant components of the bare susceptibilities and discuss the origin of their momentum and orbital structure. We comment on the interplay between both channels through Parquet equations.

In Sec. (A2.3.2), the enhancement of spin (charge) fluctuations due to two-body interactions in the p - h channel is quantified using the magnetic (density) Stoner factor S^m (S^d). We model the p - h vertex corrections using the Kanamori-Slater Hamiltonian (KSH), incorporated within the random phase approximation (RPA). We verify a scaling relation observed in the bare vertex and justify our choice of parameter sampling.

Now, these spin and charge fluctuations generated by local interactions can mediate pairing in the p - p channel. Ultimately, we are interested in the structure of resulting SCOPs, solutions to the linearized Eliashberg equation. Applying the frequency dependent formulation of the pairing interactions to multi-orbital systems with SOC is extremely challenging and requires huge numerical capabilities. In Sec. (A2.3.3), we show how the linearized Eliashberg equation for systems with inversion and pseudospin symmetries can be effectively reduced to a problem that is as computationally expensive as the spin-diagonal case encountered when there is no SOC.

A2.3.1. Two-particle susceptibilities.

As derived in Appendix A2.S1, instabilities can be found from responses to source fields. At the two-body level, they are either number-conserving or pairing fields, respectively taking the forms

$$\psi^\dagger(\mathbf{2})\phi_{11}(\mathbf{2};\mathbf{1})\psi(\mathbf{1}) \quad \text{and} \quad \psi(\mathbf{2})\phi_{21}(\mathbf{2};\mathbf{1})\psi(\mathbf{1}) \quad (\text{A2.3})$$

with corresponding Hermitian conjugates. Here we use the superindex $\mathbf{i} \equiv (\mathbf{k}_i, \mu_i, \tau_i)$ which contains momentum, spin-orbital $\mu_i \equiv (\sigma_i, l_i)$ and imaginary time quantum numbers of an electron created and destroyed, respectively, by $\psi^\dagger(\mathbf{i})$ and $\psi(\mathbf{i})$. Taking the first derivative of the free-energy \mathcal{F} with respect to those fields respectively lead to the normal and anomalous Green functions

$$\mathbf{G}(\mathbf{1};\mathbf{2}) = \beta \frac{\delta \mathcal{F}[\phi]}{\delta \phi_{11}(\mathbf{2};\mathbf{1})} \Big|_{\phi=0} \quad \text{and} \quad \mathbf{F}(\mathbf{1};\mathbf{2}) = \beta \frac{\delta \mathcal{F}[\phi]}{\delta \phi_{21}(\mathbf{2};\mathbf{1})} \Big|_{\phi=0}. \quad (\text{A2.4})$$

In the normal state, \mathbf{G} describes the propagation of an electron, with its largest value near the Fermi energy-momentum. Introducing more electronic correlations at the one-body level makes electrons further away from the Fermi energy contribute more [33]. On the other hand, \mathbf{F} does not conserve the number of particles and must vanish in the absence of source-fields in the normal state. More details and properties of \mathbf{G} and \mathbf{F} are given in Appendices A2.S4 and A2.S5.

The second derivatives lead to two-body susceptibilities χ_α . A transition from the normal to an ordered phase happens when infinitesimally small fields can trigger finite responses, signaled by a diverging χ_α at low temperature. Neglecting two-body interactions, we find the bare susceptibilities χ_α^0 given by

$$\left[\chi_{ph}^0(Q)\right]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = -\frac{1}{\beta} \mathbf{G}_{K+Q}^{\mu_1\mu_3} \mathbf{G}_K^{\mu_4\mu_2} \delta_{KK'} \quad (\text{A2.5})$$

$$\left[\chi_{pp}^0(Q)\right]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = \frac{1}{2\beta} \mathbf{G}_{K+Q}^{\mu_1\mu_3} \mathbf{G}_{-K}^{\mu_2\mu_4} \delta_{KK'} \quad (\text{A2.6})$$

where $K = (\mathbf{k}, i\omega_m)$, $K' = (\mathbf{k}', i\omega'_m)$ are the fermionic four-momentum vectors and $Q = (\mathbf{q}, i\nu_n)$ the bosonic one. β is the inverse temperature. In this work, χ_α^0 are constructed from a DFT calculation with SOC. Several relations for χ_{pp}^0 are given in Appendix A2.S6.

In Fig. A2.4 a), we show the real part of the dominant intra- and inter-orbital components of $\tilde{\chi}_{ph}^0 \equiv \frac{1}{N\beta} \sum_K [\chi_{ph}^0]_{KK}$ at $i\nu_0 = 0$ with N the number of K -points. The summation is performed at the bare level, justified by the subsequent RPA dressing explained in Sec. (A2.3.2). We only show intra-spin components as they dominate. Because the DFT propagators characterize mostly states at the Fermi level, the \mathbf{q} -vectors for which the susceptibility has peaks are associated with the overlapping of a part of the Fermi sheets and another that is shifted by \mathbf{q} . These peaks are called nesting vectors and, for SRO, some are labeled in Fig. A2.4 a) and are visualized in Fig. A2.3. They were similarly discussed in Ref. [33]. The \mathbf{q}_{1D} vector that folds nicely the β band onto the α one is largest in the yz - zx orbitals sector. \mathbf{q}_{1D} was experimentally characterized by various neutron scattering experiments [53, 54, 55, 56]. The two other labeled peaks involve the large pockets of states of the γ band, with xy character. These pockets are near a van Hove singularity where the density of states diverges [57, 58, 59]. In certain pressure conditions, the γ band reaches the van Hove singularity, leading to a Lifshitz transition [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68]. The nesting of these pockets produces an antiferromagnetic plateau (AFM) along with a nearly ferromagnetic peak (nFM). Neglecting SOC, these peaks were similar in height [33]. Including SOC, the AFM peak is significantly favored over to the nFM one.

In Fig. A2.4 b), we show the same components but for the real part of χ_{pp}^0 . We look only at the $Q = 0$ bosonic four-momentum because we are interested in superconducting Cooper pairs with no center-of-mass energy-momentum, as discussed in Sec. (A2.3.3). In fermionic Matsubara frequencies, we show only $i\omega_0$ for which the susceptibility is largest. As understood from inversion symmetry in Eq. (A2.6), the peaks are associated to \mathbf{k} -points of the Fermi surface. By inspecting carefully a peak of an intra-orbital component, one can observe that many peaks are split in two because different orbitals contribute to nearly touching Fermi sheets due to SOC.

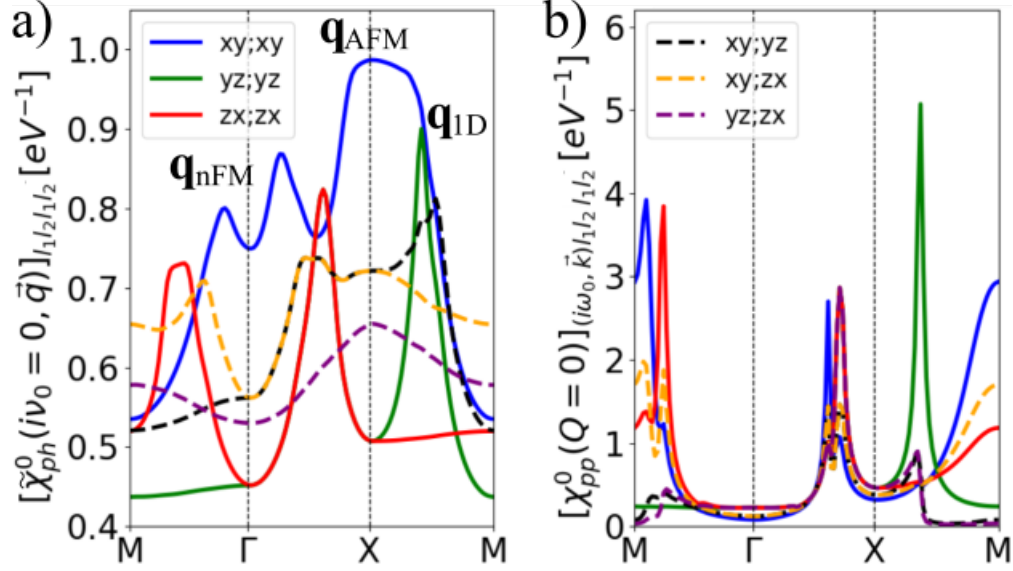


Fig. A2.4. (Color online) Real part of the dominant intra-spin components of the a) p - h and b) p - p bare susceptibilities in the orbital basis along a high-symmetry path. Full lines (dashed lines) are attributed to the intra-orbital (inter-orbital) components. In a), we show the RPA susceptibility $\tilde{\chi}_{ph}^0$ defined in Eq. (A2.13) and important peaks associated to nesting vectors in Fig. A2.3 are identified.

Now we include two-body interactions captured by the irreducible vertices Γ_α . Susceptibilities χ_α are expressed in series expansions in the interactions as

$$\chi_{ph} = \frac{\chi_{ph}^0}{\mathbf{1} - \Gamma_{ph}\chi_{ph}^0} \quad \text{and} \quad \chi_{pp} = \frac{\chi_{pp}^0}{\mathbf{1} - \Gamma_{pp}\chi_{pp}^0}, \quad (\text{A2.7})$$

that are commonly called the Bethe-Salpeter equations [69]. An instability in the α channel is attained once the largest eigenvalue λ_α of the operator $V_\alpha = \Gamma_\alpha \chi_\alpha^0$ reaches unity. Then the associated χ_α diverges and the system reorganizes in a different phase. These vertices result from electronic interactions and are coupled through the Parquet equations derived in Appendix A2.S2. It is this complex interplay that leads to competition between ordered states and a rich variety of emergent phases in correlated systems [14, 15, 70]. The idea of spin and charge fluctuation mediated superconductivity is that although the p - h fluctuations can be too weak to induce a transition in the p - h channel, they still can mediate interactions in the p - p channel that leads to a divergence. Indeed in this scenario, the SCOPs are very dependent on the details of the p - h fluctuations and thus the electronic interactions. The subtle competition between different nesting vectors in the spin and charge channels has a crucial influence on the type and symmetry of the superconducting states that can arise.

A2.3.2. Stoner factors in the particle-hole channel.

In the p - h channel, the largest eigenvalue of V_{ph} called the Stoner factor never reaches unity. Doing so would mean we have already fallen into a magnetic or charge order. We use the Stoner factor as a quantifier of the proximity to a p - h ordered state, since it measures the enhancement in p - h fluctuations due to two-body interactions. Without SOC, the system is spin-diagonal and V_{ph} is block diagonal in the so-called density and magnetic channels associated respectively with singlet and triplet particle-hole fluctuations. In the $S_z = 0$ channel, the density/magnetic (d/m) block is given as

$$V_{d/m}^0(Q) \equiv V_{ph}^{\uparrow\uparrow\uparrow}(Q) + / - V_{ph}^{\uparrow\uparrow\downarrow}(Q) \quad (\text{A2.8})$$

where we used $V_{ph}^{\sigma\sigma\sigma'\sigma'}(Q) = V_{ph}^{\sigma'\sigma'\sigma\sigma}(Q)$. The other magnetic channels with $S_z = \pm 1$ are obtained as

$$V_m^{+1}(Q) \equiv V_{ph}^{\uparrow\downarrow\uparrow}(Q) \quad \text{and} \quad V_m^{-1}(Q) \equiv V_{ph}^{\downarrow\uparrow\uparrow}(Q). \quad (\text{A2.9})$$

Including SOC, this block diagonal property of V_{ph} is no longer true and spin and charge fluctuations are coupled together. In the present case, we observe that these deviations are small enough so that we still refer to charge (spin) fluctuations and we quantify them by looking at the density (magnetic) Stoner factors $S^{d(m)}$ defined as

$$S^{d(m)} \equiv \max \text{eig}\{V_{d(m)}^0(Q)\}. \quad (\text{A2.10})$$

Let us now discuss the specific choice of vertex Γ_{ph} entering $V_{ph} = \Gamma_{ph}\chi_{ph}^0$. As discussed in Appendix A2.S3, the two-body interactions are modelled using the rotationally invariant formulation of the KSH. This model is a multi-orbital generalization of the Hubbard model and depends on the on-site Coulomb repulsion U , along with the Hund's coupling J . In the p - h channel, the spinful p - h irreducible vertex function Γ_{ph} is taken as the local and static antisymmetrized Coulomb interaction Λ_{ph} explicit in Eq. (A2.S36). Comparing with Eq. (A2.S31), we miss ladder functions in both in the p - p and p - h channels. The p - p one can be neglected, since we work in the normal state where p - p fluctuations remain small. The p - h one is absorbed in Λ_{ph} and renormalizes U and J from the bare values to further screened ones. This is similar to what is done in the two-particle self-consistent (TPSC) approach [71].

Now the local and static properties of Λ_{ph} simplifies the dressing of the p - h susceptibility in Eq. (A2.7) so that it becomes diagonal in fermionic four-momentum, that is

$$[\chi_{ph}(Q)]_{KK'} = [\chi_{ph}(Q)]_{KK} \delta_{KK'}. \quad (\text{A2.11})$$

Moreover, the p - h susceptibility influences pairing through the ladder function Eq. (A2.S33) that characterizes the exchange of a p - h fluctuation between to electrons. Using Eq. (A2.11), it simplifies to

$$[\Phi(Q)]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = [\Lambda_{ph}\tilde{\chi}_{ph}(Q)\Lambda_{ph}]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} \delta_{KK'} \quad (\text{A2.12})$$

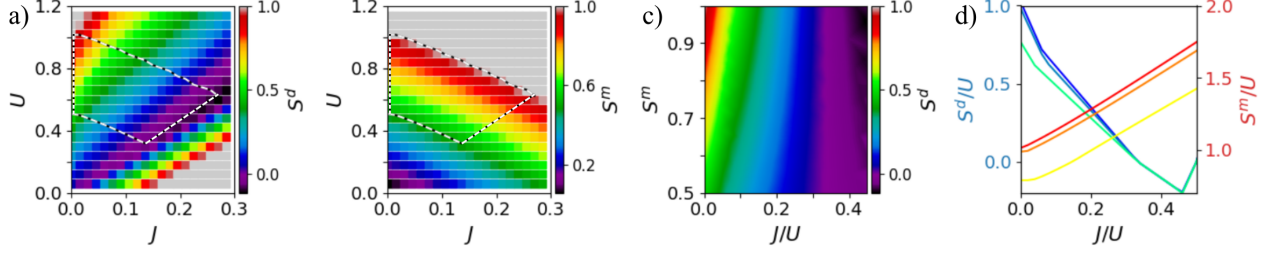


Fig. A2.5. At $T = 250$ K, in the J and U parameter space, a) and b) respectively show the density (S^d) and magnetic (S^m) Stoner factors defined by Eq. (A2.10). Instead of U and J as parameters, we prefer to use S^m and J/U as discussed in the main text. In c), we show S^d in this new parameter space, constrained by physical intuition. This region is highlighted in a) and b) by the dotted lines. In d), we show the scaling relation Eq. (A2.15) for the Stoner factors, with their respective temperature dependence. S^d/U is plotted from dark blue to light green and S^m/U from dark red to yellow. The darker color is computed at $T = 100$ K, the one in between at $T = 250$ K and the lighter one at $T = 1000$ K. The kinks are related to changes in dominant nesting vectors.

where we only need the so-called RPA susceptibility

$$[\tilde{\chi}_{ph}(Q)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = \frac{1}{N\beta} \sum_K [\chi_{ph}(Q)]_{KK}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.13})$$

This operation can be performed at the bare level, thus we define the RPA bare p - h susceptibility as

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0(Q)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = \frac{1}{N\beta} \sum_K [\chi_{ph}^0(Q)]_{KK}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.14})$$

Several relations for $\tilde{\chi}_{ph}^0$ are given in Appendix A2.S6. This approximation reduces greatly the amount of numerical resources needed for vertex corrections at the cost of lacking a proper description of the energy-momentum dependence of the fluctuations. In this work, we focus on the effects of SOC. In another study neglecting SOC for a better treatment of the electronic correlations using dynamical mean-field theory (DMFT), it was shown that the frequency-dependence of the p - h vertex leads to a reduction of the AFM peak and an enhancement of the nFM one [43]. All of these effects can influence the ordering of the leading superconducting states.

In Fig. A2.5 a) (b), we show the dependence of S^m (S^d) on the parameters U and J . Instead of these parameters, it is useful to employ J/U and S^m because they have more physically relevant interpretations which allows to constrain them. Moreover, the p - h vertex Λ_{ph} satisfies a scaling relation Eq. (A2.S38), which directly applies to the Stoner factors as

$$S^{d(m)}[U, J] = U \cdot S^{d(m)}[1, J/U]. \quad (\text{A2.15})$$

To insure repulsive on-site interactions in Eq. (A2.S36), one should satisfy $J/U < 1/3$. We extend the constraint to $J/U \leq 0.45$ because some work have considered attractive on-site interactions in their study of superconductivity in SRO [72, 73, 74]. Moreover, in the spirit of Hund's coupling which favours same spin alignment, the inter-orbital Coulomb repulsion should be

stronger in the inter-spin channel $U' = U - 2J$ compared to the intra-spin one $U'' = 3J$, imposing $J/U \geq 0$. As for S^m , it quantifies the role of two-body interactions in generating magnetic fluctuations. Isoelectronic doping experiments have shown that there is a lot of magnetic ordering in proximity to SRO [75]. We study $S^m \geq 0.5$ to tune the system in the vicinity of a magnetic instability, yet never do we reach S^m (S^d) ≥ 1 since this would imply a magnetic (charge) instability in the p - h channel.

As a result, $0 \leq J/U \leq 0.45$ and $0.5 \leq S^m \leq 0.95$ defines the region of parameter space where we study superconductivity in Sec. (A2.4). Fig. A2.5 c) shows S^d in this parameter space, which is also highlighted by the dotted lines in Fig. A2.5 a) and b). The charge channel becomes more important at small J/U where Hund's coupling does not force spins to be aligned so that charge can move more freely between local orbitals.

In Fig. A2.5 d), we highlight the scaling relation Eq. (A2.15), which implies the dependence of $S^{d/m}/U$ over J/U and temperature. The lighter colors corresponds to $T = 1000$ K, the middle one to $T = 250$ K and the darker to $T = 100$ K. In our study, U and J are kept fixed with temperature and the dependence of the Stoner factors over temperature can be assessed from the height of the bare p - h susceptibility's peaks that sharpen with lowering temperatures. The discontinuities are associated to different leading \mathbf{q} -vectors depending on the interaction parameters.

A2.3.3. Particle-particle channel in the pseudospin basis.

In the p - p channel where instabilities lead to superconductivity, we are interested in the eigenvectors $\Delta \equiv \Delta_{pp}(Q = 0)$ of the operator $V_{pp} \equiv V_{pp}(Q = 0)$ with largest eigenvalue $\lambda \equiv \lambda_{pp}$. $Q = 0$ is chosen because, in the absence of an external magnetic field, the leading instability is usually for Cooper pairs with no net four-momentum since this minimizes the free-energy by having no net superfluid flow. In the normal state, these eigenvectors characterize instabilities that satisfy the linearized Eliashberg equation

$$\lambda \Delta_K^{\mu_1 \mu_2} = - \sum_{K' \mu_3 \mu_4} [V_{pp}]_{KK'}^{\mu_1 \mu_2 \mu_3 \mu_4} \Delta_{K'}^{\mu_3 \mu_4}. \quad (\text{A2.16})$$

As discussed in Sec. A2.2.2, the non-interacting DFT Hamiltonian projected on the $4d$ - t_{2g} orbitals of the Ru atom is diagonal in spina and orbitals when neglecting SOC. Including it entangles the spin and orbital quantum numbers of electrons. Rotating to the pseudospin-orbital basis, the quasi-2D Hamiltonian becomes diagonal in pseudospin, although orbitals and spins stay entangled. Consequently, the bare susceptibilities Eqs (A2.5, A2.6) are also diagonal in pseudospin with

$$[\chi_\alpha^0]^{\rho_1 \rho_2 \rho_3 \rho_4} = [\chi_\alpha^0]^{\rho_1 \rho_2 \rho_1 \rho_2} \delta_{\rho_1 \rho_3} \delta_{\rho_2 \rho_4}. \quad (\text{A2.17})$$

As highlighted in Fig. A2.S1 of Appendix A2.S3, our choice of p - h vertex function Λ_{ph} is spin-diagonal, but not pseudospin-diagonal. An example of an interaction diagram that does

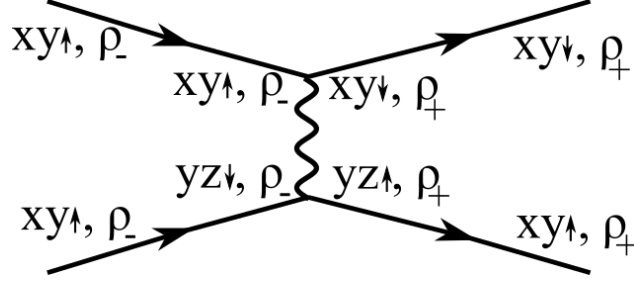


Fig. A2.6. Example of a first order diagram of the dressed p - h susceptibility that does not preserve pseudospin.

not preserve pseudospin is shown in Fig. A2.6, which leads to finite $[\Gamma_{ph}^0]^{\rho\rho\bar{\rho}\bar{\rho}}$ contributions, with $\bar{\rho} = -\rho$.

However, the dressed susceptibility is still block diagonal, having an intra-pseudospin channel

$$\chi'_{ph} = \begin{bmatrix} \chi_{ph}^{++++} & \chi_{ph}^{++--} \\ \chi_{ph}^{--++} & \chi_{ph}^{----} \end{bmatrix} \quad (\text{A2.18})$$

and an inter-pseudospin channel

$$\chi''_{ph} = \begin{bmatrix} \chi_{ph}^{+--+} & \chi_{ph}^{+---} \\ \chi_{ph}^{-++-} & \chi_{ph}^{-+++} \end{bmatrix}. \quad (\text{A2.19})$$

Consequently, the pairing vertex V_{pp} can also be expressed as a block diagonal matrix in the intra- and inter-pseudospin channels. The solutions of the Eliashberg equation in each of these channels are thus independent. Eq. (A2.16) restricted to the inter-pseudospin channel leads to the following coupled equations:

$$\begin{aligned} \lambda [\Delta_K]_{l_1 l_2}^{+-} &= - [V_{KK'}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{+--+} [\Delta_{K'}]_{l_3 l_4}^{+-} \\ &\quad - [V_{KK'}]_{l_1 l_2 l_4 l_3}^{+--+} [\Delta_{K'}]_{l_4 l_3}^{-+}, \\ \lambda [\Delta_K]_{l_1 l_2}^{-+} &= - [V_{KK'}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{-++-} [\Delta_{K'}]_{l_3 l_4}^{+-} \\ &\quad - [V_{KK'}]_{l_1 l_2 l_4 l_3}^{-++-} [\Delta_{K'}]_{l_4 l_3}^{-+} \end{aligned} \quad (\text{A2.20})$$

where $V_{KK'} \equiv [V_{pp}]_{KK'}$. The Pauli principle leads to

$$[\Delta_K]_{l_1 l_2}^{+-} = - [\Delta_{-K}]_{l_2 l_1}^{-+} \quad (\text{A2.21})$$

and in systems with inversion symmetry, the solutions are either even- or odd-parity (e - p or o - p). They are defined as

$$[\Delta_K^{ep/op}]_{l_1 l_2} = [\Delta_K]_{l_1 l_2}^{+-} \mp [\Delta_{K^*}]_{l_2 l_1}^{-+}, \quad (\text{A2.22})$$

with $K^* \equiv (\mathbf{k}, -i\omega_m)$. In this basis, we found that off-diagonal elements completely vanish when SOC is neglected. Considering SOC within the pseudospin approximation, we found that they were several orders of magnitude smaller than the diagonal ones so that Eqs (A2.20) can be

expressed as

$$\lambda \begin{bmatrix} \Delta_K^{ep} \\ \Delta_K^{op} \end{bmatrix} = -\frac{1}{2} \begin{bmatrix} \mathbf{V}_{KK'}^{ep} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{V}_{KK'}^{op} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta_{K'}^{ep} \\ \Delta_{K'}^{op} \end{bmatrix} \quad (\text{A2.23})$$

where

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}_{KK'}^{ep/op}]_{l_1 l_2 l_3 l_4} &= [\mathbf{V}_{KK'}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{+-+-} \mp [\mathbf{V}_{KK'^*}]_{l_1 l_2 l_4 l_3}^{+--+} \\ &\mp [\mathbf{V}_{K^*K'}]_{l_2 l_1 l_3 l_4}^{--++} + [\mathbf{V}_{K^*K'^*}]_{l_2 l_1 l_4 l_3}^{--++}. \end{aligned} \quad (\text{A2.24})$$

Using the relation Eq. (A2.S85), the effective pairing vertex can finally be expressed as

$$\mathbf{V}_{KK'}^{ep/op} = [\mathbf{\Gamma}_{KK'}^{ep/op}] [\chi_{pp}^0(K')]^{+-+-} \quad (\text{A2.25})$$

with

$$\begin{aligned} [\mathbf{\Gamma}_{KK'}^{ep/op}]_{l_1 l_2 l_3 l_4} &= [\mathbf{\Gamma}_{KK'}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{+-+-} \mp [\mathbf{\Gamma}_{KK'^*}]_{l_1 l_2 l_4 l_3}^{+--+} \\ &\mp [\mathbf{\Gamma}_{K^*K'}]_{l_2 l_1 l_3 l_4}^{--++} + [\mathbf{\Gamma}_{K^*K'^*}]_{l_2 l_1 l_4 l_3}^{--++}. \end{aligned} \quad (\text{A2.26})$$

For the intra-pseudospin channel, Pauli's exclusion principle is not enough to apply the same procedure. These solutions can be understood as having total pseudospin of 1 and pseudospin projection ± 1 . Instead of solving the effective Eliashberg equation Eq. (A2.23), we can solve the spinful one Eq. (A2.16). Comparing both formulations, we not only verify that both give the same answer, but we also find all pseudo-triplet states are almost degenerate, although different in structure. This is very fortunate because, while we cannot go to low enough temperatures in the spinful case, the degeneracy between the intra-pseudospin and inter-pseudospin solutions allow us to discuss all possible solutions by only inspecting the inter-pseudospin channel.

A2.4. Superconducting gap function

Ordered states like superconductivity are characterized by an order parameter that breaks at least one symmetry of the normal state. As explained in Sec. (A2.3), the gap function Δ is an eigenvector of the pairing vertex \mathbf{V}_{pp} . This is the SCOP that we want to characterize. In frequency-dependent multi-spin-orbital systems, these SCOP have many degrees of freedom involving various types of classifications.

In Sec. (A2.4.1), we first introduce the *SPOT* decomposition as a tool to quantify the interplay between these quantum numbers. In Sec. (A2.4.2), we apply group theory to assign a single label, the irrep of the D_{4h} space group, that involves all quantum numbers together. We decompose spin-orbital basis functions of the t_{2g} subset in terms of irreps and discuss time-reversal symmetry. Finally in Sec. (A2.4.3), we apply these tools to the inter-pseudospin solutions of the effective Eliashberg equation Eq. (A2.23) for SRO. As leading eigenvectors, we find B_{1g}^+ and A_{2g}^-

states. We discuss how SOC couples different orbital sectors and compare them with experiments, discuss their phase weighted distributions and investigate how their eigenvalues evolve with temperature. As subleading symmetries, we find another A_{2g}^- , a set of degenerate E_u^- and an A_{1g}^- . We discuss why we do not find some of the other proposed solutions for SRO.

A2.4.1. SPOT contributions.

The gap function Δ transforms like the anomalous Green function or Gorkov function F defined in Appendix A2.S5. It is given by a time-ordered product of two fermion destruction operators

$$F_K^{\mu_1\mu_2} = \int_0^\beta d\tau e^{i\omega_m\tau} \langle T_\tau \psi_{\mathbf{k}l_1}^{\sigma_1}(\tau) \psi_{-\mathbf{k}l_2}^{\sigma_2} \rangle, \quad (\text{A2.27})$$

where the two electrons forming a pair have four quantum numbers each: spin-orbitals $\mu_1 = (\sigma_1, l_1)$ and μ_2 , along with energy-momenta in Matsubara frequency $K = (i\omega_m, \mathbf{k})$ and $-K$. T_τ is the imaginary-time-ordering operator. Using the sign change upon the exchange of two fermions, this two-fermion object, and thus Δ as well, satisfies the Pauli principle

$$\Delta_{\mathbf{k}l_1l_2}^{\sigma_1\sigma_2}(i\omega_m) = -\Delta_{-\mathbf{k}l_2l_1}^{\sigma_2\sigma_1}(-i\omega_m). \quad (\text{A2.28})$$

The exchange of each quantum number is respectively characterized by the \hat{S} , \hat{P}^* , \hat{O} and \hat{T}^* operators [20], acting as follows:

$$\begin{aligned} [\hat{S}\Delta]^{\sigma_1\sigma_2} &\equiv [\Delta]^{\sigma_2\sigma_1} & [\hat{P}^*\Delta]_{\mathbf{k}} &\equiv \Delta_{-\mathbf{k}} \\ [\hat{O}\Delta]_{l_1l_2} &\equiv \Delta_{l_2l_1} & [\hat{T}^*\Delta](i\omega_m) &\equiv \Delta(-i\omega_m) \end{aligned} \quad (\text{A2.29})$$

where, when omitted, quantum numbers stay untouched. Note that \hat{T}^* is simply the exchange of relative time, different from time-reversal $\hat{\mathcal{T}}$. Moreover, there was recently a generalization of these operators to systems with strong SOC involving the exchange of total angular momentum \hat{J} instead of the exchanges of spin \hat{S} and orbitals \hat{O} [76]. We did not consider it in this work. In terms of these operators, Eq. (A2.28) be expressed as $\hat{S}\hat{P}^*\hat{O}\hat{T}^*\Delta = -\Delta$. Because these operations are idempotent, the eigenvalues of each operators are + and -1, associated to even and odd eigenvectors. The SCOPs aren't necessarily eigenvectors, so we use the *SPOT* decomposition to characterize gap functions in systems where multiple *SPOT* eigenvectors are cohabiting.

In centrosymmetric systems like D_{4h} , all irreps are eigenvectors of \hat{P}^* and they are labelled by g (u) for e - p (o - p). They are denoted ^+P (^-P) and gap functions remain pure in that quantum number. In spin-diagonal cases such as that obtained when neglecting SOC, gap functions satisfy $\hat{S}\Delta = +(-)\Delta$ for triplet ^+S (singlet ^-S) solutions. In that case, the singlet channel $\Delta^{\uparrow\downarrow} - \Delta^{\downarrow\uparrow}$ that has total spin 0 and the three degenerate triplet channels $\Delta^{\uparrow\uparrow}$, $\Delta^{\downarrow\downarrow}$ and $\Delta^{\uparrow\downarrow} + \Delta^{\downarrow\uparrow}$ have total spin 1 and total spin projections +1, -1 and 0, respectively.

Considering SOC in multi-orbital systems introduces spin-flips that entangles those spin channels together and can lead to coexistence of ^+S and ^-S contributions [45]. It also introduces inter-orbital interactions that hybridize formerly decoupled orbital sectors. In other words, it can induce mixing between ^+O and ^-O contributions. These hybridizations between non-degenerate orbitals were shown to generate coexistence between ^+T and ^-T contributions [30, 31].

In this notation, conventional superconductors are purely $^-S^+P^+O^+T$ with a s -wave symmetry in \mathbf{k} -space. Similarly, cuprates are known to be spin-singlet one-band d -wave superconductors [16]. On the other hand, the few candidates for spin-triplet superconductivity are usually classified as o - p with a pure $^+S^-P^+O^+T$ contribution. Among potential materials, there are many uranium-based materials like UPt₃ [77] and UTe₂ [78]. Also, the $p_+ \pm i p_y$ chiral p -wave state previously proposed for SRO would classify as such triplet.

These two types of SCOP, spin-singlet and spin-triplet, are often mentioned separately in the literature because most superconducting models are single-orbital and/or spin-diagonal. In SRO however, there have been increasing discussions about ^-O states [79, 80, 81, 82, 83, 72, 84, 85]. Additionally, a few papers have studied the frequency dependence of the gap function and found purely ^-T states when neglecting SOC [33, 86]. Considering SOC, the coexistence between ^+T and ^-T solutions should be ubiquitous [30, 31]. One work actually linked the ubiquitous presence of ^-T correlations in multi-orbital SRO with its observed finite Kerr effect [32].

A2.4.2. Group theory.

In the Ginzburg-Landau paradigm, ordered states are characterized by an order parameter, which breaks at least one symmetry of the normal state. The SCOP breaks $U(1)$ gauge symmetry, associated with breaking conservation of the total number of particles. In BCS superconductors [18, 87], it is the only broken symmetry. In unconventional superconductors, the complex mechanisms mediating pairing usually lead to additional symmetry breaking [70]. The different symmetries that are broken in an ordered phase have a specific label attached, referred to as an irrep. In Appendix A2.S7, we detail the symmetries and irreps of the D_{4h} space group.

As the irrep characterizing a SCOP involves all quantum numbers at the same time, it is instructive to look at how it decomposes in each of them separately. The total irrep is obtained from the direct product of the irreps of each independent space; spin, orbital, wave-vector. In Sec. (A2.4.2.1), we discuss the spin-orbital components themselves, without including \mathbf{k} -dependence. First in the case without SOC, we classify the basis functions in spin and orbital spaces separately. Then, we introduce SOC, which entangles them. Certain products of irreps become reducible while maintaining pseudospin symmetry. In Sec. (A2.4.2.2), we generalize the classification of Ref. [88], but for systems with multiple $SPOT$ contributions. We explain why time-reversal operation $\hat{\mathcal{T}}$ would be preferable to \hat{T}^* in systems with multiple $SPOT$ contributions. However, $\hat{\mathcal{T}}$ has a phase ambiguity that prevents actually using it. As an in-between,

we use the frequency dependence of the intra-orbital components of the SCOP in our classification. Even-frequency (odd-frequency) intra-orbital components are denoted by a + (−) superscript in the irrep label.

A2.4.2.1. Spin-orbital basis.

Without SOC.. The electrons in SRO transform like irreps of the double group \tilde{D}_{4h} [89]. An irrep of this group $D_{l\sigma} \equiv D_l \otimes E_{1/2,g}$ can be decomposed into the orbital part D_l and the spin part $E_{1/2,g}$. The gap function describing Cooper pairs depends on two such electrons, thus it transforms like $D_{l_1\sigma_1} \otimes D_{l_2\sigma_2}$. Without SOC, the normal state Hamiltonian is diagonal in the spin-basis and can be mapped to a doubly degenerate spin-diagonal Hamiltonian. In that case, the spin part of the gap function is separable into $E_{1/2,g} \otimes E_{1/2,g} = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$ where A_{1g} corresponds to the spin singlet $\Delta^{\uparrow\downarrow} - \Delta^{\downarrow\uparrow}$ with total spin 0 while the three others are spin-triplet with total spin 1. The A_{2g} one is given by $\Delta^{\uparrow\downarrow} + \Delta^{\downarrow\uparrow}$ with spin projection 0 and the E_g ones are $\Delta^{\uparrow\uparrow}$ and $\Delta^{\downarrow\downarrow}$ with spin projection ± 1 . These four components are represented by Pauli matrices shown in Table A2.1.

Tableau A2.1. Basis functions of the SCOP in spin space expressed as irreps. S is the parity under spin exchange.

Irrep	Spin basis function	S
A_{1g}	σ_2	-
A_{2g}	σ_1	+
E_g	σ_0, σ_3	+

On the other hand, the orbital part depends in this case on the t_{2g} basis. Those transform intrinsically like two independent subsets: the xy orbital transforms like the one-dimensional $D_{xy} = B_{2g}$ irrep while the yz and zx orbitals transform like the two-dimensional $D_{yz/zx} = E_g$ irrep. In other words, the electrons states forming the Cooper pairs transform non-trivially depending on the orbital that hosts them. The orbital part of the SCOP transforms like $D_{l_1} \otimes D_{l_2}$ with three distinct possibilities:

- The $l_1 = l_2 = xy$ sector that involves a single component transforming like $B_{2g} \otimes B_{2g} = A_{1g}$.
- The $l_1, l_2 \in \{yz, zx\}$ sector that involves four components transforming like $E_g \otimes E_g = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g}$.
- The $l_1 = xy$ and $l_2 \in \{yz, zx\}$ sectors (and vice-versa), involving four components transforming like $B_{2g} \otimes E_g = E_g \otimes B_{2g} = E_g$.

The orbital basis functions written in terms of the irreps are shown in Table A2.2. See how $E_g \otimes E_g$ is reducible. Moreover, these basis functions can be either even ^+O or odd ^-O under exchange of the two orbitals forming the pair.

Neglecting SOC makes Δ diagonal in spins, implying it is an eigenvector of \hat{S} . It is also block diagonal in the orbital basis with the three independent sectors given above. Note again that we are neglecting the wave-vector dependence of the gap functions. If we were considering a

non-trivial irrep in wave-vector space, it would have to be multiplied by the other irreps. For example, a spin-singlet component for $xy; xy$ orbitals transforms like A_{1g} in spin-orbit basis. If, in \mathbf{k} -space, it transforms like the $d_{x^2-y^2}$ function that is B_{1g} , this component globally transforms like $A_{1g} \otimes B_{1g} = B_{1g}$.

Tableau A2.2. Basis functions of the SCOP in orbital space expressed as irreps. O is the parity under orbital exchange. $|1\pm\rangle$ and $|2\pm\rangle$ are notations that are helpful later.

Irrep	Orbital basis function	O
A_{1g}	$ xy; xy\rangle$	+
A_{1g}	$ yz; yz\rangle + zx; zx\rangle$	+
B_{1g}	$ yz; yz\rangle - zx; zx\rangle$	+
A_{2g}	$ yz; zx\rangle - zx; yz\rangle$	-
B_{2g}	$ yz; zx\rangle + zx; yz\rangle$	+
E_g	$ 1+\rangle \equiv xy; yz\rangle + yz; xy\rangle$	+
	$ 2+\rangle \equiv xy; zx\rangle + zx; xy\rangle$	+
E_g	$ 1-\rangle \equiv xy; yz\rangle - yz; xy\rangle$	-
	$ 2-\rangle \equiv xy; zx\rangle - zx; xy\rangle$	-

With SOC.. Introducing SOC in the Hamiltonian of the non-interacting system has the effect that spin and orbital are no longer good quantum numbers at the one-particle level. As a result, an electron is in a superposition of different orbitals and spins, with coefficients depending on its wave-vector. In other words, the Hamiltonian is no longer block diagonal in those spaces, although it stays diagonal in pseudospin space. Consequently, the three orbital sectors are coupled together and the gap functions involve all of the orbitals through combinations of $\hat{S}\hat{P}^* \hat{O}\hat{T}^* = -1$ contributions. All these contributions however have to globally transform like a single irrep.

In spin-orbital space, the whole space of t_{2g} orbitals transforms like $D_{t_{2g}\sigma} = (B_{2g} \oplus E_g) \otimes E_{1/2,g}$. The product $D_{t_{2g}\sigma} \otimes D_{t_{2g}}$ involved in the SCOP gives new basis functions that entangle spins and orbitals. Most of these are trivially obtained, like a singlet state in the $xy; xy$ orbitals transforms like $|xy; xy\rangle \otimes \sigma_2$, that is $A_{1g} \otimes A_{1g} = A_{1g}$. The only non-trivial basis functions are those involving the two-dimensional irreps in both orbital and spin spaces, that is the $\{yz, zx\}$ orbitals with $\{\sigma_0, \sigma_3\}$ spins. The reducibility of this $E_g \otimes E_g$ product is seen by forming linear combinations that transform like the A_{1g}, A_{2g}, B_{1g} and B_{2g} irreps. These combinations are given in Table A2.3.

Although SOC couples orbitals of different sectors, the effective reduction in pseudospin space given in Eq. (A2.23) implies the gap functions are purely intra- or inter-pseudospin. In this work, we only study the inter-pseudospin solutions as explained in Sec. (A2.3.3).

A2.4.2.2. Time-reversal symmetry. In Ref. [88], the group theory classification for the D_{4h} space group was extended to the Shubnikov group of the second kind to include odd- ω superconductivity. They do so by including \hat{T}^* , the exchange of relative-time, to the symmetry

Tableau A2.3. Non-trivial basis functions of the SCOP in spin-orbital space expressed as irreps. The orbital and spin parts are respectively defined in Tables A2.1 and A2.2. O (S) is the parity under orbital (spin) exchange.

Irrep	Basis function	S	O
A_{1g}	$ 1+\rangle \otimes \sigma_0 + i 2+\rangle \otimes \sigma_3$	+	+
B_{1g}	$ 1+\rangle \otimes \sigma_0 - i 2+\rangle \otimes \sigma_3$	+	+
A_{2g}	$ 1+\rangle \otimes \sigma_3 + i 2+\rangle \otimes \sigma_0$	+	+
B_{2g}	$ 1+\rangle \otimes \sigma_3 - i 2+\rangle \otimes \sigma_0$	+	+
A_{1g}	$ 1-\rangle \otimes \sigma_0 + i 2-\rangle \otimes \sigma_3$	+	-
B_{1g}	$ 1-\rangle \otimes \sigma_0 - i 2-\rangle \otimes \sigma_3$	+	-
A_{2g}	$ 1-\rangle \otimes \sigma_3 + i 2-\rangle \otimes \sigma_0$	+	-
B_{2g}	$ 1-\rangle \otimes \sigma_3 - i 2-\rangle \otimes \sigma_0$	+	-

operations. However, \hat{T}^* is not necessarily a symmetry of the normal state and instead one should use TR symmetry $\hat{\mathcal{T}}$, since it is complementary to the space group symmetries. TR is different from the \hat{T}^* operation as it involves all electronic degrees of freedom. Going to the ordered phase, this symmetry can also either be conserved or broken.

As shown with two proofs in Appendix A2.S5, under $\hat{\mathcal{T}}$, the Gorkov function F transforms like

$$[\hat{\mathcal{T}} F]_{\mathbf{k}l_1 l_2}^{\sigma_1 \sigma_2}(i\omega_m) = \epsilon_{\sigma_1 \sigma_2} F_{-\mathbf{k}l_1 l_2}^{-\sigma_1 - \sigma_2}(-i\omega_m)^* \quad (\text{A2.30})$$

where $\epsilon = \delta_{\sigma_1 \sigma_2} - \delta_{-\sigma_1 \sigma_2}$. Our solutions to the Eliashberg equation satisfy the above equation, so even the presence of odd- ω solutions is not sufficient to break TR symmetry in observables, as was pointed out in Ref. [90].

Since SCOPs states in multi-orbital systems with SOC are not purely even or odd under the $\hat{\mathcal{T}}$ operation, we use an in-between criterion to label states. The intra-orbital components of the SCOPs are always pure in Matsubara frequencies. Thus, in the spirit of Ref. [88], we use their $SPOT$ character to label irreps with the superscript $+$ ($-$), given they have a $^+ T$ ($- T$) character.

A2.4.3. Leading and subleading eigenvectors.

We now present solutions to the effective Eliashberg equation Eq. (A2.23) in the inter-pseudospin channel. The p - h channel is dressed using the RPA vertex, as explained in Sec. (A2.3.2), at $T = 250$ K, on a $24 \times 24 \times 2$ \mathbf{q} -grid and with parameters shown in Fig. A2.5 c). The resulting leading eigenvector symmetries in terms of global irreps are shown in Fig. A2.7 a) while in b) we show the first subleading symmetries. They are labelled using irreps defined in Sec. (A2.4.2) and the transparency of each square is proportional to the size of the eigenvalue. We find various possibilities. For each different irrep, we selected a point in parameter space where we will present actual gap functions in the following discussion. In particular, we identify the $SPOT$ decomposition the following way: from the solution of Eq. (A2.23) in a given parity

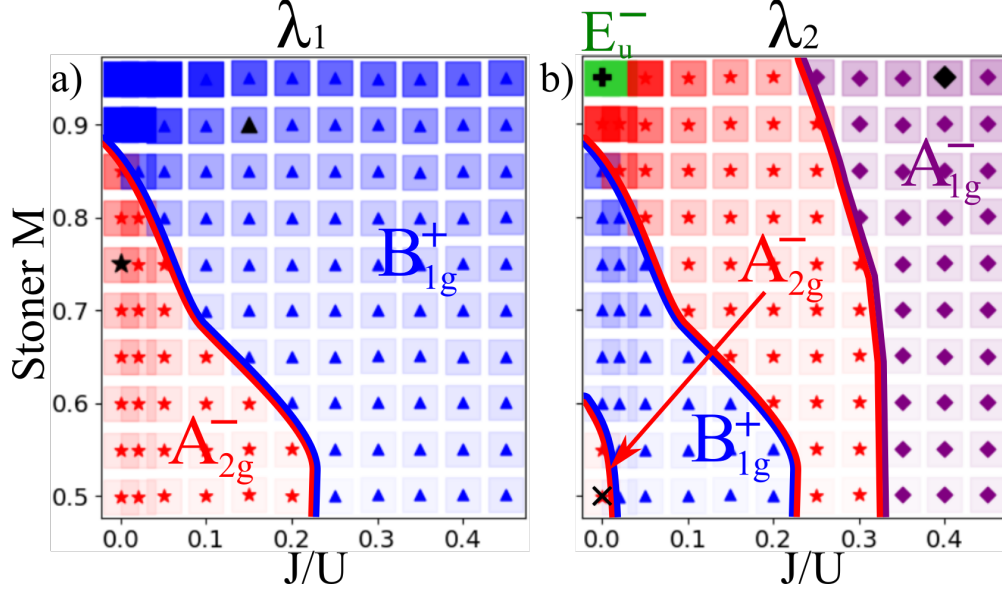


Fig. A2.7. (Color online) Global irrep of the a) Leading and b) first subleading eigenvectors at $T = 250$ K and for a $24 \times 24 \times 2$ \mathbf{q} -grid. The parameter space is constructed as a function of the dressed parameters J/U and S^m given in Fig. A2.5 c). The transparency of the background square represents the size of the eigenvalue between 0 and 1. Notice the \blacktriangle , \star , \times , \blacklozenge and \blackplus symbols associated to eigenvectors with global irreps B_{1g}^+ , two different A_{2g}^- , A_{1g}^- and E_u^- respectively. These specific solutions will be discussed further in the text.

channel, we can express it in pseudospin-orbital space using Eq. (A2.22). We then rotate it to the spin-orbital space and apply the \hat{S} , \hat{P}^* , \hat{O} and \hat{T}^* operators. We find that many different $SPOT$ contributions are associated to different real and imaginary parts of the spin-orbital components, although they all transform like the same unique irrep. The interference between different $SPOT$ contributions lead to complex numbers with a non-trivial distribution of angles in the complex plane. We discuss the temperature dependence of the solutions, along with reasons why we do not find some of the other SCOPs proposed for SRO.

The B_{1g}^+ irrep. — Denoted by a \blacktriangle in Fig. A2.7, the $J/U = 0.15$ and $S^m = 0.9$ parameter set has a B_{1g}^+ leading irrep. As discussed in Ref. [7], this symmetry is a prime candidate that could form an accidental degeneracy in SRO. It is usually discussed as having a purely $^-S^+P^+O^+T$ character. Here, SOC leads to entanglement of the electronic quantum numbers and the $SPOT$ decomposition has $^-S^+P^+O^+T$, $^+S^+P^-O^+T$ and $^+S^+P^-O^+T$ characters, given in Table A2.4. Those can be understood by studying the real and imaginary parts of the spin-orbital components of $\Delta^{\blacktriangle}(B_{1g}^+)$, shown in Fig. A2.8 a) for the first positive and negative Matsubara frequencies.

The intra-orbital parts have $^-S^+P^+O^+T$ character. We make them real by selecting the appropriate global phase and the gap function transforms like $\hat{\mathcal{T}}\Delta = \Delta$ under TR symmetry. These components are the largest and because they are spin-singlet ^-S , they are characterized by the $|l; l\rangle \otimes \sigma_2$ basis functions defined in Sec. (A2.4.2). While the $xy; xy$ component transforms like A_{1g} in spin-orbital space, it transforms like a B_{1g} $d_{x^2-y^2}$ function in \mathbf{k} -space, making it globally

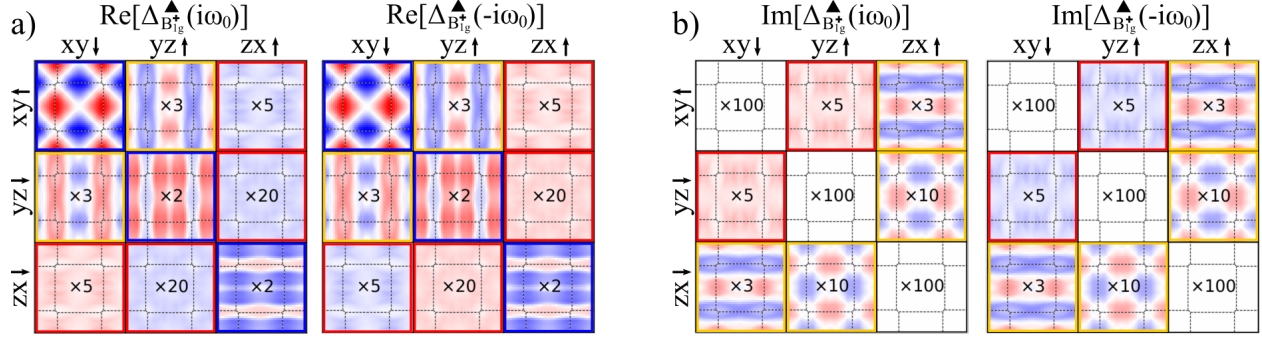


Fig. A2.8. a) Real and b) imaginary parts at the first positive $i\omega_0$ and negative $-i\omega_0$ Matsubara frequencies of the leading B_{1g}^+ gap function denoted \blacktriangle in Fig. A2.7. Each entry of a 3×3 matrix is the momentum distribution in the first Brillouin zone for $k_z = 0$ and $k_z = 2\pi/c$ of a component of the inter-pseudospin gap function. Colors go from -1 (blue) to 1 (red) and components were rescaled with a coefficient printed at their Γ point. The colors around the squares show the *SPOT* character of each component: blue, red and orange correspond to $^-S^+P^+O^+T$, $^+S^+P^+O^-T$ and $^+S^+P^-O^+T$ respectively, as in Table A2.4.

B_{1g} . The $yz; yz$ and $zx; zx$ components transform into each other and their phase difference implies that they transform like the B_{1g} spin-orbital basis function. In \mathbf{k} -space, they transform like A_{1g} making them globally B_{1g} . Because of the ^+T character of these components, this gap function is labelled B_{1g}^+ .

These intra-orbital components involve opposite spins. Because of SOC, the orbital sectors are coupled by spin-flip processes and the resulting inter-orbital components have to involve same spins, forcing them to be spin-triplet ^+S . Some of these inter-orbital components, such as $xy; yz$, are comparable in magnitude to the intra-orbital ones. Having a fixed ^+P , there are two possibilities for their *SPOT* characters: $^+S^+P^-O^+T$ or $^+S^+P^+O^-T$. Inspecting Fig. A2.8, we see that the real parts of $xy; yz$ and $yz; xy$ and imaginary parts of $xy; zx$ and $zx; xy$ have $^+S^+P^-O^+T$ character and can be expressed using the $B_{1g} |1-\rangle \otimes \sigma_0 - i|2-\rangle \otimes \sigma_3$ basis function. On the other hand, the imaginary parts of $xy; yz$ and $yz; xy$ and real parts of $xy; zx$ and $zx; xy$ have $^+S^+P^+O^-T$ character and can be expressed using the $B_{1g} |1+\rangle \otimes \sigma_0 - i|2+\rangle \otimes \sigma_3$ basis function. Finally, the inter-orbital components $yz; zx$ and $zx; yz$ are much smaller than the others. Their real (imaginary) parts have $^+S^+P^+O^-T$ ($^+S^+P^-O^+T$) character expressed using

Tableau A2.4. *SPOT* decompositions of the gap functions denoted by \blacktriangle and \blackstar in Fig. A2.7. Here, $\mathcal{P}^{SPOT} \Delta$ is the ratio of the absolute value of the projected gap function Δ for a specific *SPOT* on the total one. Each *SPOT* is specified by a color that is used in Figs A2.8 to A2.11.

S	P	O	T	$\mathcal{P}^{SPOT} \Delta^{\blacktriangle}(B_{1g}^+)$	$\mathcal{P}^{SPOT} \Delta^{\blackstar}(A_{2g}^-)$
-	+	+	+	95%	<1%
+	+	+	-	10%	81%
+	+	-	+	29%	58%
-	+	-	-	0%	<1%

$[|yz; zx\rangle + |zx; yz\rangle] \otimes \sigma_1$ ($[|yz; zx\rangle - |zx; yz\rangle] \otimes \sigma_1$). The irreps associated to those components are B_{2g} (A_{2g}) in orbital space, A_{2g} (A_{2g}) in spin space and A_{1g} (B_{1g}) in \mathbf{k} -space, thus globally transforming like B_{1g} . All components consistently transform like B_{1g} , as expected.

Although there are multiple *SPOT* contributions to the state, it still satisfies the TR condition Eq. (A2.30). However, the transformation properties of individual components involve complex numbers, which means that the gap function represented by the 3×3 matrices cannot simply be written with real numbers. To illustrate this fact, we show in Fig. A2.9 a polar plot of the weighted distribution of phases in the complex plane of the $\blacktriangle B_{1g}^+$ gap function Fig. A2.8 at $i\omega_0$, on a semi-log scale. It is defined by

$$\mathcal{D}(\phi) = \sum_{\mathbf{k}\mu_1\mu_2} |\Delta_K^{\mu_1\mu_2}| \text{ with } \phi \text{ in } \Delta_K^{\mu_1\mu_2} = |\Delta_K^{\mu_1\mu_2}| e^{i\phi}. \quad (\text{A2.31})$$

The black line corresponds to the distribution of phases when we include all the matrix elements entering the gap functions, while the distribution of the separate *SPOT* contributions are shown with the same color as in Table A2.4. For a given *SPOT* contribution, the distribution has mostly $\phi \in \{0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}\}$ angles, in other words a given *SPOT* contribution can be represented by mostly real or imaginary numbers. The purely imaginary ones are imposed by the C_4 symmetry operation acting on the spin-space of inter-orbital components. Including all *SPOT* contributions creates the wild phase distribution seen in black in Fig. A2.9. This kind of distribution emerging from the interference of different *SPOT* contributions is unavoidable in multi-orbital systems with SOC. It is not clear how these phases affect physical observables.

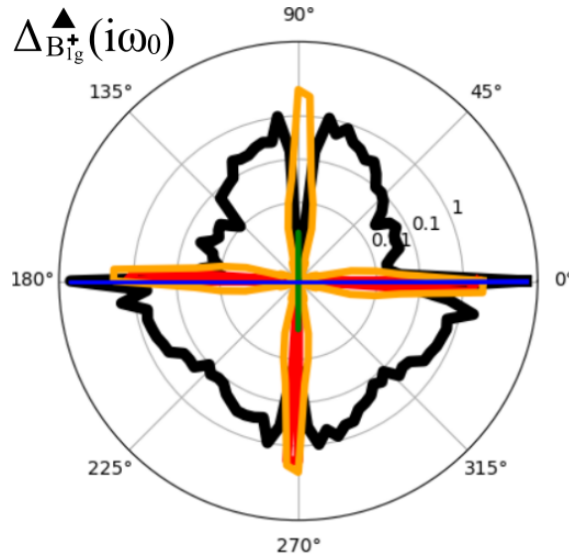


Fig. A2.9. (Color online) Weighted distributions of the phases of the complex numbers entering the \blacktriangle gap function at $i\omega_0$, defined in Eq. (A2.31). The black line is associated to the total gap. The other colors are the distributions of each *SPOT* contribution of Table A2.4, with corresponding colors.

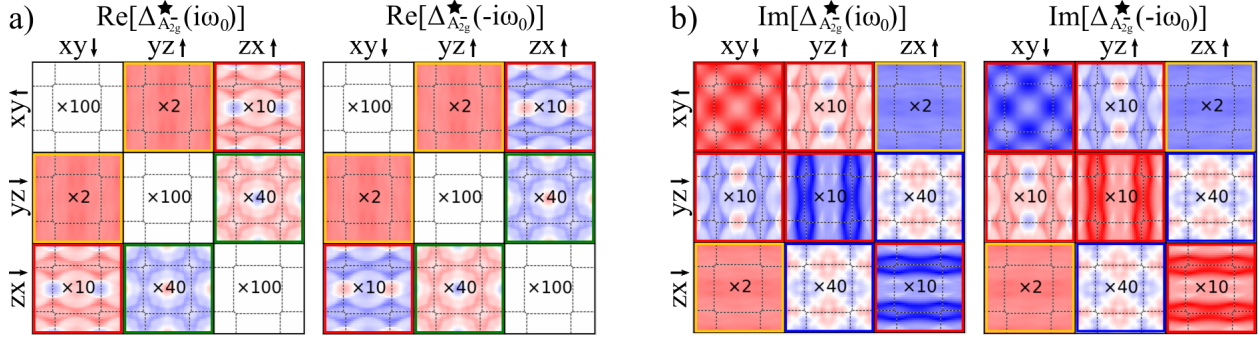


Fig. A2.10. a) Real and b) imaginary parts at the first positive and negative Matsubara frequencies of the leading A_{2g}^- gap function denoted \star in Fig. A2.7. See Fig. A2.8 for more details of what is shown. The additional $^-S^+P^-O^-T$ component is highlighted in green.

The A_{2g}^- irrep. — The other leading irrep in Fig. A2.7 is the A_{2g}^- gap function. We study the one found at $J/U = 0$ and $S^m = 0.75$ and denoted by the star (\star) symbol, where its real and imaginary parts are shown in Fig. A2.10 for the first positive and negative Matsubara frequencies. It has $^+S^+P^+O^-T$ intra-orbital components, which explains the minus superscript in our notation. This state is a generalization of regular odd- ω to a multi-orbital systems where SOC leads to multiple coexisting *SPOT* contributions. In this case, the dominant characters are $^+S^+P^-O^+T$ and $^+S^+P^+O^-T$ in the proportions given in Table A2.4, with negligible contributions from $^-S^+P^-O^-T$ and $^-S^+P^+O^+T$ characters as well.

First, the intra-orbital components. If we make them real by choosing the appropriate global phase, we find that the whole gap transforms like $\hat{\mathcal{F}}\Delta = \Delta$ under TR symmetry. If instead we apply an additional $\pi/2$ phase shift, these intra-orbital components are purely imaginary and the whole gap now transforms like $\hat{\mathcal{F}}\Delta = -\Delta$. This global phase invariance is detailed in Sec. (A2.4.2.2). The intra-orbital $xy;xy$ component is the largest and is characterized by the $|xy;xy\rangle \otimes \sigma_1$ basis function defined in Sec. (A2.4.2.1), which transforms like A_{1g} in orbital space and is a spin 0 A_{2g} triplet in spin space, thus globally transforming like A_{2g} . In \mathbf{k} -space, it is almost uniform, transforming like A_{1g} and overall this component transforms like A_{2g} . The other intra-orbital components are much smaller and have the same phase. They transform like $[|yz;yz\rangle + |zx;zx\rangle] \otimes \sigma_1$ in spin-orbital space and they are almost uniform in \mathbf{k} -space, thus they globally transform like A_{2g} as well.

Now, because the intra-orbital components are ^+S for opposite spins $\sigma_1 = -\sigma_2$, a single spin-flip induced by SOC generates inter-orbital components that are necessarily ^+S as well. This explains why the dominant *SPOT* contributions are both triplet. Those are of the same order of magnitude as the dominant $xy;xy$ one. The real part of $xy;yz$ and imaginary part of $xy;zx$ can be expressed as the $|1+\rangle \otimes \sigma_3 + i|2+\rangle \otimes \sigma_0$ basis function with $^+S^+P^-O^+T$ character, while the imaginary part of $xy;yz$ and real part of $xy;zx$ is instead of the form $|1-\rangle \otimes \sigma_3 + i|2-\rangle \otimes \sigma_0$ with $^+S^+P^+O^-T$ character. Both of these transform like A_{2g} . Looking at the small

$yz;zx$ components, their real (imaginary) parts have $^-S^+P^-O^-T$ ($^-S^+P^+O^+P$) characters. All components consistently transform like A_{2g} globally.

Again, we can look at the weighted distribution Eq. (A2.31) of phases in the complex plane shown in Fig. A2.11, for all components of the gap function in black and for the individual $SPOT$ contributions with colors as in Table A2.4. In this case, most individual $SPOT$ contributions have only complex phases as $\phi \in \{0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}\}$, but the $^+S^+P^+O^-T$ contribution has additional interference coming from the inter-orbital components. We cannot explain why that is. Overall, all $SPOT$ contributions again interfere, leading to a wild distribution of complex number phases for which it is not clear whether a signature can be observed in experiments, motivating further investigations.

Now, because this state has spin-triplet intra-orbital components in the inter-pseudospin channel, it is expected to have nearly degenerate intra-pseudospin solutions with a similar structure. This is what unconverged calculations confirm. Because the A_{2g} character of the different components comes from the spin degrees of freedom, the intra-pseudospin solutions instead have E_g spin irreps and globally transform like two degenerate E_g^- states.

This A_{2g}^- state (as well as possible intra-pseudospin E_g^- states) have odd- ω intra-orbital components which do not open gaps at the Fermi level [22]. As discussed in Ref. [7], this property implies that the effect of such states on the Fermi surface of SRO could be negligible enough that it has a negligible signature in specific heat. As proposed, combining it with the B_{1g}^+ through an accidental degeneracy is an important candidate for SRO since as it could potentially explain the absence of a two temperatures transition in specific heat under uniaxial strain, while explaining the two temperature signature in μ SR. This scenario also predicts two temperature transitions in ultrasounds under uniaxial pressure.

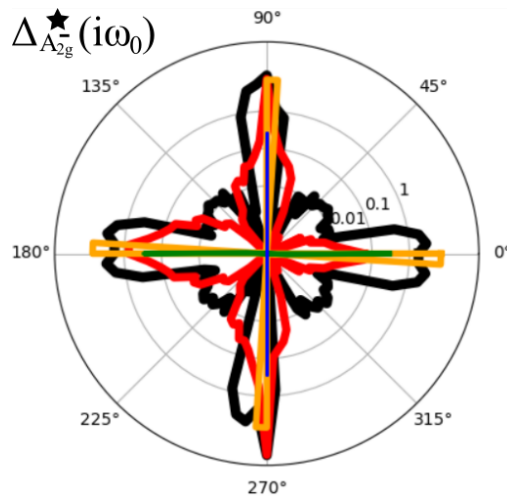


Fig. A2.11. (Color online) Weighted distributions of the phases of the complex numbers entering the \star gap function at $i\omega_0$. The black line is associated to the total gap. The other colors are the distributions of each $SPOT$ contribution of Table A2.4, with corresponding colors.

Temperature dependence. — While the eigenvectors of Fig. A2.7 have largest eigenvalues, these are lower than one. The assumption is that these eigenvalues are enhanced by lowering temperature and at some point become unity, signaling a phase transition. The temperature dependence of the eigenvalue is very important as a subleading eigenvalue might rise faster than the leading one. We studied this possibility for the \blacktriangle and \star points of the phase diagram, which have leading eigenvectors $\Delta^{\blacktriangle}(B_{1g}^+)$ and $\Delta^{\star}(A_{2g}^-)$. The results are shown in Fig. A2.12 a) and b), respectively. The eigenvalues are very challenging to calculate at low temperatures where the convergence in \mathbf{k} -points and fermionic frequencies becomes more difficult. The way the error bars are obtained is explained in Appendix A2.S8.

What we observe is that the eigenvalues of states with odd- ω intra-orbital components, denoted by the minus superscript in our notation, are not monotonous in temperature. In other words, they have a maximal value at a finite temperature. This re-entrance property has already been predicted in odd- ω superconductors and could lead to a metal-superconductor-metal transition induced by lowering temperature [24, 90]. In our case, the maxima appear at quite high temperature, with eigenvalues still far from unity. Because this has not been studied a lot, it is unclear whether this behavior can be avoided with a better choice of interaction and

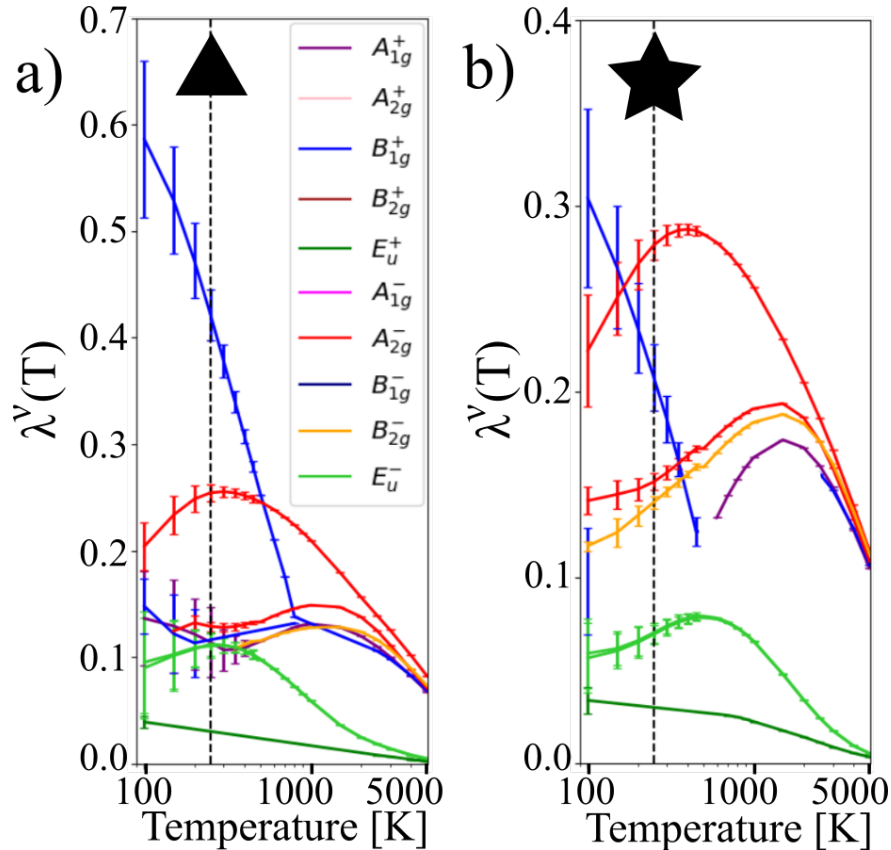


Fig. A2.12. (Color online) Eigenvalues' temperature dependence at the a) \blacktriangle and b) \star points of Fig. A2.7. Error bars explained in Appendix A2.S8.

normal state. In that case, the eigenvalues could be enhanced and the temperature at which it is maximum be lowered. Otherwise, these states might never trigger a phase transition. However, the B_{1g}^+ state behaves normally and rises at lower temperatures, guaranteeing its importance as a potential state to form an accidental degeneracy.

Subleading gap functions. — As the temperature dependence suggests, it is not impossible that subleading gap functions become leading when lowering temperature further. We briefly present a few of the other symmetries present in the phase diagram, denoted by the \oplus , \times and \blacklozenge symbols on Fig. A2.7 b) and shown in Fig. A2.13.

At the \oplus symbol, there are both large amounts of spin and charge fluctuations, with both Stoner factors around 95%. In this parameter regime, the second and third largest eigenvalues are degenerate and transform like the E_u^- irrep. The largest component in pseudospin-orbital basis is the intra-orbital $xy;xy$, classified as a $^-S^-P^+O^-T$. The second largest are the inter-orbital $xy;yz/zx$ ones. These gap functions are shown in Fig. A2.13 a) and b). One can see that they are complementary, exhibiting the fact that they represent the same two-dimensional irrep. The symmetry protected degeneracy between these states would naturally be broken under uniaxial conditions. However, they would have either zero or two temperature transitions under uniaxial strain.

At the \times symbol, both the spin and charge fluctuations are relatively low around 50%. In this region of parameter space, both the first and second eigenvectors transform like A_{2g}^- , a one-dimensional irrep. They are shown in Fig. A2.13 c) and d). These two gaps should be linearly independent. The first one has similar relative amplitudes and momentum structure as the $\Delta^\star(A_{2g}^-)$ gap function. This is expected as they are part of the same region in the phase diagram Fig. A2.7. The second gap is similar in structure, but the magnitude between different components is different, and most strikingly, the phase between the intra-orbital $xy;xy$ component and the $yz;yz$ and $zx;zx$ ones is opposite, which makes it orthogonal to the A_{2g}^- state.

At the \blacklozenge symbol, spin fluctuations are very large with a magnetic Stoner factor of 95%, while charge fluctuations are unenhanced by correlations. At this point in parameter space, the second eigenvector transforms like the A_{1g}^- irrep, shown in Fig. A2.13 e). Its intra-orbital components have a lot of gradients and sharp values due to extremely sharp peaks in the dressed p - h susceptibility. Equivalently important components are the uniform inter-orbital $xy;yz$ and $xy;zx$ ones.

We notice that all these second leading eigenvectors have odd- ω intra-orbital components. We do not find the even- ω solutions that could've been expected for SRO. First, the $d_{zx} \pm id_{yz}$ state that transforms like the E_g irrep and which could originate from \mathbf{k} -SOC [83, 46] is vanishing at $k_z = 0$ and $k_z = \frac{2\pi}{c}$. To study this state, we would need to avoid using the pseudospin reduction of the Eliashberg equation. Moreover, we do not expect this state to be dominant, since the \mathbf{k} -SOC obtained from DFT is negligibly small and SRO is well known to be quasi-2D [36]. Second, the odd- ω inter-orbital E_g found when computing the dressed p - h susceptibility using

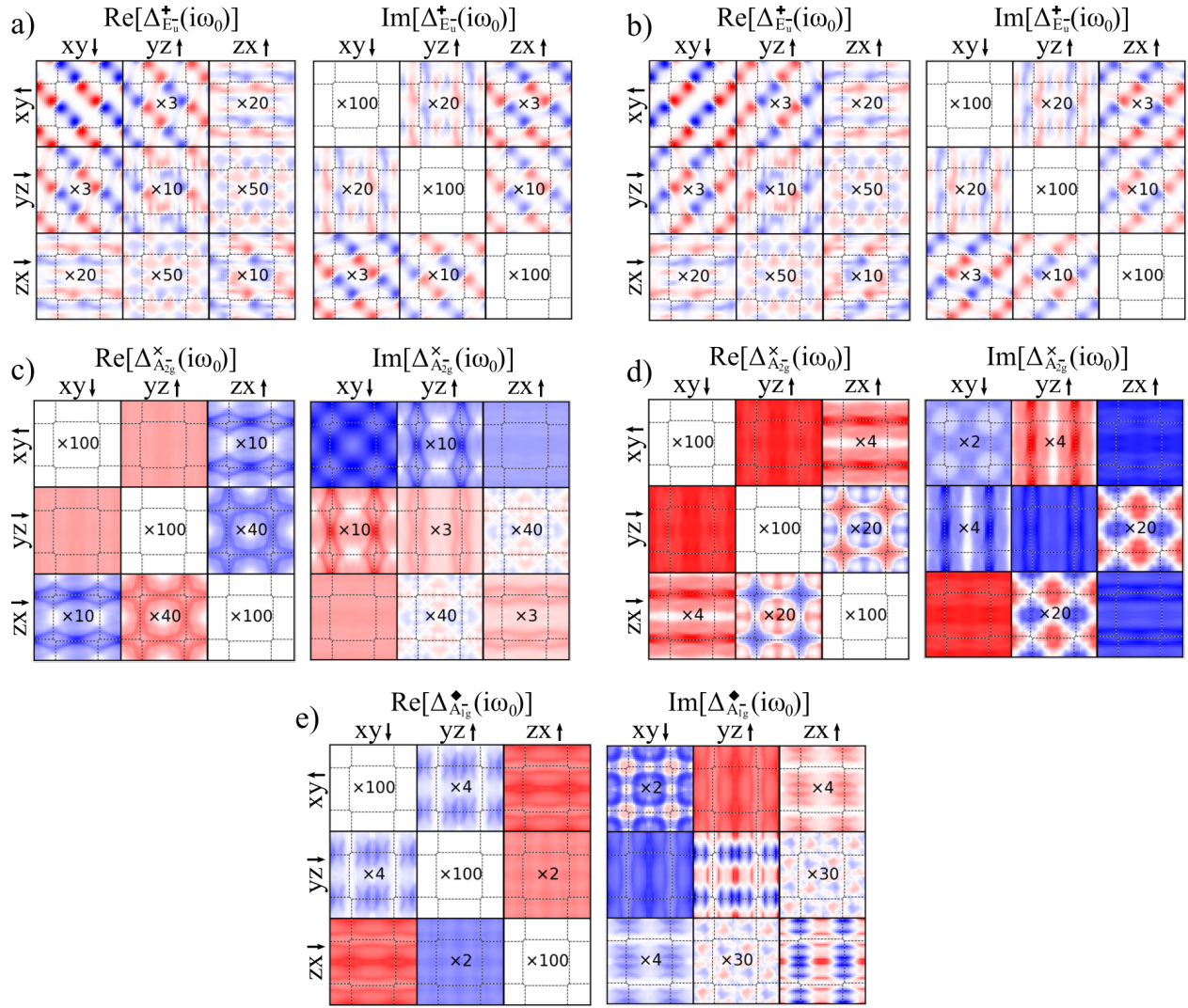


Fig. A2.13. (Color online) Other gap functions at the points denoted by the \oplus , \times and \blacklozenge symbols on Fig. A2.7. a) and b) are the eigenvectors with second and third largest eigenvalues at the \oplus point. They are degenerate and correspond to the two-dimensional E_u^- irrep. c) and d) are the first and second eigenvectors at the \times point. They both transform like different A_{2g}^- irreps. e) is the second largest eigenvector at the \blacklozenge point, which have A_{1g}^- symmetry. For more details about what is shown, see Fig. A2.8.

DMFT [86] was obtained when neglecting SOC. Restoring it, the gap function would need to involve all orbital sectors, in which case intra-orbital E_g would necessarily involve a strong k_z dispersion like the $d_{zx} \pm i d_{yz}$ state or higher order harmonics, which is improbable. It might however be compatible with the E_g^- intra-pseudospin state analogous to Δ^\star . Third, although the extended s -wave proposed in some works [91, 80, 92] was found when neglecting SOC [33], it appears only in the yz/zx orbital sector because it is originating from fluctuations caused by the quasi-one-dimensional nesting vector. Again, considering strong SOC implies that all sectors

are active, but the A_{1g} irrep is incompatible with the xy orbital sector if the strong antiferromagnetic nesting vector remains as important as we observe. Fourth, various works have proposed the $g_{xy(x^2-y^2)}$ A_{2g} state [93, 94, 73, 95]. As a higher angular momentum version of $d_{x^2-y^2}$, this state might involve too many gradients in \mathbf{k} -space, thus pushing its eigenvalue lower than many other states.

From our results, it seems that the only state with even- ω intra-orbital components that has a large enough eigenvalue to be considered a leading eigenvector for SRO is the B_{1g}^+ state. Our calculations suggest that the other dominant states have odd- ω intra-orbital components, making this kind of state an important case that should be further studied.

A2.5. Conclusion

Unconventional superconductivity in strongly correlated systems is a phenomenon involving many degrees of freedom. Consequently, the space of possible order parameters is broad and identifying the right symmetry is a challenging process. In this paper, we present a formalism to study frequency-dependent correlation-enhanced pairing, starting from realistic electronic structures that characterize the normal states of multi-orbital systems with SOC. We apply it to the archetypal unconventional superconductor SRO for which the normal state is extremely well understood, while the superconducting one continues to evade clear theoretical propositions with seemingly contradicting experimental evidences.

We start by projecting DFT wave functions on a localized basis set of $4d-t_{2g}$ orbitals of the Ru atom. We discuss how SOC couples orbitals with different spins, yet preserves a pseudospin symmetry when considering intra-layer wave-vectors. We use the RPA approximation to obtain dressed p - h susceptibilities. While SOC entangles the spin and charge channels, the magnetic and density Stoner factors remain relevant indicators of the amount of spin and charge fluctuations.

In p - h fluctuation mediated pairing, correlation-enhanced pairing is studied by inspecting p - p vertex corrections through the Eliashberg equation. It is extremely difficult to solve when considering all momenta, orbitals, spins and frequencies, the electronic quantum numbers. Using pseudospin symmetry and Pauli principle, we map the inter-pseudospin channel to an equation that does not involve spins, thus greatly reduces the numerical costs of the Eliashberg equation.

Because of SOC, we find complex and rich SCOPs that involve all quantum numbers. The ubiquitous coexistence between even and odd contributions in the exchange of spins, relative momenta, orbitals and relative frequencies invites us to define *SPOT* decomposition to characterize SCOPs. Moreover, we show under which irreps of the D_{4h} space group each quantum number transforms. While time-reversal symmetry is ambiguous because of the global phase

invariance of superconducting states, we use the pure *SPOT* character of the intra-orbital components to extend the space of irreps to include states with odd- ω intra-orbital components.

In SRO, we find two different leading symmetries to the Eliashberg equation: a B_{1g}^+ and an A_{2g}^- that have even- and odd- ω intra-orbital components, respectively. We discuss how the leading spin-orbital components naturally lead to coexistence of *SPOT* contributions due to SOC. We study the temperature dependence of these leading states and find that gap functions with odd- ω intra-orbital components are have a maximum eigenvalue at a finite temperature. We also observe that SOC imposes all orbital sectors to be active, which greatly reduces possible SCOPs. The only state with even- ω intra-orbital components is the B_{1g}^+ state, while all other dominant states have odd- ω intra-orbital components. We contend that this generalized picture with extended possible SCOP symmetries is an important step in understanding completely the phenomenon of unconventional superconductivity and that it has the potential to explain the mysterious experimental signatures of SRO.

Acknowledgments.

We are grateful for discussions with Michel Ferrero, Sékou-Oumar Kaba and David Sénéchal. This work has been supported by the Fonds de Recherche du Québec—Nature et Technologie (FRQNT), the Hydro-Québec fellowship, and the Université de Montréal (OG), the Research Chair in the Theory of Quantum Materials, the Canada First Research Excellence Fund, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) under Grants No. RGPIN-2014-04584, No. RGPIN-2019-05312 (AMST), and No. RGPIN-2016-06666 (MC). Simulations were performed on computers provided by the Canada Foundation for Innovation, the Ministère de l'Éducation, du Loisir et du Sport (MELS) (Québec), Calcul Québec, and Compute Canada. The Flatiron Institute is a division of the Simons Foundation. The authors are members of the Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP).

Annexes

A2.S1. Derivation from free-energy.

Consider a system ruled by the grand canonical Hamiltonian $\hat{K} = \hat{H} - \mu\hat{N}$. Each electron is characterized by a set of quantum numbers $\mathbf{1} \equiv (\mathbf{k}_1, \sigma_1, \tau_1, l_1)$ with respective labels for its momentum, spin, imaginary time and orbital degrees of freedom. The more usual basis is in position space instead of momentum, but for our purpose, momentum is more convenient. Creation and annihilation operators for such a particle are written $\psi^\dagger(\mathbf{1})$ and $\psi(\mathbf{1})$. In systems with inversion \hat{P}^* and time-reversal $\hat{\mathcal{T}}$ symmetries, superconducting pairs form between degenerate states related by $\hat{\mathcal{T}}$. Acted on ψ/ψ^\dagger , this operation flips momentum and spin [20]. We will consider general spin states, thus we employ a time and multi-orbital generalization of the

Barlian-Werthammer particle-hole spinor [96, 97], leading to

$$\Psi(\mathbf{1}) = \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{1}) \\ \psi^\dagger(\mathbf{1}^*) \end{pmatrix}, \quad \Psi^\dagger(\mathbf{1}) = \left(\psi^\dagger(\mathbf{1}) \quad \psi(\mathbf{1}^*) \right) \quad (\text{A2.S1})$$

where $\mathbf{1}^* \equiv (-\mathbf{k}_1, -\sigma_1, l_1, \tau_1)$ and in this two-dimensional particle-hole (p - h) representation, we label the first and second components with indices as $\Psi_1(\mathbf{1}) \equiv \psi(\mathbf{1})$ and $\Psi_2(\mathbf{1}) \equiv \psi^\dagger(\mathbf{1}^*)$. In order to keep canonical anticommutation relations, we restrict ourselves to $k_x > 0$ so that

$$\left\{ \Psi_\alpha(\mathbf{1}), \Psi_\beta^\dagger(\mathbf{2}) \right\} = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{1}; \mathbf{2}), \quad \left\{ \Psi_\alpha(\mathbf{1}), \Psi_\beta(\mathbf{2}) \right\} = 0. \quad (\text{A2.S2})$$

We now consider source terms $\phi(\mathbf{1}; \mathbf{2})$ that couple as follows: $\Psi_\alpha^\dagger(\mathbf{1}) \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) \Psi_\beta(\mathbf{2})$. In this p - h basis, ϕ_{11} and ϕ_{22} conserve the number of particles while ϕ_{12} and ϕ_{21} do not. The partition function characterizing this system including source terms is

$$Z[\phi] = \text{Tr} \left[T_\tau S[\phi] \right] \quad \text{with} \quad S[\phi] \equiv e^{-\beta \hat{K}} e^{-\Psi_\alpha^\dagger(\bar{\mathbf{1}}) \phi_{\alpha\bar{\beta}}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}}) \Psi_\beta(\bar{\mathbf{2}})} \quad (\text{A2.S3})$$

with T_τ the time-ordering operator and where the bar over the quantum numbers implies that the continuous variables are integrated and the discrete ones are summed over. Similarly, the bar over the p - h indices implies summation. Above, this integration is performed in the argument of the exponential. Even if we sum over only half of the Brillouin zone, the contributions from $\mathbf{1}$ and $\mathbf{1}^*$ compensate. Moreover, each field is independent. In other words,

$$\frac{\delta \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{1}; \mathbf{2})}{\delta \phi_{\gamma\delta}(\mathbf{3}; \mathbf{4})} = \delta(\mathbf{1}; \mathbf{3}) \delta(\mathbf{2}; \mathbf{4}) \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}. \quad (\text{A2.S4})$$

The Helmholtz free-energy is $\mathcal{F}[\phi] = -\frac{1}{\beta} \ln Z[\phi]$ and the generalized Nambu Green function in the presence of the source fields is defined as

$$\mathcal{G}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \phi) = -\frac{1}{Z[\phi]} \text{Tr} \left[T_\tau S[\phi] \Psi(\mathbf{1}) \Psi^\dagger(\mathbf{2}) \right]. \quad (\text{A2.S5})$$

Each component of the Green function is related to the free-energy by

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \phi) = \beta \frac{\delta \mathcal{F}[\phi]}{\delta \phi_{\beta\alpha}(\mathbf{2}; \mathbf{1})} = -\frac{\delta \ln Z[\phi]}{\delta \phi_{\beta\alpha}(\mathbf{2}; \mathbf{1})} = \frac{1}{Z[\phi]} \text{Tr} \left[T_\tau S[\phi] \Psi_\alpha^\dagger(\bar{\mathbf{1}}) \frac{\delta \phi_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}})}{\delta \phi_{\beta\alpha}(\mathbf{2}; \mathbf{1})} \Psi_\beta(\bar{\mathbf{2}}) \right]. \quad (\text{A2.S6})$$

Without source terms, we recover the system's normal and anomalous Green functions

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \phi) \Big|_{\phi=0} &= -\langle T_\tau \Psi(\mathbf{1}) \Psi^\dagger(\mathbf{2}) \rangle = \begin{pmatrix} -\langle T_\tau \psi(\mathbf{1}) \psi^\dagger(\mathbf{2}) \rangle & -\langle T_\tau \psi(\mathbf{1}) \psi(\mathbf{2}^*) \rangle \\ -\langle T_\tau \psi^\dagger(\mathbf{1}^*) \psi^\dagger(\mathbf{2}) \rangle & -\langle T_\tau \psi^\dagger(\mathbf{1}^*) \psi(\mathbf{2}^*) \rangle \end{pmatrix} \\ &\equiv \begin{pmatrix} \mathbf{G}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) & -\mathbf{F}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) \\ -\bar{\mathbf{F}}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) & \bar{\mathbf{G}}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A2.S7})$$

where we define the particle-particle and hole-hole Gorkov functions \mathbf{F} and $\bar{\mathbf{F}}$, which vanish in the normal state, along with the particle and hole propagators \mathbf{G} and $\bar{\mathbf{G}}$ [86]. These two are

related by

$$\bar{\mathbf{G}}(\mathbf{1}; \mathbf{2}) = -\mathbf{G}(\mathbf{2}^*, \mathbf{1}^*). \quad (\text{A2.S8})$$

The equations of motion are given by $\mathcal{G}_{\alpha\beta}^{-1}(\boldsymbol{\phi}) = \mathcal{G}_{\alpha\beta}^{0-1} - \boldsymbol{\phi}_{\alpha\beta} - \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha\beta}(\boldsymbol{\phi})$ with $\mathcal{G}_{\alpha\bar{\gamma}}\mathcal{G}_{\bar{\gamma}\beta}^{-1} = \delta_{\alpha\beta}$ since

$$\left[\underbrace{\left(-\frac{\partial}{\partial\tau_1} - \mathbf{H}_0 - \mu \right) \delta_{\alpha\bar{\beta}} \delta(\mathbf{1}, \bar{\mathbf{2}}) - \boldsymbol{\Sigma}_{\alpha\bar{\beta}}(\mathbf{1}; \bar{\mathbf{2}}; \boldsymbol{\phi}) - \boldsymbol{\phi}_{\alpha\bar{\beta}}(\mathbf{1}; \bar{\mathbf{2}})}_{[\mathcal{G}_0^{-1}]_{\alpha\bar{\beta}}(\mathbf{1}, \bar{\mathbf{2}})} \right] \mathcal{G}_{\bar{\beta}\beta}(\bar{\mathbf{2}}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi}) = \delta_{\alpha\beta} \delta(\mathbf{1}; \mathbf{2}) \quad (\text{A2.S9})$$

where \mathbf{H}_0 are matrix elements of the Hamiltonian's non-interacting part and $\boldsymbol{\Sigma}$ is the self-energy, which accounts for the electronic correlations at the one-particle level.

The particle-hole and particle-particle susceptibilities are obtained from

$$\chi_{ph}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \mathbf{3}; \mathbf{4}) \equiv -\beta \frac{\delta^2 \mathcal{F}[\boldsymbol{\phi}]}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{2}; \mathbf{1}) \delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3}; \mathbf{4})} \Big|_{\boldsymbol{\phi}=0}, \quad \chi_{pp}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \mathbf{3}; \mathbf{4}) \equiv -\frac{\beta}{2} \frac{\delta^2 \mathcal{F}[\boldsymbol{\phi}]}{\delta\boldsymbol{\phi}_{21}(\mathbf{2}; \mathbf{1}) \delta\boldsymbol{\phi}_{12}(\mathbf{3}; \mathbf{4})} \Big|_{\boldsymbol{\phi}=0} \quad (\text{A2.S10})$$

where the factor $\frac{1}{2}$ in the p - p channel is necessary to avoid double counting due to the indiscernibility of electrons. These susceptibilities can be expressed as four-point correlation functions. In the normal state, we find, leaving the time-ordering operator implicit,

$$\chi_{ph}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \mathbf{3}; \mathbf{4}) = \langle T_\tau \psi^\dagger(\mathbf{3}) \psi(\mathbf{4}) \psi^\dagger(\mathbf{2}) \psi(\mathbf{1}) \rangle - \langle T_\tau \psi^\dagger(\mathbf{3}) \psi(\mathbf{4}) \rangle T_\tau \langle \psi^\dagger(\mathbf{2}) \psi(\mathbf{1}) \rangle, \quad (\text{A2.S11})$$

$$\chi_{pp}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \mathbf{3}; \mathbf{4}) = \frac{1}{2} \langle T_\tau \psi^\dagger(\mathbf{3}) \psi^\dagger(\mathbf{4}^*) \psi(\mathbf{2}^*) \psi(\mathbf{1}) \rangle. \quad (\text{A2.S12})$$

From $\frac{\delta\mathcal{G}}{\delta\boldsymbol{\phi}} = -\mathcal{G} \frac{\delta\mathcal{G}^{-1}}{\delta\boldsymbol{\phi}} \mathcal{G} = 0$ and the equations of motion,

$$\frac{\delta\mathcal{G}_{11}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3}; \mathbf{4})} = -\mathcal{G}_{1\bar{\alpha}}(\mathbf{1}; \bar{\mathbf{1}}; \boldsymbol{\phi}) \left[\underbrace{\frac{\frac{\delta\mathcal{G}_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}^{-1}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3}; \mathbf{4})}}{\delta\boldsymbol{\phi}_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}})} - \frac{\delta\boldsymbol{\Sigma}_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\mathcal{G}_{\bar{\gamma}\bar{\delta}}(\bar{\mathbf{3}}; \bar{\mathbf{4}}; \boldsymbol{\phi})}}_{\Gamma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\gamma}\bar{\delta}}^{irr}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}}; \bar{\mathbf{3}}; \bar{\mathbf{4}}; \boldsymbol{\phi})}} \frac{\delta\mathcal{G}_{\bar{\beta}1}(\bar{\mathbf{2}}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3}; \mathbf{4})} \right] \mathcal{G}_{\bar{\beta}1}(\bar{\mathbf{2}}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi}) \quad (\text{A2.S13})$$

$$= \mathbf{G}(\mathbf{1}; \mathbf{3}; \boldsymbol{\phi}) \mathbf{G}(\mathbf{4}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi}) + \mathcal{G}_{1\bar{\alpha}}(\mathbf{1}; \bar{\mathbf{1}}; \boldsymbol{\phi}) \mathcal{G}_{\bar{\beta}1}(\bar{\mathbf{2}}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi}) \Gamma_{\bar{\alpha}\bar{\beta}\bar{\gamma}\bar{\delta}}^{irr}(\bar{\mathbf{1}}; \bar{\mathbf{2}}; \bar{\mathbf{3}}; \bar{\mathbf{4}}; \boldsymbol{\phi}) \frac{\delta\mathcal{G}_{\bar{\gamma}\bar{\delta}}(\bar{\mathbf{3}}; \bar{\mathbf{4}}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3}; \mathbf{4})}. \quad (\text{A2.S14})$$

In this expression, we have defined the irreducible vertex Γ^{irr} . Since we are looking at instabilities from the normal state, taking the $\boldsymbol{\phi} \rightarrow 0$ limit means the off-diagonal components of the Nambu Green function vanish. Thus the following equalities and the ones with $\phi_{12} \rightarrow \phi_{21}$ are satisfied:

$$\frac{\delta\mathcal{G}_{\alpha\alpha}(\mathbf{1}; \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{12}(\mathbf{3}, \mathbf{4})} \Big|_{\boldsymbol{\phi}=0} = \frac{\delta\mathcal{G}_{12}(\mathbf{1}, \mathbf{2}; \boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{\beta\beta}(\mathbf{3}, \mathbf{4})} \Big|_{\boldsymbol{\phi}=0} = 0. \quad (\text{A2.S15})$$

By conservation of momentum and of particle number when $\phi_{12} = \phi_{21} = 0$, we have $\Gamma_{11\gamma\delta}^{irr} = \delta_{\gamma\delta}\delta_{\gamma_1}\Gamma_{1111}^{irr}$. Defining the bare p - h susceptibility $\chi_{ph}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4})$ as $-\mathbf{G}(\mathbf{1};\mathbf{3})\mathbf{G}(\mathbf{4};\mathbf{2})$, Eq. (A2.S14) becomes

$$-\frac{\delta\mathcal{G}_{11}(\mathbf{1};\mathbf{2};\boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3};\mathbf{4})}\Big|_{\boldsymbol{\phi}=0} = \chi_{ph}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) - \chi_{ph}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}})\Gamma_{ph}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}})\frac{\delta\mathcal{G}_{11}(\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}};\boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{11}(\mathbf{3};\mathbf{4})}\Big|_{\boldsymbol{\phi}=0} \quad (\text{A2.S16})$$

$$\text{where } \Gamma_{ph}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}}) \equiv \Gamma_{1111}^{irr}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}}). \quad (\text{A2.S17})$$

The above can also be written in the form

$$\chi_{ph}(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) = \chi_{ph}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) + \chi_{ph}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}})\Gamma_{ph}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}})\chi_{ph}(\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}};\mathbf{3};\mathbf{4}). \quad (\text{A2.S18})$$

Now looking at functional derivatives of off-diagonal components, we have

$$\frac{\delta\mathcal{G}_{12}(\mathbf{1};\mathbf{2};\boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{12}(\mathbf{3};\mathbf{4})} = \mathcal{G}_{11}(\mathbf{1};\mathbf{3};\boldsymbol{\phi})\mathcal{G}_{22}(\mathbf{4};\mathbf{2};\boldsymbol{\phi}) + \mathcal{G}_{11}(\mathbf{1};\bar{\mathbf{1}};\boldsymbol{\phi})\mathcal{G}_{22}(\bar{\mathbf{2}};\mathbf{2};\boldsymbol{\phi})\Gamma_{12\bar{\gamma}\bar{\delta}}^{irr}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}};\boldsymbol{\phi})\frac{\delta\mathcal{G}_{\bar{\gamma}\bar{\delta}}(\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}};\boldsymbol{\phi})}{\delta\boldsymbol{\phi}_{12}(\mathbf{3};\mathbf{4})}. \quad (\text{A2.S19})$$

Momentum and particle number conservation in the vertex when $\phi_{12} = \phi_{21} = 0$ imposes $(\bar{\gamma}, \bar{\delta}) = (1, 2)$. Replacing the hole propagator for a particle one using Eq. (A2.S8) and defining $\chi_{pp}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4})$ as $\frac{1}{2}\mathbf{G}(\mathbf{1};\mathbf{3})\mathbf{G}(\mathbf{2}^*;\mathbf{4}^*)$, we use the antisymmetry of the p - p susceptibility under the exchange of both particles to write

$$\chi_{pp}(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) = \chi_{pp}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) + \chi_{pp}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}})\underbrace{\left[\Gamma_{1212}^{irr}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}}) - \Gamma_{1212}^{irr}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{4}};\bar{\mathbf{3}})\right]}_{\Gamma_{pp}(\bar{\mathbf{1}};\bar{\mathbf{2}};\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}})}\chi_{pp}(\bar{\mathbf{3}};\bar{\mathbf{4}};\mathbf{3};\mathbf{4}) \quad (\text{A2.S20})$$

and Γ_{pp} is defined such that it is antisymmetrized and to avoid double counting.

For normal state Green function that are diagonal in momentum space, we have $\mathbf{G}(\mathbf{1};\mathbf{2}) = \mathbf{G}(\mathbf{1};\mathbf{2})\delta_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$. It also satisfies time-translation symmetry. Matsubara transforming it yields

$$\mathbf{G}_K^{\mu_1\mu_2} \equiv \int_0^\beta e^{i\omega_m\tau} \mathbf{G}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}_1, \tau; \mathbf{k}_1, 0) d\tau \quad (\text{A2.S21})$$

where $\tau = \tau_1 - \tau_2$, while $K \equiv (\mathbf{k} = \mathbf{k}_1, i\omega_m)$ is the momentum-energy quadrivector and we use $\mu_i \equiv (\sigma_i, l_i)$ for compactness. We write the bare susceptibilities accordingly as

$$\left[\chi_{ph}^0(Q)\right]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = \int_0^\beta d\tau e^{(i\omega_m + i\nu_n)\tau} \int_0^\beta d\tau' e^{i\omega_m\tau'} \chi_{ph}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) = -\frac{1}{\beta} \mathbf{G}_{K+Q}^{\mu_1\mu_3} \mathbf{G}_K^{\mu_4\mu_2} \delta_{KK'}, \quad (\text{A2.S22})$$

$$\left[\chi_{pp}^0(Q)\right]_{KK'}^{\mu_1\mu_2^*\mu_3\mu_4^*} = \int_0^\beta d\tau e^{(i\omega_m + i\nu_n)\tau} \int_0^\beta d\tau' e^{-i\omega_m\tau'} \chi_{pp}^0(\mathbf{1};\mathbf{2};\mathbf{3};\mathbf{4}) = \frac{1}{2\beta} \mathbf{G}_{K+Q}^{\mu_1\mu_3} \mathbf{G}_{-K}^{\mu_2^*\mu_4^*} \delta_{KK'} \quad (\text{A2.S23})$$

where we used $\tau = \tau_1 - \tau_3$ and $\tau' = \tau_4 - \tau_2$ and $\mu^* \equiv (-\sigma, l)$. The spin σ in the latter label needs to be replaced by a pseudospin index ρ in the presence of spin-orbit coupling. The $1/\beta$ factor

is associated to the Kronecker delta in Matsubara frequencies. The bare susceptibilities characterize two non-interacting particles. In the p - h channel, a particle is created at **1** (**4**) and removed at **3** (**2**). It has a frequency $i\omega_m + i\nu_n$ ($i\omega_m$) and a momentum $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ (\mathbf{k}). The vertex encodes an interaction between these particles. Since they conserve energy-momentum, we take $K_1 = K + Q$, $K_2 = K$, $K_3 = K' + Q$ and $K_4 = K'$. In the p - p channel, K' and K are changed for $-K'$ and $-K$. A number of additional relations between the vertices of both channels are derived in Appendix A2.S2. The susceptibilities read

$$[\chi_{ph}(Q)]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = [\chi_{ph}^0(Q)]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} + \sum_{K''K'''} \sum_{\mu_5\dots\mu_8} [\chi_{ph}^0(Q)]_{KK''}^{\mu_1\mu_2\mu_5\mu_6} [\Gamma_{ph}(Q)]_{K''K'''}^{\mu_5\mu_6\mu_7\mu_8} [\chi_{ph}(Q)]_{K'''}^{\mu_7\mu_8\mu_3\mu_4} \quad (\text{A2.S24})$$

$$[\chi_{pp}(Q)]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = [\chi_{pp}^0(Q)]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} + \sum_{K''K'''} \sum_{\mu_5\dots\mu_8} [\chi_{pp}^0(Q)]_{KK''}^{\mu_1\mu_2\mu_5\mu_6} [\Gamma_{pp}(Q)]_{K''K'''}^{\mu_5\mu_6\mu_7\mu_8} [\chi_{pp}(Q)]_{K'''}^{\mu_7\mu_8\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.S25})$$

A2.S2. Two-particle vertices.

The completely reducible particle-hole and particle-particle vertices are given by [34]

$$\Gamma = \frac{1}{2} \sum_{KK'Q} [\Gamma(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} \hat{c}_{K+Q}^{\dagger,\mu_1} \hat{c}_K^{\mu_2} \hat{c}_{K'}^{\dagger,\mu_4} \hat{c}_{K'+Q}^{\mu_3} \quad \text{and} \quad (\text{A2.S26})$$

$$\Gamma_P = \frac{1}{2} \sum_{KK'Q} [\Gamma_P(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} \hat{c}_{K+Q}^{\dagger,\mu_1} \hat{c}_{-K}^{\dagger,\mu_2} \hat{c}_{-K'}^{\mu_4} \hat{c}_{K'+Q}^{\mu_3} \quad (\text{A2.S27})$$

where $\mu \equiv (\sigma, l)$ with as usual spin replaced by pseudospin in the presence of SOC. Using the anticommutation relations of the c -operators, one can show that inside a time-ordered product it implies the crossing relations

$$[\Gamma(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = -[\Gamma(K' - K)]_{K;K+Q}^{\mu_4\mu_2;\mu_3\mu_1} = [\Gamma(-Q)]_{K'+Q;K+Q}^{\mu_4\mu_3;\mu_2\mu_1} = -[\Gamma_P(K' + K + Q)]_{-K';-K}^{\mu_1\mu_4;\mu_3\mu_2}. \quad (\text{A2.S28})$$

The usual perturbative approach is to define irreducible vertices $\Gamma^{ph}, \bar{\Gamma}^{ph}, \Gamma^{pp}$, which are irreducible in either the horizontal channel (Γ^{ph} and Γ^{pp}) or the vertical channel ($\bar{\Gamma}^{ph}$) and to construct the full vertices using the Bethe-Salpeter equations

$$[\Gamma_P(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = [\Gamma_{pp}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} + [\Gamma_P(Q)\chi_{pp}^0(Q)\Gamma_{pp}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} \quad (\text{A2.S29})$$

$$[\Gamma(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = [\Gamma_{ph}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} + [\Gamma(Q)\chi_{ph}^0(Q)\Gamma_{ph}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.S30})$$

Using the crossing relations Eq. A2.S28, one finds the Parquet equations, which can be reduced to

$$[\Gamma_{ph}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = [\Lambda_{ph}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} - [\Phi(K' - K)]_{K;K+Q}^{\mu_4\mu_2;\mu_3\mu_1} + [\Psi(K' + K + Q)]_{-K-Q;-K}^{\mu_4\mu_1;\mu_3\mu_2} \quad (\text{A2.S31})$$

$$[\Gamma_{pp}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = -[\Lambda_{ph}(K' + K + Q)]_{-K';-K}^{\mu_1\mu_4;\mu_3\mu_2} + [\Phi(K' - K)]_{-K';K+Q}^{\mu_2\mu_4;\mu_3\mu_1} - [\Phi(K' + K + Q)]_{-K';-K}^{\mu_1\mu_4;\mu_3\mu_2} \quad (\text{A2.S32})$$

where Λ_{ph} is the vertex which is irreducible in all channels given by Eq. (A2.S36) and the vertex corrections are characterized by the p - h and p - p ladder functions Φ and Ψ , respectively given by

$$[\Phi(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = [\Gamma_{ph}\chi_{ph}\Gamma_{ph}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} \quad \text{and} \quad [\Psi(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4} = [\Gamma_{pp}\chi_{pp}\Gamma_{pp}(Q)]_{K;K'}^{\mu_1\mu_2;\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.S33})$$

In the approximation that we use, the fully reducible vertices appearing in the latter equations are replaced by, respectively, the particle-hole irreducible vertex and the particle-particle irreducible vertex.

A2.S3. Kanamori vertex function.

In this work, we assume that local interactions between electrons mediate unconventional superconductivity. These local correlations on individual sites labelled i are modeled by the Kanamori-Slater Hamiltonian [38], that is

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{int}} = & \underbrace{\sum_{il} U \hat{n}_{il}^\dagger \hat{n}_{il}^\dagger}_{\hat{H}_U} + \underbrace{\sum_{il_1 \neq l_2} U' \hat{n}_{il_1}^\dagger \hat{n}_{il_2}^\dagger}_{\hat{H}_{U'}} + \underbrace{\sum_{i\sigma l_1 \neq l_2} U'' \hat{n}_{il_1}^\sigma \hat{n}_{il_2}^\sigma}_{\hat{H}_{U''}} \\ & - \underbrace{\sum_{il_1 \neq l_2} J \hat{c}_{il_1}^{\dagger,\uparrow} \hat{c}_{il_1}^\dagger \hat{c}_{il_2}^{\downarrow,\uparrow} \hat{c}_{il_2}^\dagger}_{\hat{H}_{\text{sf}}} + \underbrace{\sum_{il_1 \neq l_2} J' \hat{c}_{il_1}^{\dagger,\uparrow} \hat{c}_{il_1}^{\downarrow,\uparrow} \hat{c}_{il_2}^\dagger \hat{c}_{il_2}^\dagger}_{\hat{H}_{\text{ph}}}. \end{aligned} \quad (\text{A2.S34})$$

In this expression, σ and l are electronic spin and orbital respectively and U , U' and U'' are the intra-orbital, opposite spin inter-orbital and same spin inter-orbital Coulomb repulsion, respectively. J is the spin-flip (sf) term and J' the pair-hopping (ph) term. In the vertex formulation, this interacting Hamiltonian can be recasted as

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l_1 \dots l_4} \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_4} \mathbf{I}_{l_1 l_2; l_3 l_4}^{\sigma_1 \sigma_2; \sigma_3 \sigma_4} \hat{c}_{il_1}^{\sigma_1, \dagger} \hat{c}_{il_2}^{\sigma_2, \dagger} \hat{c}_{il_4}^{\sigma_4} \hat{c}_{il_3}^{\sigma_3}. \quad (\text{A2.S35})$$

In this formalism, \mathbf{I} is the antisymmetrized Coulomb interaction and here it is given in the particle-particle channel. We take it as the bare particle-particle vertex $\Lambda_{pp} = \mathbf{I}$. To rotate it to the particle-hole channel, we use the second crossing relation $[\Lambda_{ph}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} = -[\Lambda_{pp}]_{l_1 l_4 l_3 l_2}^{\sigma_1 \sigma_4 \sigma_3 \sigma_2}$.

Then, the bare particle-hole vertex is given by

$$\begin{aligned}
[\Lambda_{ph}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} = & \left\{ \begin{array}{l} U \quad l_1 = l_2 = l_3 = l_4 \\ U' \quad l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4 \\ J \quad l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4 \\ J' \quad l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3 \\ U'' \quad l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4 \end{array} \right\} \sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma_3 = -\sigma_4 \\
+ & \left\{ \begin{array}{l} -U \quad l_1 = l_2 = l_3 = l_4 \\ -U' \quad l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4 \\ -J \quad l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4 \\ -J' \quad l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3 \\ -U'' \quad l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4 \end{array} \right\} \sigma_1 = \sigma_3 = -\sigma_2 = -\sigma_4 \\
& - \left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 \\ \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_4 \end{array} \right.
\end{aligned} \tag{A2.S36}$$

Half of its elements have a minus sign difference with the other half as a consequence of the first crossing relation

$$[\Lambda_{ph}]_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} = -[\Lambda_{ph}]_{l_1 l_3 l_2 l_4}^{\sigma_1 \sigma_3 \sigma_2 \sigma_4}. \tag{A2.S37}$$

Assuming the rotationally invariant formulation of this interaction, we have $U' = U - 2J$, $U'' = U - 3J$ and $J' = J$. Thus, the vertex $\Lambda_{ph}[U, J]$ depends only on two parameters, the on-site Coulomb repulsion U and the Hund's coupling J and one finds the relation

$$\Lambda_{ph}[U, J] = U \cdot \Lambda_{ph}[1, J/U]. \tag{A2.S38}$$

Moreover, because it preserves the spin projection, the vertex can be interpreted as an exchange of either spin 0 or 1. It is spin-diagonalized [17, 35] from the $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2}$ basis represented in Fig. A2.S1 a) into the $0 \oplus 1 \sim A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$ one in spin-space. The spin 0 (A_{1g}) bare vertex Λ_d is the density channel while the spin 1 ($A_{2g} \oplus E_g$) bare vertices $\Lambda_{m,-1}$, $\Lambda_{m,0} \equiv \Lambda_m$ and $\Lambda_{m,+1}$ are form the magnetic channels. Because of rotational invariance, the choice of axis for the projection is arbitrary and the magnetic channels are degenerate. One can check that $\Lambda_{m,+1} \equiv \Lambda^{\uparrow\uparrow\downarrow} = \Lambda_{m,-1} \equiv \Lambda^{\downarrow\uparrow\uparrow} = \Lambda_m$ and that

$$[\Lambda_{d/m}]_{l_1 l_2 l_3 l_4} \equiv \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{\uparrow\uparrow\uparrow} + / - \Lambda_{l_1 l_2 l_3 l_4}^{\uparrow\uparrow\downarrow} = \left\{ \begin{array}{ll} 2U' - J / -J & l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4 \\ -U' + 2J / -U' & l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4 \\ J' / -J' & l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3 \\ U / -U & l_1 = l_2 = l_3 = l_4 \\ 0 & \text{otherwise.} \end{array} \right. \tag{A2.S39}$$

Writing the p - h vertex in the pseudospin basis introduces off-block diagonal elements, for example the diagram of Fig. A2.6 in the main text. Its structure in this basis is represented in Fig. A2.S1 b).

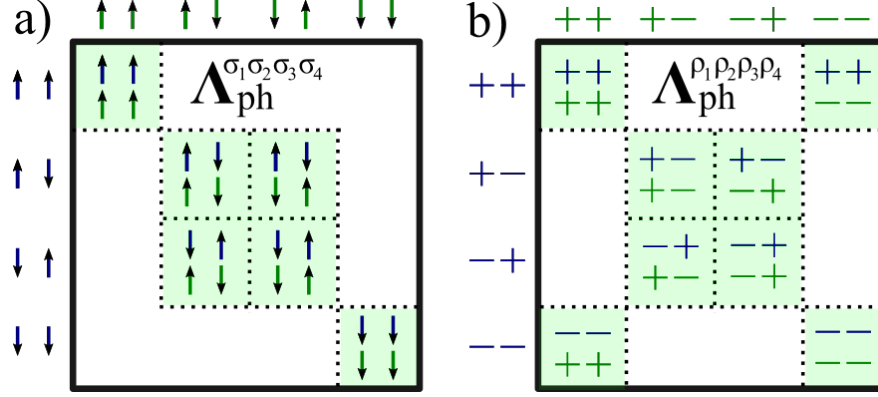


Fig. A2.S1. Structure of the p - h vertex in a) spin and b) pseudospin basis. In each small square of this representation, the upper (lower) labels are associated to spins/pseudospins labelled 1 and 2 (3 and 4).

A2.S4. Connection between the general Green functions and the Green functions in model space.

The general Matsubara Green function of a system in thermodynamic equilibrium is given by

$$\mathbf{G}^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) \equiv -\langle T_\tau \hat{\Psi}^{\sigma_1}(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\Psi}^{\sigma_2, \dagger}(\mathbf{r}_2) \rangle \quad (\text{A2.S40})$$

where $\hat{\Psi}$ is a field operator and $\hat{A}(\tau) \equiv e^{H\tau} \hat{A} e^{-H\tau}$. Note that the hat distinguishes this operator from the Nambu spinor of Sec. (A2.S1). We follow the derivations of Ref. [98]. Using the relation $\mathbf{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}_0} \mathbf{G}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{R}_0, \mathbf{r}_2 + \mathbf{R}_0)$ for \mathbf{R}_0 a translational vector of the unit cell, the Fourier transform leads to

$$\mathbf{G}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{q}, \tau) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}_1} \mathbf{G}^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{Q}') \cdot \mathbf{r}_2} \quad (\text{A2.S41})$$

where \mathbf{q} is taken within the first Brillouin zone and \mathbf{Q}, \mathbf{Q}' are reciprocal lattice vectors.

For an interaction well-defined in an atomiclike orbital basis set $\{\phi_{\mathbf{R}_i l}^\sigma(\mathbf{r})\}$ where l and σ are orbital and spin indices respectively and \mathbf{R}_i is the position of the i^{th} atom, it is suitable to expand the field operator in this basis with destruction operators ψ as

$$\hat{\Psi}^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i l} \phi_{\mathbf{R}_i l}^\sigma(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{R}_i l}^\sigma. \quad (\text{A2.S42})$$

Defining one-body oscillator matrix elements

$$\mathbf{O}_{\mathbf{R}_1 l_1}^{\sigma_1}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \int d\mathbf{r}_1 e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_1} \phi_{\mathbf{R}_1 l_1}^{\sigma_1}(\mathbf{r}_1), \quad (\text{A2.S43})$$

we can write

$$\mathbf{G}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\sigma_1 \sigma_2}(\mathbf{q}, \tau) = - \sum_{l_1 l_2 \mathbf{R}_1 \mathbf{R}_2} \mathbf{O}_{\mathbf{R}_1 l_1}^{\sigma_1}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \langle T_\tau \psi_{\mathbf{R}_1 l_1}^{\sigma_1}(\tau) \psi_{\mathbf{R}_2 l_2}^{\sigma_2, \dagger} \rangle \mathbf{O}_{\mathbf{R}_2 l_2}^{\sigma_2, *}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}').$$

Introducing Fourier transforms

$$\psi_{\mathbf{R}l}^\sigma = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}l}^\sigma \quad \text{and} \quad \mathbf{O}_{\mathbf{k}l}^\sigma(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \mathbf{O}_{\mathbf{R}l}^\sigma(\mathbf{q}), \quad (\text{A2.S44})$$

one has

$$\mathbf{G}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{q}) = \sum_{l_1 l_2 \mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{O}_{\mathbf{k}l_1}^{\sigma_1}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \mathbf{G}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{O}_{\mathbf{k}'l_2}^{\sigma_2,*}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}') \quad (\text{A2.S45})$$

where there τ dependence was omitted and

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2}(\tau) \equiv -\langle T_\tau \psi_{\mathbf{k}l_1}^{\sigma_1}(\tau) \psi_{\mathbf{k}'l_2}^{\sigma_2,\dagger} \rangle. \quad (\text{A2.S46})$$

is the Green function in the model space. The oscillator matrix elements are needed to make contact with observables such as the local density, but for calculations of the Green function in the model space with the model Hamiltonian, they are not necessary. For detailed arguments on the relation between observable susceptibilities and susceptibilities calculated in the model space, see Ref. [98]. This is particularly important for nonsymmorphic groups.

Similarly, the Gorkov (or anomalous Green) functions of a stable system are defined as

$$\mathbf{F}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) \equiv \langle T_\tau \hat{\Psi}^{\sigma_1}(\mathbf{r}_1, \tau) \hat{\Psi}^{\sigma_2}(\mathbf{r}_2) \rangle \quad \text{and} \quad (\text{A2.S47})$$

$$\bar{\mathbf{F}}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \tau) \equiv \langle T_\tau \hat{\Psi}^{\sigma_2,\dagger}(\mathbf{r}_2, \tau) \hat{\Psi}^{\sigma_1,\dagger}(\mathbf{r}_1) \rangle. \quad (\text{A2.S48})$$

Following the same procedure as for the normal Green function, we find

$$\mathbf{F}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{q}) = \sum_{l_1 l_2 \mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{O}_{\mathbf{k}l_1}^{\sigma_1}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}) \mathbf{F}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{O}_{\mathbf{k}'l_2}^{\sigma_2}(-\mathbf{q} - \mathbf{Q}') \quad \text{and} \quad (\text{A2.S49})$$

$$\bar{\mathbf{F}}_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{q}) = \sum_{l_1 l_2 \mathbf{k}\mathbf{k}'} \mathbf{O}_{\mathbf{k}'l_2}^{\sigma_2,*}(-\mathbf{q} - \mathbf{Q}) \mathbf{F}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{O}_{\mathbf{k}l_1}^{\sigma_1,*}(\mathbf{q} + \mathbf{Q}') \quad (\text{A2.S50})$$

where

$$\mathbf{F}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2}(\tau) \equiv \mathbf{F}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\mu_1\mu_2}(\tau) \equiv \langle T_\tau \psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1}(\tau) \psi_{\mathbf{k}'}^{\mu_2} \rangle, \quad (\text{A2.S51})$$

$$\bar{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2}(\tau) \equiv \bar{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\mu_1\mu_2}(\tau) \equiv \langle T_\tau \psi_{\mathbf{k}'}^{\mu_2,\dagger}(\tau) \psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1,\dagger} \rangle. \quad (\text{A2.S52})$$

A2.S5. Properties of model Green functions.

In this work, we consider a local model Hamiltonian that is invariant under the crystal translation symmetry, which allows to simply take $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$.

In the presence of spin-orbit coupling, it is useful to employ spinors $\Psi_{\mathbf{k}l}^\dagger(\tau) \equiv (\psi_{\mathbf{k}l}^{\uparrow,\dagger}(\tau) \quad \psi_{\mathbf{k}l}^{\downarrow,\dagger}(\tau))$ and electrons can propagate flipping spins. Again, this spinor is different from the Nambu spinor defined in Sec. (A2.S1). The probability amplitude is related to the Green function propagator

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}l_1 l_2}^{\sigma_1\sigma_2}(\tau) = -\langle T_\tau \left[\Psi_{\mathbf{k}l_1}(\tau) \Psi_{\mathbf{k}l_2}^\dagger \right]^{\sigma_1\sigma_2} \rangle. \quad (\text{A2.S53})$$

Applying complex conjugation on each side, we find the relation

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(\tau)^* = \mathbf{G}_{\mathbf{k}}^{\mu_2\mu_1}(\tau) \quad (\text{A2.S54})$$

where $\mu_i \equiv (\sigma_i, l_i)$.

For a symmetry of the system characterized by the operator \hat{S} , the matrix element of Eq. (A2.S53) is equal to

$$[\hat{S}\mathbf{G}]_{\mathbf{k}l_1l_2}(\tau) = -\langle T_\tau S^{-1}\Psi_{\mathbf{k}l_1}(\tau)\Psi_{\mathbf{k}l_2}^\dagger S \rangle. \quad (\text{A2.S55})$$

For time-reversal symmetry, $S = \mathcal{T} = iK\sigma_y$ with σ_y the second Pauli matrix in spin-space and K is the right-side conjugation operator which acts as $\langle K^{-1}\mathcal{O}K \rangle = \langle \mathcal{O}^\dagger \rangle$. Thus

$$[\hat{\mathcal{T}}\mathbf{G}]_{\mathbf{k}l_1l_2}(\tau) = -\langle T_\tau \sigma_y [\Psi_{\mathbf{k}l_2}^*(\tau)\Psi_{\mathbf{k}l_1}^{\dagger*}] \sigma_y \rangle. \quad (\text{A2.S56})$$

Using $[\sigma_y A \sigma_y]^{\sigma_1\sigma_2} = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} A^{-\sigma_1-\sigma_2}$ with $\epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \equiv \delta_{\sigma_1\sigma_2} - \delta_{\sigma_1-\sigma_2}$ and $\psi_{\mathbf{k}l}^{\sigma*} = \psi_{-\mathbf{k}l}^\sigma$ where orbitals are taken to be time-reversal invariant [99], we find

$$[\hat{\mathcal{T}}\mathbf{G}]_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(\tau) = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{G}_{-\mathbf{k}}^{\mu_2^*\mu_1^*}(\tau), \quad (\text{A2.S57})$$

where $\mu^* \equiv (-\sigma, l)$.

Given that spins are invariant under inversion symmetry $\hat{S} = \hat{I}$, systems with \hat{I} and orbitals that are even under \hat{I} satisfy

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(\tau) = \mathbf{G}_{-\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(\tau). \quad (\text{A2.S58})$$

Transforming from imaginary time τ to Matsubara frequencies ω_m , complex conjugation Eq. (A2.S54), time-reversal Eq. (A2.S57) and inversion symmetry Eq. (A2.S58) become respectively

$$\mathbf{G}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m) = \mathbf{G}_{\mathbf{k}}^{\mu_2\mu_1}(-i\omega_m)^* \quad (\text{A2.S59})$$

$$= \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{G}_{-\mathbf{k}}^{\mu_2^*\mu_1^*}(i\omega_m) \quad (\text{A2.S60})$$

$$= \mathbf{G}_{-\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m). \quad (\text{A2.S61})$$

We write the Green function as $\mathbf{G}_{Kl_1l_2}^{\mu_1\mu_2} \equiv \mathbf{G}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m)$ with the fermionic four-momentum $K \equiv (\mathbf{k}, i\omega_m)$.

Without magnetic field or applied current, the composite bosons described by the Gorkov function usually favours a vanishing center of mass momentum which leads to $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$. We define

$$\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(\tau) \equiv \langle T_\tau \Psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1}(\tau)\Psi_{-\mathbf{k}}^{\mu_2} \rangle \quad \text{and} \quad \bar{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(\tau) \equiv \langle T_\tau \Psi_{-\mathbf{k}}^{\mu_2,\dagger}(\tau)\Psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1,\dagger} \rangle. \quad (\text{A2.S62})$$

We find relations analogous to those found above for the normal Green function for Pauli, complex conjugation and time-reversal operation, respectively

$$\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m) = -\mathbf{F}_{-\mathbf{k}}^{\mu_2\mu_1}(-i\omega_m), \quad (\text{A2.S63})$$

$$\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m)^* = \tilde{\mathbf{F}}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(-i\omega_m) \quad \text{and} \quad (\text{A2.S64})$$

$$[\hat{\mathcal{F}}\mathbf{F}]_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m) = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2}\tilde{\mathbf{F}}_{-\mathbf{k}}^{\mu_1^*\mu_2^*}(i\omega_m). \quad (\text{A2.S65})$$

Combining these last two gives

$$[\hat{\mathcal{F}}\mathbf{F}]_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m) = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2}\mathbf{F}_{-\mathbf{k}}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-i\omega_m)^*. \quad (\text{A2.S66})$$

Using the fact that field operators ψ can be multiplied by a global phase $e^{-i\frac{\delta}{2}}$, we can also work with $\tilde{\mathbf{F}} = e^{-i\delta}\mathbf{F}$ so that in this gauge, time-reversal symmetry becomes

$$[\hat{\mathcal{F}}\tilde{\mathbf{F}}]_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_m) = e^{2i\delta}\epsilon_{\sigma_1\sigma_2}\tilde{\mathbf{F}}_{-\mathbf{k}}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-i\omega_m)^*. \quad (\text{A2.S67})$$

Our solutions to the linearized Eliashberg equation satisfy the above equation with $\delta = 0$. The eigenvectors have components that pick up phases that may differ depending on quantum numbers (components of the eigenvectors) so that there is no way to choose a global phase that would set all elements of the eigenvectors to have the same phase.

A2.S5.1. Other proof for time-reversal.

Here is another proof of Eq. (A2.S66). We start from the spectral weight in the Nambu representation, given by

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}, t) = \begin{bmatrix} \langle\{\Psi_1(\mathbf{k}, t), \Psi_1^\dagger(\mathbf{k})\}\rangle & \langle\{\Psi_1(\mathbf{k}, t), \Psi_2^\dagger(\mathbf{k})\}\rangle \\ \langle\{\Psi_2(\mathbf{k}, t), \Psi_1^\dagger(\mathbf{k})\}\rangle & \langle\{\Psi_2(\mathbf{k}, t), \Psi_2^\dagger(\mathbf{k})\}\rangle \end{bmatrix}. \quad (\text{A2.S68})$$

We look at the 12 component and write spins and orbitals indices:

$$\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, t) = \langle\{\psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1}(t), \psi_{-\mathbf{k}}^{\mu_2^*}\}\rangle. \quad (\text{A2.S69})$$

Upon complex conjugation it becomes,

$$\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, t)^* = \langle\{\psi_{-\mathbf{k}}^{\mu_2^* \dagger}, \psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1 \dagger}(t)\}\rangle. \quad (\text{A2.S70})$$

Applying time-reversal,

$$\hat{\mathcal{T}}[\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, t)] = \langle\{\Theta\psi_{-\mathbf{k}}^{\mu_2^* \dagger}\Theta^{-1}, \Theta\psi_{\mathbf{k}}^{\mu_1 \dagger}(t)\Theta^{-1}\}\rangle = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2}\langle\{\psi_{\mathbf{k}}^{\mu_2, \dagger}, \psi_{-\mathbf{k}}^{\mu_1, \dagger}(-t)\}\rangle. \quad (\text{A2.S71})$$

Comparing the last two equations, we have

$$\hat{\mathcal{T}}[\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, t)] = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2}\mathbf{A}_{12}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-\mathbf{k}, -t)^*. \quad (\text{A2.S72})$$

From this point of view, time-reversal symmetry takes a simple form, namely time-reversal symmetry is satisfied if

$$\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, t) = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{A}_{12}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-\mathbf{k}, -t)^* \quad (\text{A2.S73})$$

which is similar to what one would require from wave functions. The above does not require that $\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, t)$ be real. Fourier transforming back to space however, if time-reversal is satisfied $\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{r}, 0)$ is real when the spins are identical, or pure imaginary if the spins are anti-parallel (assuming throughout that the orbitals are invariant under time-reversal). In other words, for a given spin configuration, there is a global phase that can make $\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{r}, 0)$ real. However, seen as a matrix in the spin-indices, there is no way that matrix can be made purely real with a global phase.

How this translates in frequency is less familiar, but is not difficult to find. Using

$$\int dt e^{i\omega t} f^*(-t) = f^*(\omega), \quad (\text{A2.S74})$$

we have

$$\hat{\mathcal{F}}[\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, \omega)] = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{A}_{12}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-\mathbf{k}, \omega)^* \quad (\text{A2.S75})$$

We can also obtain the Gorkov function in Matsubara frequency as follows

$$\mathcal{G}_{12}(\mathbf{k}, i\omega_n) \equiv \mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_n) = \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\mathbf{A}_{12}^{\mu_1\mu_2}(\mathbf{k}, \omega)}{i\omega_n - \omega} \quad (\text{A2.S76})$$

We thus recover our previous results Eq. (A2.S66) or Eq. (A2.30) since

$$\hat{\mathcal{F}}\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_n) = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \int \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\mathbf{A}_{12}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-\mathbf{k}, \omega)^*}{i\omega_n - \omega} = \epsilon_{\sigma_1\sigma_2} \mathbf{F}_{-\mathbf{k}}^{\mu_1^*\mu_2^*}(-i\omega_n)^* \quad (\text{A2.S77})$$

Note that $\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2}(i\omega_n)$ does not need to be real, nor to be even or odd in frequency to satisfy this equation.

However, in the presence of time-reversal symmetry, the usual singlet combination $\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\sigma,-\sigma}(i\omega_n) - \mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{-\sigma,\sigma}(i\omega_n)$ for a single real orbital is even in Matsubara frequency when there is also inversion symmetry since

$$\hat{\mathcal{F}}\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{\sigma,-\sigma}(i\omega_n) - \hat{\mathcal{F}}\mathbf{F}_{\mathbf{k}}^{-\sigma,\sigma}(i\omega_n) = \mathbf{F}_{-\mathbf{k}}^{\sigma,-\sigma}(-i\omega_n) - \mathbf{F}_{-\mathbf{k}}^{-\sigma,\sigma}(-i\omega_n). \quad (\text{A2.S78})$$

This is the familiar BCS result.

A2.S6. Properties of susceptibilities.

Within the RPA approximation, an element of the bare susceptibility in the particle-hole channel is given by

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0(Q)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} \equiv -\left(\frac{k_B T}{N}\right) \sum_K \mathbf{G}_{K+Q}^{\mu_1\mu_3} \mathbf{G}_K^{\mu_4\mu_2} \quad (\text{A2.S79})$$

where $Q \equiv (\mathbf{q}, i\nu_n)$ is a bosonic four-momentum. Because of the sum over fermionic four-momentum, one can show it equals

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0(-Q)]^{\mu_4\mu_3\mu_2\mu_1}. \quad (\text{A2.S80})$$

Using the property of Green functions under complex conjugation Eq. (A2.S59), we have

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0(\mathbf{q}, i\nu_n)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = [\tilde{\chi}_{ph}^0(\mathbf{q}, -i\nu_n)]^{\mu_3\mu_4\mu_1\mu_2*} \quad (\text{A2.S81})$$

and with time-reversal and inversion Eq. (A2.S61), one can show that

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0(Q)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = [\tilde{\chi}_{ph}^0(-Q)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.S82})$$

Using time reversal symmetry Eq. (A2.S60) leads to the following relations:

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = \epsilon_{\sigma_1\sigma_3} [\tilde{\chi}_{ph}^0]^{\mu_3^*\mu_2^*\mu_1^*\mu_4} = \epsilon_{\sigma_2\sigma_4} [\tilde{\chi}_{ph}^0]^{\mu_1\mu_4^*\mu_3^*\mu_2^*} = \epsilon_{\sigma_1\sigma_3}\epsilon_{\sigma_2\sigma_4} [\tilde{\chi}_{ph}^0]^{\mu_3^*\mu_4^*\mu_1^*\mu_2^*}, \quad (\text{A2.S83})$$

where the Q -dependence is implicit.

Time-reversal symmetry then connects different spin-sectors into three categories, diagrammatically represented on Fig. A2.S2. The first one has no spin-flips (a) and satisfies

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_1l_2l_3l_4}^{\sigma\sigma\sigma\sigma} = [\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_3l_2l_1l_4}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = [\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_1l_4l_3l_2}^{\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma} = [\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_3l_4l_1l_2}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}\bar{\sigma}\bar{\sigma}},$$

the second has one spin-flip (b) with

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_1l_2l_3l_4}^{\sigma\sigma\sigma\bar{\sigma}} = [\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_3l_2l_1l_4}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma} = -[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_1l_4l_3l_2}^{\sigma\sigma\sigma\bar{\sigma}} = -[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_3l_4l_1l_2}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}\bar{\sigma}\sigma}$$

and the last category has two spin-flips (c) with

$$[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_1l_2l_3l_4}^{\sigma\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = -[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_3l_2l_1l_4}^{\sigma\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = -[\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_1l_4l_3l_2}^{\sigma\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}} = [\tilde{\chi}_{ph}^0]_{l_3l_4l_1l_2}^{\sigma\sigma\bar{\sigma}\bar{\sigma}}.$$

The particle-particle bare susceptibility is given by

$$[\chi_{pp}^0(Q)]_{KK'}^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = \frac{1}{2\beta} \mathbf{G}_{K+Q}^{\mu_1\mu_3} \mathbf{G}_{-K}^{\mu_2\mu_4} \delta_{KK'}. \quad (\text{A2.S84})$$

In spin and charge fluctuation-mediated superconductivity, it only involves $Q = 0$ in Eq. (A2.16) and we change notation for $\chi_{pp}^0(K)$. The following relations hold from the definition and from the property of Green functions under complex conjugation Eq. (A2.S59):

$$[\chi_{pp}^0(K)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} = [\chi_{pp}^0(-K)]^{\mu_2\mu_1\mu_4\mu_3} = \left[[\chi_{pp}^0(K^*)]^{\mu_3\mu_4\mu_1\mu_2} \right]^*, \quad (\text{A2.S85})$$

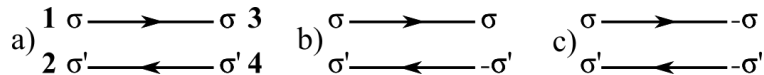


Fig. A2.S2. Three categories of diagrams representing bare particle-hole susceptibilities. They are characterized by having a) zero, b) one and c) two spin-flips where the spin $\bar{\sigma} = -\sigma$.

where $K^* \equiv (\mathbf{k}, -i\omega_n)$. Again, using time reversal Eq. (A2.S60) and inversion Eq. (A2.S61) leads to

$$\begin{aligned} [\chi_{pp}^0(K)]^{\mu_1\mu_2\mu_3\mu_4} &= \epsilon_{\sigma_1\sigma_3} [\chi_{pp}^0(K)]^{\mu_3^*\mu_2\mu_1^*\mu_4} \\ &= \epsilon_{\sigma_2\sigma_4} [\chi_{pp}^0(K)]^{\mu_1\mu_4^*\mu_3\mu_2^*} = \epsilon_{\sigma_1\sigma_3}\epsilon_{\sigma_2\sigma_4} [\chi_{pp}^0(K)]^{\mu_3^*\mu_4^*\mu_1^*\mu_2^*}. \end{aligned} \quad (\text{A2.S86})$$

A2.S7. Group theory and D_{4h} space group.

The normal state of the system is invariant under a set G of symmetry operations g . They define the space group of the system and can all be constructed from a set of generators. In the case of SRO and as discussed in previous works [88, 79, 81, 83], the generators are written in Table A2.S1, along with their representations in momentum, orbital and spin basis.

Thus, the annihilation operators transform like

$$[\hat{g}\psi_{\mathbf{k}}]^{\mu_1} = [T(g)]^{\mu_1\mu_2} [\psi_{T_{\mathbf{k}}(g^{-1})\mathbf{k}}]^{\mu_2} \quad (\text{A2.S87})$$

where $T(g) = T_l(g) \otimes T_\sigma(g)$. It follows that gap functions transform like

$$[\hat{g}\Delta]_{\mathbf{k}}^{\mu_1\mu_2} = [T(g)]^{\mu_1\mu_3} [T(g)]^{\mu_2\mu_4} \Delta_{T_{\mathbf{k}}(g^{-1})\mathbf{k}}^{\mu_3\mu_4}. \quad (\text{A2.S88})$$

Any space group can be decomposed into a set of irreducible representations (irreps). They characterize the fundamental ways objects transform under the operations of the group. For an object ϕ^p which transforms like the one-dimensional irrep p , we have $\hat{g}\phi^p = \chi^p(g)\phi^p$ where

Tableau A2.S1. Space group symmetry generators g and corresponding transformation matrices in momentum $T_{\mathbf{k}}$, orbital T_l ($\{xy, yz, zx\}$) and spin T_σ basis. C_4 is a rotation by $\pi/2$ around the z-axis, while σ_x , σ_y and σ_z are mirrors with respect to the yz , zx and xy planes.

g	$T_{\mathbf{k}}$	T_l	T_σ
C_4	$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \frac{1+i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1-i}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$
σ_x	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{pmatrix}$
σ_y	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$
σ_z	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$

$\chi^p(g)$ is the character of the operation g for the p irrep. The n -dimensional irreps are characterized by n independent objects $\{\phi_i^p\}_{i \in \mathbb{N}}$, which transforms like

$$\hat{g}\phi_i^p = \sum_j \chi_{ij}^p \phi_j^p. \quad (\text{A2.S89})$$

In these cases, the character of the operation g for the p irrep is given as $\chi^p(g) = \text{Tr}[\chi_{ij}^p]$. For the D_{4h} space group, the character table is printed in Table A2.S2.

The projector operator $\hat{\mathcal{P}}^p$ selects only the contribution associated with the p irrep. It is defined and acts as

$$\hat{\mathcal{P}}^p = \frac{1}{N_G} \sum_{g \in G} [\chi^p(g)]^* \hat{g}, \quad \hat{\mathcal{P}}^p \phi^q = \delta_{pq} \phi^p \quad (\text{A2.S90})$$

where N_G is the number of symmetry operations of the group. To characterize the symmetry of an order parameter, we find the irrep that represents its transformation properties under the operations of the group. There is a set of basis functions for each of the four quantum numbers characterizing a gap function. These basis functions can be classified with the irrep that represents how they transform.

Tableau A2.S2. Character table for the D_{4h} space group. Each row is assigned to an irrep. Each column is a class of symmetry operations with dimension as the prefactor. Each operations can be expressed in terms of the generators of Table A2.S1. E is identity, C_4 is a $\pi/2$ rotation around the z-axis, C_2 , C_2' and C_2'' are π rotations around the z-axis, the x- or y-axis and the (x+y)- or (x-y)-axis, i is inversion and S_4 , σ_h , σ_v , σ_d are C_4 , C_2 , C_2' , C_2'' times i , respectively.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0

A2.S8. Convergence of the gap functions.

While the gap functions considered have orbital and spin basis that have a fixed number of states, the relative momentum and frequency are discretized so their convergence needs to be studied. In momentum space, temperature introduces a broadening in the Green functions, thus high temperatures do not necessitate large numbers of \mathbf{k} -points. Lowering temperatures however, the Green functions become increasingly sharp and better resolutions are required.

In Fig. A2.S3 a) and b), we study the \blacktriangle (B_{1g}^+ leading) and \star (A_{2g}^- leading) points of Fig. A2.7, respectively. For temperatures going from 100 to 450 K, we present the eigenvalues of the five leading eigenvectors as a function of the grid size L characterizing $L \times L \times 2$ \mathbf{q} -grids for the susceptibilities.

These \mathbf{q} -grid convergence calculations are all performed with two fermionic frequencies. The eigenvalues are classified by their global irrep, with the same colors as in Fig. A2.12. For each irrep ν and each temperature T , the eigenvalue at the largest L is presumed converged and we fit an exponential on the other values to define the error $\Delta\lambda_{\mathbf{q}}^{\nu}(T)$ associated to \mathbf{q} -point convergence. At high temperatures than 450 K, we simply take the eigenvalues for $L = 24$ as they are well converged. The phase diagram of Fig. A2.7 is using irreps at 250 K for $L = 24$, indicated by the dash lines.

Since the pairing interactions are dynamical and delayed in time, the fermionic frequencies should also be converged. However, solving the Eliashberg equation for a large number of fermionic frequencies in a multi-orbital and strongly \mathbf{q} -dependent system like SRO is very challenging. Because Matsubara frequencies are spaced proportionally to temperature, they are very spreaded at large temperature and the first fermionic Matsubara frequencies $\pm i\omega_0$ are sufficient to capture all the dynamics of the gap functions. At lower temperature, again, the proximity of the frequencies to the origin implies that a lot of frequencies are required to have accurate eigenvalues. In Fig. A2.S3 c) and d), we present frequency convergences of the superconducting eigenvalues with respect to temperatures ranging from 100 to 450 K. Each eigenvector is again assigned a global irrep with color defined in Fig. A2.12. For each temperature T and each irrep

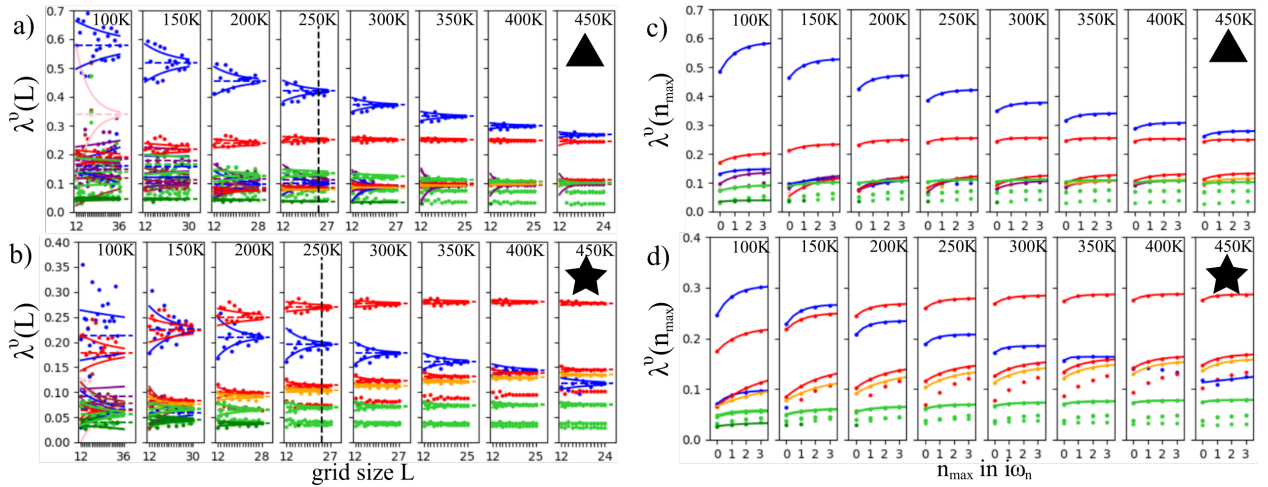


Fig. A2.S3. (Color online) Grid size dependence of the eigenvalues for various temperatures a) for the triangle point in parameter space where the dominant eigenvalue is B_{1g}^+ and b) for the star point where the dominant eigenvalue is A_{2g}^- . Convergence of the eigenvalues in the number of fermionic frequencies n_{\max} for the $15 \times 15 \times 2$ \mathbf{q} -grid for c) the triangle point in parameter space and d) for the star point.

ν , we fit an exponential function and look at the value at infinity to define the error $\Delta\lambda_{i\omega_n}^{\nu}(T)$ associated to the frequency convergence. The error bars in Fig. A2.12 are given as the sum of the errors $\Delta\lambda_{\mathbf{q}}^{\nu}(T) + \Delta\lambda_{i\omega_n}^{\nu}(T)$.

Références bibliographiques

- [1] D. J. Scalapino, “Superconductivity and Spin Fluctuations,” *Journal of Low Temperature Physics*, vol. 117, no. 3-4, pp. 179–188, Nov. 1999. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1022559920049>
- [2] B. Kyung, D. Sénéchal, and A.-M. S. Tremblay, “Pairing dynamics in strongly correlated superconductivity,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 20, p. 205109, Nov. 2009. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.205109>
- [3] N. P. Armitage, P. Fournier, and R. L. Greene, “Progress and perspectives on electron-doped cuprates,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 2421–2487, Sep. 2010. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.2421>
- [4] N. Kowalski, S. S. Dash, P. Sémon, D. Sénéchal, and A.-M. Tremblay, “Oxygen hole content, charge-transfer gap, covalency, and cuprate superconductivity,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 40, Oct 2021. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/118/40/e2106476118>
- [5] G. R. Stewart, “Superconductivity in iron compounds,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 1589–1652, Dec. 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1589>
- [6] A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks, and Y. Maeno, “Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 2, no. 1, p. 40, Jul. 2017. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-017-0045-4>
- [7] O. Gingras, N. Allaglo, R. Nourafkan, M. Côté, and A.-M. S. Tremblay, “Frequency-dependent inter-pseudospin solutions to superconducting strontium ruthenate,” 2022, Companion paper. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/2201.08917>
- [8] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sgrist, “Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Nature*, vol. 394, no. 6693, pp. 558–561, Aug. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v394/n6693/full/394558a0.html>
- [9] V. Grinenko, S. Ghosh, R. Sarker, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Brückner, M. E. Barber, J. Park, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. S. Bobowski, T. Miyoshi, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, H. Luetkens, C. W. Hicks, and H.-H. Klauss, “Split superconducting and time-reversal symmetry-breaking transitions in Sr_2RuO_4 under stress,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 6, pp. 748–754, Jun. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-021-01182-7>
- [10] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, “High Resolution Polar Kerr Effect Measurements of Sr_2RuO_4 : Evidence for Broken Time-Reversal Symmetry in the Superconducting State,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 16, p. 167002, Oct. 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.167002>
- [11] C. W. Hicks, J. R. Kirtley, T. M. Lippman, N. C. Koshnick, M. E. Huber, Y. Maeno, W. M. Yuhasz, M. B. Maple, and K. A. Moler, “Limits on superconductivity-related magnetization in Sr_2RuO_4 and $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ from scanning SQUID microscopy,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 21, p. 214501, Jun. 2010. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.214501>

- [12] S. Kashiwaya, H. Kashiwaya, H. Kambara, T. Furuta, H. Yaguchi, Y. Tanaka, and Y. Maeno, “Edge States of Sr_2RuO_4 Detected by In-Plane Tunneling Spectroscopy,” *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 7, p. 077003, Aug. 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.077003>
- [13] P. J. Curran, S. J. Bending, W. M. Desoky, A. S. Gibbs, S. L. Lee, and A. P. Mackenzie, “Search for spontaneous edge currents and vortex imaging in Sr_2RuO_4 mesostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 144504, Apr 2014. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.144504>
- [14] M. T. Béal-Monod, C. Bourbonnais, and V. J. Emery, “Possible superconductivity in nearly antiferromagnetic itinerant fermion systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 7716–7720, Dec 1986. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.7716>
- [15] D. J. Scalapino, E. Loh, and J. E. Hirsch, “ d -wave pairing near a spin-density-wave instability,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 8190–8192, Dec 1986. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.8190>
- [16] D. J. Scalapino, “The case for $d_{x^2-y^2}$ pairing in the cuprate superconductors,” *Physics Reports*, vol. 250, no. 6, pp. 329–365, Jan. 1995. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037015739400086I>
- [17] G. Esirgen and N. E. Bickers, “Fluctuation exchange analysis of superconductivity in the standard three-band CuO_2 model,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5376–5393, Mar. 1998. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5376>
- [18] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity,” *Physical Review*, vol. 108, no. 5, pp. 1175–1204, Dec. 1957. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>
- [19] V. Ginzburg and L. Landau, “Phenomenological theory,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1950.
- [20] J. Linder and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconductivity,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 91, no. 4, p. 045005, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.045005>
- [21] V. Berezinskii, “New model of the anisotropic phase of superfluid He^3 ,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 20, no. 9, pp. 287–289, Nov. 1974. [Online]. Available: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1792/article_27363.pdf
- [22] A. Balatsky and E. Abrahams, “New class of singlet superconductors which break the time reversal and parity,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 22, pp. 13 125–13 128, Jun. 1992. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13125>
- [23] E. Abrahams, A. Balatsky, J. R. Schrieffer, and P. B. Allen, “Interactions for odd- ω -gap singlet superconductors,” *Physical Review B*, vol. 47, no. 1, pp. 513–514, Jan. 1993. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.513>
- [24] E. Abrahams, A. Balatsky, D. J. Scalapino, and J. R. Schrieffer, “Properties of odd-gap superconductors,” *Physical Review B*, vol. 52, no. 2, pp. 1271–1278, Jul. 1995. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.52.1271>
- [25] W. Huang, E. Taylor, and C. Kallin, “Vanishing edge currents in non- p -wave topological chiral superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 224519, Dec 2014. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.224519>
- [26] A. Di Bernardo, S. Diesch, Y. Gu, J. Linder, G. Divitini, C. Ducati, E. Scheer, M. G. Blamire, and J. W. A. Robinson, “Signature of magnetic-dependent gapless odd frequency states at superconductor/ferromagnet interfaces,” *Nature Communications*, vol. 6, no. 1, Sep. 2015. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/ncomms9053>
- [27] J. A. Krieger, A. Pertsova, S. R. Giblin, M. Döbeli, T. Prokscha, C. W. Schneider, A. Suter, T. Hesjedal, A. V. Balatsky, and Z. Salman, “Proximity-Induced Odd-Frequency Superconductivity in a Topological

- Insulator,” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 2, p. 026802, Jul. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.026802>
- [28] V. Perrin, F. L. N. Santos, G. C. Ménard, C. Brun, T. Cren, M. Civelli, and P. Simon, “Unveiling Odd-Frequency Pairing around a Magnetic Impurity in a Superconductor,” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 11, p. 117003, Sep. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.117003>
- [29] E. Taylor and C. Kallin, “Intrinsic Hall Effect in a Multiband Chiral Superconductor in the Absence of an External Magnetic Field,” *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 15, p. 157001, Apr. 2012. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.157001>
- [30] A. M. Black-Schaffer and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconducting pairing in multiband superconductors,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 10, p. 104514, Sep. 2013. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.104514>
- [31] C. Triola, J. Cayao, and A. M. Black-Schaffer, “The Role of Odd-Frequency Pairing in Multiband Superconductors,” *Annalen der Physik*, vol. 532, no. 2, p. 1900298, 2020. [Online]. Available: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.201900298>
- [32] L. Komendová and A. M. Black-Schaffer, “Odd-Frequency Superconductivity in Sr_2RuO_4 Measured by Kerr Rotation,” *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 8, p. 087001, Aug. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.087001>
- [33] O. Gingras, R. Nourafkan, A.-M. S. Tremblay, and M. Côté, “Superconducting Symmetries of Sr_2RuO_4 from First-Principles Electronic Structure,” *Physical Review Letters*, vol. 123, no. 21, p. 217005, Nov. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.217005>
- [34] N. E. Bickers, “Self-Consistent Many-Body Theory for Condensed Matter Systems,” in *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons*, ser. CRM Series in Mathematical Physics, D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, Eds. Springer, 2004, pp. 237–296. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/0-387-21717-7_6
- [35] R. Nourafkan, “Nodal versus nodeless superconductivity in isoelectronic LiFeP and LiFeAs ,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 24, p. 241116(R), Jun. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.241116>
- [36] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, “Normal-state magnetoresistance of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5505–5511, Mar. 1998. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5505>
- [37] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, and A. Damascelli, “Strong Spin-Orbit Coupling Effects on the Fermi Surface of Sr_2RuO_4 and Sr_2RhO_4 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 026406, Jul 2008. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.026406>
- [38] A. Georges, L. d. Medici, and J. Mravlje, “Strong Correlations from Hund’s Coupling,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 4, no. 1, pp. 137–178, Apr. 2013. [Online]. Available: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>
- [39] J. Mravlje, M. Aichhorn, T. Miyake, K. Haule, G. Kotliar, and A. Georges, “Coherence-Incoherence Crossover and the Mass-Renormalization Puzzles in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 9, p. 096401, Mar. 2011. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.096401>
- [40] G. Zhang, E. Gorelov, E. Sarvestani, and E. Pavarini, “Fermi Surface of Sr_2RuO_4 : Spin-Orbit and Anisotropic Coulomb Interaction Effects,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 10, p. 106402, Mar. 2016. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.106402>

- [41] M. Kim, J. Mravlje, M. Ferrero, O. Parcollet, and A. Georges, “Spin-Orbit Coupling and Electronic Correlations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 12, p. 126401, Mar. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.126401>
- [42] A. Tamai, M. Zingl, E. Rozbicki, E. Cappelli, S. Ricco, A. de la Torre, S. M. Walker, F. Y. Bruno, P. D. C. King, W. Meevasana, M. Shi, M. Radovic, N. C. Plumb, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. Berthod, H. Strand, M. Kim, A. Georges, and F. Baumberger, “High-resolution photoemission on Sr_2RuO_4 reveals correlation-enhanced effective spin-orbit coupling and dominantly local self-energies,” *Physical Review X*, vol. 9, no. 2, p. 021048, Jun. 2019. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1812.06531>
- [43] H. U. R. Strand, M. Zingl, N. Wentzell, O. Parcollet, and A. Georges, “Magnetic response of Sr_2RuO_4 : quasi-local spin fluctuations due to Hund’s coupling,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 12, p. 125120, Sep. 2019. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1904.07324>
- [44] F. B. Kugler, M. Zingl, H. U. R. Strand, S.-S. B. Lee, J. von Delft, and A. Georges, “Strongly Correlated Materials from a Numerical Renormalization Group Perspective: How the Fermi-Liquid State of Sr_2RuO_4 Emerges,” *Physical Review Letters*, vol. 124, no. 1, p. 016401, Jan. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.016401>
- [45] C. N. Veenstra, Z.-H. Zhu, M. Raichle, B. M. Ludbrook, A. Nicolaou, B. Slomski, G. Landolt, S. Kittaka, Y. Maeno, J. H. Dil, I. S. Elfimov, M. W. Haverkort, and A. Damascelli, “Spin-Orbital Entanglement and the Breakdown of Singlets and Triplets in Sr_2RuO_4 Revealed by Spin- and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 127002, Mar 2014. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.127002>
- [46] J. Clepkens, A. W. Lindquist, and H.-Y. Kee, “Shadowed triplet pairings in Hund’s metals with spin-orbit coupling,” *Physical Review Research*, vol. 3, no. 1, p. 013001, Jan. 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.013001>
- [47] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M. A. L. Marques, A. Martin, C. Martins, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, M. M. Schmitt, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, G. Zérah, and J. W. Zwanziger, “The Abinit project: Impact, environment and recent developments,” *Computer Physics Communications*, vol. 248, p. 107042, Mar. 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519303741>
- [48] A. H. Romero, D. C. Allan, B. Amadon, G. Antonius, T. Applencourt, L. Baguet, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, F. Bruneval, G. Brunin, D. Caliste, M. Côté, J. Denier, C. Dreyer, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, F. Jollet, G. Jomard, A. Martin, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, G. Petretto, N. A. Pike, V. Planes, S. Prokhorenko, T. Rangel, F. Ricci, G.-M. Rignanese, M. Royo, M. Stengel, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, J. Wiktor, J. W. Zwanziger, and X. Gonze, “ABINIT: Overview and focus on selected capabilities,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 12, p. 124102, Mar. 2020. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5144261>
- [49] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, and A. I. Lichtenstein, “Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 205112, May 2008. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.205112>

- [50] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17 953–17 979, Dec. 1994. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [51] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, and X. Gonze, “Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure,” *Computational Materials Science*, vol. 42, no. 2, pp. 337–351, Apr. 2008. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025607002108>
- [52] C. Bergemann, J. S. Brooks, L. Balicas, A. P. Mackenzie, S. R. Julian, Z. Q. Mao, and Y. Maeno, “Normal state of the unconventional superconductor Sr_2RuO_4 in high magnetic fields,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 294–295, pp. 371–374, Jan. 2001. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452600006803>
- [53] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno, and Y. Mori, “Evidence for Incommensurate Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 83, no. 16, pp. 3320–3323, Oct. 1999. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3320>
- [54] K. Iida, M. Kofu, N. Katayama, J. Lee, R. Kajimoto, Y. Inamura, M. Nakamura, M. Arai, Y. Yoshida, M. Fujita, K. Yamada, and S.-H. Lee, “Inelastic neutron scattering study of the magnetic fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 060402(R), Aug 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.060402>
- [55] K. Iida, M. Kofu, K. Suzuki, N. Murai, S. Ohira-Kawamura, R. Kajimoto, Y. Inamura, M. Ishikado, S. Hasegawa, T. Masuda, Y. Yoshida, K. Kakurai, K. Machida, and S. Lee, “Spin gap and L modulated intensity at the low-energy incommensurate magnetic fluctuations in the superconducting state of Sr_2RuO_4 ,” 2019.
- [56] K. Jenni, S. Kunkemöller, P. Steffens, Y. Sidis, R. Bewley, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and M. Braden, “Neutron scattering studies on spin fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 10, p. 104511, Mar. 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.104511>
- [57] N. Kikugawa, A. P. Mackenzie, C. Bergemann, R. A. Borzi, S. A. Grigera, and Y. Maeno, “Rigid-band shift of the Fermi level in the strongly correlated metal: $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{RuO}_4$,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 6, p. 060508(R), Aug. 2004. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.060508>
- [58] B. Burganov, C. Adamo, A. Mulder, M. Uchida, P. D. C. King, J. W. Harter, D. E. Shai, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, R. Uecker, M. Bruetzsch, M. R. Beasley, C. J. Fennie, D. G. Schlom, and K. M. Shen, “Strain Control of Fermiology and Many-Body Interactions in Two-Dimensional Ruthenates,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 19, p. 197003, May 2016. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.197003>
- [59] H. J. Lee, C. H. Kim, and A. Go, “Interplay between spin-orbit coupling and Van Hove singularity in the Hund’s metallicity of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 19, p. 195115, Nov. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.195115>
- [60] I. Lifshitz *et al.*, “Anomalies of electron characteristics of a metal in the high pressure region,” *Sov. Phys. JETP*, vol. 11, no. 5, pp. 1130–1135, 1960.
- [61] K. M. Shen, N. Kikugawa, C. Bergemann, L. Balicas, F. Baumberger, W. Meevasana, N. J. C. Ingle, Y. Maeno, Z.-X. Shen, and A. P. Mackenzie, “Evolution of the Fermi Surface and Quasiparticle Renormalization through a van Hove Singularity in $\text{Sr}_{2-y}\text{La}_y\text{RuO}_4$,” *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 18, p. 187001, Oct. 2007. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.187001>
- [62] C. W. Hicks, D. O. Brodsky, E. A. Yelland, A. S. Gibbs, J. A. N. Bruin, M. E. Barber, S. D. Edkins, K. Nishimura, S. Yonezawa, Y. Maeno, and A. P. Mackenzie, “Strong Increase of T_C of Sr_2RuO_4 Under Both Tensile and Compressive Strain,” *Science*, vol. 344, no. 6181, pp. 283–285, Apr. 2014. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/344/6181/283>

- [63] A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. H. Simon, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, “Strong peak in T_c of Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” *Science*, vol. 355, no. 6321, p. eaaf9398, Jan. 2017. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/355/6321/eaaf9398>
- [64] Y.-C. Liu, W.-S. Wang, F.-C. Zhang, and Q.-H. Wang, “Superconductivity in Sr_2RuO_4 thin films under biaxial strain,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 22, p. 224522, Jun. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.224522>
- [65] C. A. Watson, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, and K. A. Moler, “Micron-scale measurements of low anisotropic strain response of local T_C in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 98, no. 9, p. 094521, Sep. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.094521>
- [66] V. Sunko, E. Abarca Morales, I. Marković, M. E. Barber, D. Milosavljević, F. Mazzola, D. A. Sokolov, N. Kikugawa, C. Cacho, P. Dudin, H. Rosner, C. W. Hicks, P. D. C. King, and A. P. Mackenzie, “Direct observation of a uniaxial stress-driven Lifshitz transition in Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Aug. 2019. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-019-0185-9>
- [67] Y. S. Li, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. S. Gibbs, Y. Maeno, C. W. Hicks, M. Nicklas, and A. P. Mackenzie, “High sensitivity heat capacity measurements on Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” 2020.
- [68] J. Karp, M. Bramberger, M. Grundner, U. Schollwöck, A. J. Millis, and M. Zingl, “ Sr_2MoO_4 and Sr_2RuO_4 : Disentangling the Roles of Hund’s and van Hove Physics,” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 16, p. 166401, Oct. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.166401>
- [69] E. E. Salpeter and H. A. Bethe, “A Relativistic Equation for Bound-State Problems,” *Physical Review*, vol. 84, no. 6, p. 1232–1242, Dec 1951.
- [70] D. J. Scalapino, “A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, no. 4, pp. 1383–1417, Oct. 2012. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.1383>
- [71] Y. M. Vilk and A.-M. S. Tremblay, “Non-Perturbative Many-Body Approach to the Hubbard Model and Single-Particle Pseudogap,” *Journal de Physique I*, vol. 7, no. 11, pp. 1309–1368, Nov. 1997. [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1051/jp1:1997135>
- [72] A. W. Lindquist and H.-Y. Kee, “Distinct reduction of Knight shift in superconducting state of Sr_2RuO_4 under uniaxial strain,” *Physical Review Research*, vol. 2, no. 3, p. 032055(R), Aug. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.032055>
- [73] J. Clepkens, A. W. Lindquist, X. Liu, and H.-Y. Kee, “Higher angular momentum pairings in interorbital shadowed-triplet superconductors: Application to Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 104512, Sep 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.104512>
- [74] A. W. Lindquist, J. Clepkens, and H.-Y. Kee, “Evolution of Interorbital Superconductor to Intraorbital Spin-Density Wave in Layered Ruthenates,” 2021.
- [75] J. P. Carlo, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, A. A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, T. J. Williams, G. M. Luke, C. R. Wiebe, Y. Yoshida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Taniguchi, and Y. J. Uemura, “New magnetic phase diagram of $(Sr,Ca)_2RuO_4$,” *Nature Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 323–328, Apr. 2012. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n4/full/nmat3236.html>
- [76] P. Dutta, F. Parhizgar, and A. M. Black-Schaffer, “Superconductivity in spin-3/2 systems: Symmetry classification, odd-frequency pairs, and Bogoliubov fermi surfaces,” *Phys. Rev. Research*, vol. 3, p. 033255, Sep 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.033255>
- [77] R. Joynt and L. Taillefer, “The superconducting phases of UPt_3 ,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 1, p. 235–294, Mar 2002.

- [78] S. Ran, C. Eckberg, Q.-P. Ding, Y. Furukawa, T. Metz, S. R. Saha, I.-L. Liu, M. Zic, H. Kim, J. Paglione, and et al., “Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity,” *Science*, Aug 2019. [Online]. Available: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aav8645>
- [79] S.-O. Kaba and D. Sénéchal, “Group-theoretical classification of superconducting states of strontium ruthenate,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 21, p. 214507, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.214507>
- [80] A. T. Rømer, D. D. Scherer, I. M. Eremin, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, “Knight Shift and Leading Superconducting Instability from Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 123, no. 24, p. 247001, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.247001>
- [81] A. Ramires and M. Sigrist, “Superconducting order parameter of Sr_2RuO_4 : A microscopic perspective,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 10, p. 104501, Sep. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.104501>
- [82] H. S. Røising, T. Scaffidi, F. Flicker, G. F. Lange, and S. H. Simon, “Superconducting order of Sr_2RuO_4 from a three-dimensional microscopic model,” *Physical Review Research*, vol. 1, no. 3, p. 033108, Nov. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.1.033108>
- [83] H. G. Suh, H. Menke, P. M. R. Brydon, C. Timm, A. Ramires, and D. F. Agterberg, “Stabilizing even-parity chiral superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Research*, vol. 2, no. 3, p. 032023(R), Jul. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.032023>
- [84] W. Chen and J. An, “Interorbital p - and d -wave pairings between $d_{xz/yz}$ and d_{xy} orbitals in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 102, no. 9, p. 094501, Sep. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.094501>
- [85] S.-J. Zhang, D. Wang, and Q.-H. Wang, “Possible two-component spin-singlet pairings in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 094504, Sep 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.094504>
- [86] S. Käser, H. U. R. Strand, N. Wentzell, A. Georges, O. Parcollet, and P. Hansmann, “Inter-orbital singlet pairing in Sr_2RuO_4 : a Hund’s superconductor,” 2021.
- [87] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, 2nd ed., ser. International series in pure and applied physics. New York ; Montreal: McGraw Hill, 1996.
- [88] R. M. Geilhufe and A. V. Balatsky, “Symmetry analysis of odd- and even-frequency superconducting gap symmetries for time-reversal symmetric interactions,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 2, p. 024507, Jan. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.024507>
- [89] S. L. Altmann and P. Herzog, *Point-group theory tables*. Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1994.
- [90] H. Kusunose, Y. Fuseya, and K. Miyake, “Possible Odd-Frequency Superconductivity in Strong-Coupling Electron–Phonon Systems,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 80, no. 4, p. 044711, Apr. 2011. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.1143/JPSJ.80.044711>
- [91] S. Raghu, S. B. Chung, and S. Lederer, “Theory of ‘hidden’ quasi-1D superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 449, no. 1, p. 012031, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/449/i=1/a=012031>
- [92] A. T. Rømer and B. M. Andersen, “Fluctuation-driven superconductivity in Sr_2RuO_4 from weak repulsive interactions,” *Modern Physics Letters B*, vol. 34, no. 19n20, p. 2040052, Jul. 2020. [Online]. Available: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984920400527>
- [93] S. A. Kivelson, A. C. Yuan, B. Ramshaw, and R. Thomale, “A proposal for reconciling diverse experiments on the superconducting state in Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, Jun. 2020. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-020-0245-1>

- [94] A. C. Yuan, E. Berg, and S. A. Kivelson, “Strain-induced time reversal breaking and half quantum vortices near a putative superconducting tetra-critical point in Sr_2RuO_4 ,” *arXiv:2106.00935 [cond-mat]*, Jun. 2021, arXiv: 2106.00935. [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2106.00935>
- [95] G. Wagner, H. S. Røising, F. Flicker, and S. H. Simon, “Microscopic Ginzburg-Landau theory and singlet ordering in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 134506, Oct 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.134506>
- [96] R. Balian and N. R. Werthamer, “Superconductivity with Pairs in a Relative p Wave,” *Physical Review*, vol. 131, no. 4, pp. 1553–1564, Aug. 1963. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.131.1553>
- [97] P. Coleman, “Introduction to Many-Body Physics,” Nov. 2015. [Online]. Available: [/core/books/introduction-to-manybody-physics/B7598FC1FCEE0285F5EC767E835854C8](https://www.cambridge.org/core/books/introduction-to-manybody-physics/B7598FC1FCEE0285F5EC767E835854C8)
- [98] R. Nourafkan and A.-M. S. Tremblay, “Effect of nonsymmorphic space groups on correlation functions in iron-based superconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 125140, Sep 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.125140>
- [99] R. Nourafkan, G. Kotliar, and A.-M. S. Tremblay, “Correlation-Enhanced Odd-Parity Interorbital Singlet Pairing in the Iron-Pnictide Superconductor LiFeAs ,” *Physical Review Letters*, vol. 117, no. 13, p. 137001, Sep. 2016. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.137001>

Troisième article.

Frequency-dependent Inter-pseudospin Solutions to Superconducting Strontium Ruthenate

par

O. Gingras¹, N. Allaglo², R. Nourafkan³, M. Côté⁴ et A.-M. S. Tremblay⁵

- (¹) Center for Computational Quantum Physics, Flatiron Institute, 162 Fifth Avenue, New York, New York 10010, USA,
Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada et
Département de Physique, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada
- (²) Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- (³) Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada
- (⁴) Département de Physique, Université de Montréal, C. P. 6128, Succursale Centre-Ville, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada
- (⁵) Département de Physique, Institut quantique, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada

Cet article est en préparation. Il sera soumis à *Physical Review Letters*, joint avec l'article 2.

Les principales contributions des auteurs de cet article sont présentées.

- (1) Olivier Gingras a écrit la grande majorité de l'article, a réalisé la majorité des calculs mathématiques, des simulations numériques ainsi que du post-traitement incluant les figures. Il a également modifié les codes pour habiller la susceptibilité et solutionner l'équation de Eliashberg dans le cas général incluant les spins. De plus, il a eu l'idée pour la forme effective du vertex d'appariement utilisant la symétrie pseudospin.
- (2) Nikita Allaglo a réalisé les calculs DFT et a participé à l'analyse des résultats.
- (3) Reza Nourafkan a écrit les codes initiaux permettant de calculer les susceptibilités non-habillées, de les habiller et de résoudre l'équation de Eliashberg. Il a participé aux discussions lorsque le projet a été établi.
- (4) Michel Côté a supervisé le projet, était l'expert en DFT et a participé à la rédaction.
- (5) André-Marie S. Tremblay a supervisé le projet, était l'expert en physique à plusieurs corps, a participé activement à la rédaction.

RÉSUMÉ. Les récentes améliorations expérimentales ont dévié la discussion portant sur la supraconductivité du Sr_2RuO_4 loin de la solution de type p chirale. Nous incluons le couplage spin-orbital sur la structure électronique et utilisons une symétrie pseudospin pour simplifier l'équation de Eliashberg linéarisée pour des paramètres d'ordre dépendants de la fréquence, induits par fluctuations de spin et de charge. Nous trouvons que le couplage spin-orbite mélange les contributions paires et impaires dans les espaces des orbitales, des spins et des fréquences. Nous trouvons deux différentes symétries inter-pseudospin dominantes: un B_{1g}^+ et un A_{2g}^- qui ont des composantes intra-orbitales respectivement paires et impaires en fréquences de Matsubara. Une dégénérescence accidentelle entre ces deux pourrait expliquer les indicateurs d'un paramètre d'ordre à une composante dans la chaleur spécifique.

Mots clés : supraconductivité non-conventionnelle, multi-orbitale, couplage spin-orbite, impaire en fréquences, triplet de spins, paramètre d'ordre supraconducteur, ruthénate de strontium, théorie de la fonctionnelle de la densité, fluctuations de spin, théorie de Eliashberg, brisure de l'inversion du temps, corrections du vertex.

ABSTRACT. The lasting puzzle of the superconducting order parameter of Sr_2RuO_4 calls for theoretical studies that include seldom-considered effects. Here we include spin-orbit coupling effects on the electronic structure and then solve the linearized Eliashberg equation in a pseudospin basis, including the possibility that spin and charge fluctuations induce frequency-dependent superconducting order parameters. We find that spin-orbit coupling mixes even and odd contributions in orbital, spin and frequency spaces and that leading inter-pseudospin symmetries, B_{1g}^+ and A_{2g}^- , have intra-orbital components respectively even and odd in Matsubara frequency. An accidental degeneracy between these could resolve apparent experimental contradictions.

Keywords: unconventional superconductivity, multi-orbital, spin-orbit coupling, odd-frequency, spin-triplet, superconducting order parameter, strontium ruthenate, density functional theory, spin fluctuations, Eliashberg theory, time-reversal symmetry breaking, vertex corrections.

For several decades, the paradigm of s -wave superconductivity has been found inadequate to describe superconductivity in correlated systems. A large variety of superconducting order parameters (SCOP) have already been identified. For example, cuprate high-temperature superconductors are d -wave with B_{1g} symmetry [1]. Pnictides can exhibit s^\pm -wave, an A_{1g} symmetry with a sign change between different Fermi surfaces [2]. Usually, the symmetry of the SCOP of new systems is identified rather quickly. It is thus surprising that after several decades of work and recent remarkable progress of experimental probes, the symmetry of the SCOP of Sr_2RuO_4 (SRO) has not yet been unambiguously established [3, 4]. The reason is that certain measurements appear contradictory. This is not only an experimental challenge but also one for theories of strong electronic correlations in multi-orbital system with important spin-orbit coupling (SOC), where a large variety of symmetries are possible [5, 6].

Initially reckoned a spin-triplet state due to its constant Knight-shift [7, 8], independent verification has highlighted a heating effect so that a dominantly spin-singlet state appears more credible [9, 10, 11]. Another experiment probing spins using polarized neutrons met a similar fate [12, 13]. Previously in contradiction with evidences for Pauli limiting [3, 14], these experiments now agree.

Another critical characteristic of SRO is its two-component nature inferred by evidences of time-reversal (TR) symmetry breaking [15, 16]. Ultrasound experiments also support a two-component SCOP which couples to the B_{2g} shear mode [17, 18]. Additionally, the enhancement of the critical temperature under uniaxial pressure [14] not only provides a strong evidence for an even-parity (e - p) SCOP [19], it is also a useful knob to study this two-component property. Indeed, muon spin relaxation (μSR) measurements observed two transition temperatures under pressure, indicative of a lift in degeneracy between the two components [20]. But specific heat measurements, extremely sensitive to superconducting transitions, detected a single transition temperature [21].

Consequently, various theoretical proposals have been formulated in replacement to the initial chiral p -wave [22], including domain-wall physics and inhomogeneities [23, 24]. A two-component character can be realized in two ways. First, the components can be degenerate by symmetry if the SCOP transforms like a two-dimensional (2D) irreducible representation (irrep) of the D_{4h} point group. The only e - p such possibility is the E_g irrep. One such proposed state is the $d_{xz} + id_{yz}$ which could originate from momentum dependent \mathbf{k} -SOC [25, 26]. However, density-functional theory (DFT) expects this coupling to be negligibly small in SRO, known to have a quasi-2D character [27, 28]. Moreover, these E_g states under uniaxial stress should generate two transitions in specific heat. Another symmetry protected possibility is an odd-orbital spin-singlet odd-frequency (odd- ω) state [29], which is gapless contrary to experiments.

Another possibility for two components is that they are degenerate by accident and transform like different irreps. The most natural of the two components is a $d_{x^2-y^2}$ B_{1g} state, since thermal conductivity and scanning tunneling microscopy point in this direction [30, 31] and it

should originate from antiferromagnetic fluctuations predicted by DFT [32]. Such a symmetry was well studied in the context of the cuprates [1]. For the second component, some works have proposed an extended s -wave [33, 34, 35] or odd-parity (o - p) states [36, 37, 38, 39, 40] originating from spin fluctuations caused by the nesting of the quasi-one-dimensional bands [41]. Unfortunately, these combination would not couple to the B_{2g} shear mode. Other works proposed $g_{xy(x^2-y^2)}$ A_{2g} , a higher angular momentum version of $d_{x^2-y^2}$ [42, 43, 44, 45]. The similar nodal structures of $d_{x^2-y^2}$ and $g_{xy(x^2-y^2)}$ could reduce the signature on specific heat, but not remove it entirely. It has been proposed theoretically that this accidental degeneracy is more consistent with ultrasound experiments than the other symmetry-protected $d_{xz} + id_{yz}$ proposal [46]. Moving away from the $d_{x^2-y^2}$ state, a $d_{xy} \pm is^*$ state was proposed [47, 48].

Accidental degeneracies should be lifted by small perturbations. Although not definitive, μ SR measurements under isotropic conditions did not observe a split in the critical temperatures [49]. Additionally, disorder by non-magnetic impurities could help split the transition temperatures [50].

The broad richness of possible superconducting states in SRO is due to the extreme sensitivity of pairing interactions to the normal state electronic structure and many-body effects. Most theoretical studies have so far neglected SOC whose importance for SRO has been demonstrated in detailed comparisons between photoemission spectroscopy and first-principles calculations [28, 51, 52]. Here, it is included on the normal state electronic structure that we project on the relevant t_{2g} subspace. Spin and charge fluctuations driven by electronic correlations in that subspace provide the pairing interaction [53, 54, 55]. We treat their frequency-dependence and find that SOC leads to coexistence between even- and odd- ω components. Two leading superconducting states dominates: the usual B_{1g}^+ state and an A_{2g}^- . Their intra-orbital (intra- l) components are respectively even- and odd- ω . Their accidental degeneracy could resolve the observed contradictions.

Normal state. – The layered perovskite structure of SRO is characterized by the D_{4h} space group. The main physics resides within the ruthenium (Ru) and oxygen (O) planes, making it quasi-2D. The Ru atom is at the center of an elongated octahedron of O atoms. The resulting crystal field splits its $4d$ electrons into the unoccupied e_g and the partially filled t_{2g} subsets. The t_{2g} orbitals xy , yz , xz , hybridize with the O's p electrons to form the α , β and γ Fermi sheets shown in Fig. A3.1. Since the e_g orbitals are far from the Fermi level, the electronic fluctuations responsible for mediating superconductivity are be solely hosted by the t_{2g} orbitals.

We compute the electronic structure from the projected-augmented-wave pseudopotential [56, 57] ABINIT implementation [58, 59] of DFT in the local density approximation [60, 61]. We downfold the bands onto the t_{2g} states. The large SOC on the Ru atom couples the xy with the xz and yz orbitals with opposite spins. Without SOC, spin conservation makes the normal state Hamiltonian diagonal in spins while crystal-field symmetry preserves the block diagonal form of the xz, yz sector. With SOC, the spin and orbital sectors are coupled [51]. The colors

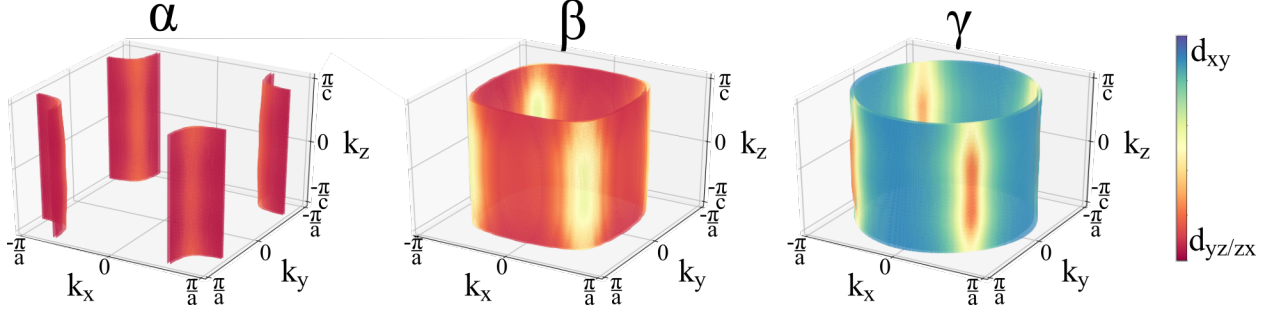


Fig. A3.1. Orbital character projected on the α , β and γ Fermi sheets as also calculated in Ref. [51]. The blue color corresponds to xy orbital character while the red color corresponds to yz and xz orbital characters without distinction between these two.

in Fig. A3.1 represent the orbital characters of the resulting Fermi sheets in the first Brillouin zone. The α and β sheets mainly comes from quasi-one-dimensional bands with xz and yz orbital characters, while the γ sheet is mostly a quasi-2D band with xy orbital character. The color code clearly shows that SOC introduces spin-orbital entanglement around the $k_x = \pm k_y$ diagonals.

Considering local SOC, the Hamiltonian can be block diagonalized into pseudospin up (+) and down (-) sectors denoted by $\rho = \pm$. Non-local \mathbf{k} -dependent SOC effects arise from SOC on the O atoms when the Hamiltonian is downfolded onto t_{2g} orbitals. Through inter-layer coupling, this mechanism breaks pseudospin symmetry. However, this effect is negligibly small at the DFT level [26] and is less enhanced by correlations than local SOC [62]. We can thus work in a 2D \mathbf{k} -space where normal state Green functions $\mathbf{G}_{Kl_1l_2}^\rho$ are block diagonal in the pseudospin ρ and energy-momentum $K \equiv (i\omega_m, \mathbf{k})$ basis but need an orbital l_1 to l_2 dependence.

Linearized Eliashberg equation. – Details and derivations are given in the companion paper [63]. The pairing mechanism is contained in an effective interaction that combines with the pair susceptibility to yield a pairing function V_{pp} that must be diagonalized to find the superconducting instabilities of the normal state. This can be written in the form of a linearized Eliashberg equation [64, 65]

$$\lambda \mathbf{\Delta}(\mathbf{1}, \mathbf{2}) = -V_{pp}(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \bar{\mathbf{1}}, \bar{\mathbf{2}}) \mathbf{\Delta}(\bar{\mathbf{1}}, \bar{\mathbf{2}}). \quad (\text{A3.1})$$

Boldface numerals such as $\mathbf{1}$ stand for Matsubara frequencies and quantum numbers described above. Overbars stand for implied integration/summation. Given the linear nature of the equation, the eigenvectors $\mathbf{\Delta}$ transform as the irreps of D_{4h} and a superconducting instability occurs when one of the eigenvalues λ reaches unity. The corresponding $\mathbf{\Delta}$ reflects the symmetry of the Gorkov function $\langle T_\tau \psi(\mathbf{1}) \psi(\mathbf{2}) \rangle$ just below the transition temperature. Here, $\psi(\mathbf{1})$ is the destruction operator and T_τ is the imaginary-time-ordering operator.

Isoelectronic doping suggests that SRO lies in the vicinity of magnetic orderings [66], consistent with the important spin fluctuations found by neutron scattering [41, 67, 68, 69].

In addition, the well established correlated character of Ru t_{2g} electrons [70, 71, 72, 73, 74, 75] makes SRO the archetypal representative of superconductivity mediated by spin and charge fluctuations.

Spin and charge fluctuations. – The bare interactions between electrons are diagonal in the basis of isolated atoms. We model these with the rotationally invariant Kanamori-Slater Hamiltonian (KSH) [76] characterized by two parameters: the on-site Coulomb repulsion U and Hund’s coupling J . Since J favours same spin alignment, the inter-orbital (inter- l) repulsion is stronger in the inter-spin channel $U' = U - 2J$ than in the intra-spin one $U'' = U - 3J$, imposing $J/U \geq 0$.

In the pairing function V_{pp} , the binding glue for electron pairs consists of low-energy collective modes formed by an avalanche of electron-hole pairs. In other words, electrons scatter-off each other through exchange of spin- and charge-density fluctuations. These fluctuations are captured by the particle-hole (p - h) polarizability χ_{ph} . Here, we compute χ_{ph} using the random phase approximation (RPA) where the irreducible p - h vertex Γ_{ph} is replaced by local interactions that have the symmetries of the local interactions described above. The resulting phase diagrams exhibit a rich variety of competing ordered states in either the p - h or the particle-particle (p - p) channels.

The interaction-induced enhancement of spin (charge) fluctuations is quantified by the magnetic (density) Stoner factor $S^{m(d)}$. We enforce $S^{m(d)} < 1$ to prevent the system from falling into a magnetic (charge) ordered state. In spin- and charge-fluctuation mediated superconductivity, χ_{ph} serves as an effective interaction for pairing electrons in the p - p channel. The irreducible pairing vertex Γ_{pp} is expressed in terms of χ_{ph} and Γ_{ph} through Parquet-like equations, but without the self-consistency [65]. The full pairing susceptibility $\chi_{pp}(Q)$ is thus enhanced compared to the bare p - p susceptibility $\chi_{pp}^0(Q)$. In the absence of magnetic fields, an instability cascades into a superconducting phase when $\chi_{pp}(Q = 0)$ diverges, or equivalently when the pairing function $V_{pp} \equiv \Gamma_{pp}(0)\chi_{pp}^0(0)$ has an eigenvalue equal to unity, as seen in Eq. (A3.1). We are interested in the symmetry of the SCOP Δ .

Pseudospin basis. – The KSH conserves spins but not pseudospins [63, 34]. However, it is still block diagonal and V_{pp} can be decomposed into the intra- and inter-pseudospin (intra- ρ and inter- ρ) channels. Inversion symmetry forces all solutions to have e - p or o - p and Pauli principle leads to $\Delta_{K^*l_1l_2}^{ep/op} = \Delta_{K^*l_1l_2}^{+-} \mp \Delta_{K^*l_2l_1}^{-+}$ where $K^* \equiv (-i\omega_m, \mathbf{k})$. In this basis, Eq. (A3.1) can be reduced to

$$\lambda \Delta_K^\alpha = -\frac{1}{2} \sum_{K'} V_{KK'}^\alpha \Delta_{K'}^\alpha \quad (\text{A3.2})$$

for α the e - p (o - p) channel, with the effective vertices $V_{KK'}^\alpha$ given in Ref. [63]. This problem does not introduce new numerical challenges compared with the spin-diagonal case.

The intra- ρ channel however could not be simplified using Pauli principle. Fortunately, we observe that intra- ρ solutions are nearly degenerate to an inter- ρ one, thus the inter- ρ channel

is sufficient to discuss solutions. Moreover, we note that Eq. (A3.2) applies regardless of the method to compute Γ_{ph} as long as it satisfies the pseudospin block diagonal property.

Results. – In principle, the parameters U and J entering the KSH can be calculated, but their effective values are different due to screening. We thus explore this parameter space. Instead of U and J , we quantify the interactions by J/U and S^m . In addition to $J > 0$, the repulsive nature of the KSH constrains $J/U < 1/3$ but we consider $J/U \leq 0.45$ to allow some attractive interactions. S^m quantifies the proximity to a magnetic transition. The closer to $S^m = 1$, the larger the magnetic fluctuations. Because SRO is in proximity to magnetic orderings [66], we study $S^m \geq 0.5$ to tune the system in the vicinity of a magnetic instability. We never reach S^m (S^d) ≥ 1 since it would correspond to a magnetic (charge) instability of the p - h channel.

Fig. A3.2 shows a phase diagram in the S^m vs J/U parameter space of the irrep that characterizes how the leading eigenvector of Eq. (A3.2) transforms. An irrep classifies how symmetries of the normal state are broken upon entering the ordered state. For SCOPs, $\Delta_K^{\mu_1\mu_2}$ transforms like two electrons with four quantum numbers each: the energy-momenta K and $-K$ and the spin-orbital indices $\mu_1 \equiv (\sigma_1, l_1)$ and μ_2 . The normal state transforms spatially like the D_{4h} group. It also has TR symmetry, which is always satisfied within a global phase. Given that even- and odd- ω contributions can mixed when pairing between different orbitals is considered [77], we label the irreps with $+/-$ [78, 63] based on the intra- l components since these are pure in even-/odd- ω .

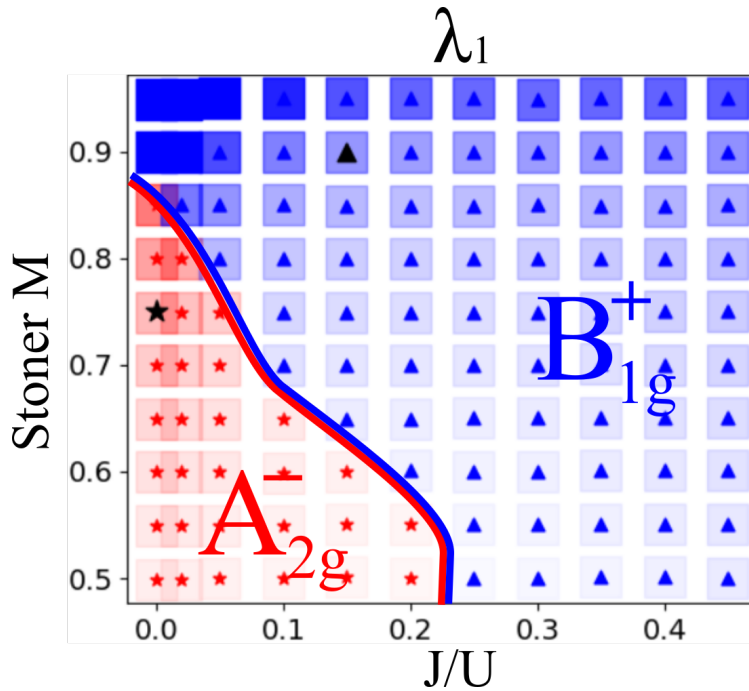


Fig. A3.2. (Color online) Global irrep of Eq. (A3.2)’s leading eigenvectors at $T = 250$ K. A square’s transparency represents the eigenvalue between 0 and 1. Notice a bigger black triangle \blacktriangle (star \star) symbol for $J/U = 0.15$ (0) and $S^m = 0.9$ (0.75), referred to in the text.

Another way to characterize SCOPs is to use the *SPOT* classification [79] or generalizations [80]. The operations of exchanging the spins, momenta, orbitals and frequencies are respectively designated by \hat{S} , \hat{P}^* , \hat{O} and \hat{T}^* . Using those, the Pauli principle for a two-fermion gap function reads $\hat{S}\hat{P}^*\hat{O}\hat{T}^*\Delta = -\Delta$. They are idempotent, thus each operation has eigenvalue ± 1 labelled *S, P, O, T*. Since D_{4h} has inversion symmetry, $\hat{P}^*\Delta = +(-)\Delta$ and corresponding irreps are labelled by *g (u)*, respectively noted ^+P (^-P). Neglecting SOC, we similarly have $\hat{S}\Delta = +(-)\Delta$ for triplet ^+S (singlet ^-S) solutions. However, SOC in multi-orbital systems introduces spin-flip and inter-*l* interactions that mix ^+S and ^-S solutions [51], along with $^\pm O$ and $^\pm T$. Consequently SCOPs no longer are eigenvectors of either \hat{S} , \hat{O} and \hat{T}^* operators.

Tableau A3.1. *SPOT* decompositions of the gap functions in Figs A3.3. Here, $\mathcal{P}^{SPOT}\Delta$ is the ratio of the absolute values of the projected gap function Δ for a specific *SPOT* on the total one.

<i>S</i>	<i>P</i>	<i>O</i>	<i>T</i>	$\mathcal{P}^{SPOT}\Delta^\blacktriangle(B_{1g}^+)$	$\mathcal{P}^{SPOT}\Delta^\blackstar(A_{2g}^-)$
-	+	+	+	95%	<1%
+	+	+	-	10%	81%
+	+	-	+	29%	58%
-	+	-	-	0%	<1%

Only two different irreps appear in the phase diagram Fig. A3.2: a B_{1g}^+ and a A_{2g}^- . For each, we selected a SCOP labelled by \blacktriangle and \blackstar respectively. In Table A3.1, we show their respective projections on *SPOT* eigenvectors. In Fig. A3.3, we display the real and imaginary momentum distribution in the pseudospin-orbital basis at $i\omega_0$ of \blacktriangle in a) and \blackstar in b).

We first discuss the \blacktriangle (B_{1g}^+) SCOP. Details are given in Ref. [63]. All the contributions are e - p ^+P . The intra-*l* pairs form spin-singlet ^-S with even- ω ^+T character. We fix the global phase such that they are purely real. The $l_1 = l_2 = xy$ component is the largest and, as seen in the 11

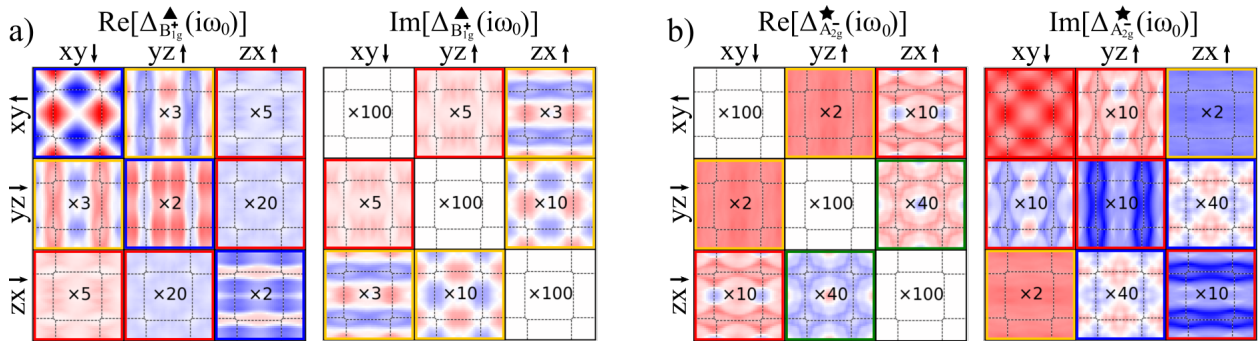


Fig. A3.3. Real and imaginary parts at $i\omega_0$ of the leading gap functions denoted by the a) \blacktriangle (B_{1g}^+) and b) \blackstar (A_{2g}^-) symbols in Fig. A3.2. Each 3×3 matrix is for one pseudospin component. Each square in the matrix is the momentum distribution of a component of the gap function. It is shown in the first Brillouin zone for $k_z = 0$ and $k_z = 2\pi/c$. The color goes from -1 (blue) to 1 (red) and components were rescaled with a coefficient printed at their respective Γ point. The colors around the squares show the *SPOT* character of each component as in Table A3.1.

component in Fig. A3.3 a), it transforms like a B_{1g} $d_{x^2-y^2}$ function in \mathbf{k} -space. It was attributed to the γ band's antiferromagnetic nesting vector [32]. Globally, these pairs transform like B_{1g}^+ with $^-S^+P^+O^+T$ character.

Because one of the paired xy electrons can propagate to the $\{xz, yz\}$ orbitals by flipping a spin yet preserving pseudospin, SOC generates inter- l pairs which now have equal spins, *i.e.* ^+S . These $xy; \{yz, zx\}$ inter- l components are comparable in magnitude to the $xy; xy$ one. They transform globally like B_{1g} . There are two possible $SPOT$ characters that can entangle without affecting TR symmetry: $^+S^+P^-O^+T$ and $^+S^+P^+O^-T$. In Fig. A3.3 a), the real (imaginary) parts of $\Delta_{yz,xy}^{\downarrow\downarrow}$ and $\Delta_{xy,yz}^{\uparrow\uparrow}$ ($\Delta_{zx,xy}^{\downarrow\downarrow}$ and $\Delta_{xy,zx}^{\uparrow\uparrow}$) have $^+S^+P^-O^+T$ character while their complementary imaginary (real) parts have $^+S^+P^+O^-T$ character.

Finally, the other xy electron can also flip its spin and propagate to $\{yz, zx\}$ orbitals. All orbital sectors are connected and the intra- l $\Delta_{yz,yz}^{-\sigma,\sigma}$ and $\Delta_{zx,zx}^{-\sigma,\sigma}$ are the second largest components. They globally transform like the $\Delta_{xy,xy}^{\sigma,-\sigma}$ component as B_{1g}^+ with $^-S^+P^+O^+T$ character.

This B_{1g}^+ state is a prime candidate for accidental degeneracies in SRO, yet the entanglement of $SPOT$ characters was rarely discussed. We see that SOC couples all orbital sectors into a single global irrep with ubiquitous even- and odd- ω correlations [77]. Although arguably responsible for the finite polar Kerr effect [81], they are insufficient to explain the two-component signatures in SRO, which motivates revisiting the polar Kerr experiment under uniaxial pressure.

Moving to the \star (A_{2g}^-) SCOP shown in Fig. A3.3 b), we fix the global phase so the ^-T intra- l components are purely imaginary. They transform like $^+S^+P^+O^-T$. Because they form ^+S spin-triplets for $\sigma_1 = -\sigma_2$, a spin-flip induced by SOC preserves ^+S in inter- l sectors. Those have dominant $^+S^+P^-O^+T$ and subdominant $^+S^+P^+O^-T$ characters.

The interest in this SCOP is two-fold. First, it transforms like A_{2g} , consistent with ultrasound experiments. Second, intra- l odd- ω SCOP are gapless at the Fermi surface and their contribution to the specific heat could be extremely subtle. Consequently, an accidental degeneracy between B_{1g}^+ and A_{2g}^- could explain the discrepancy between specific heat and μ SR under uniaxial strain, motivating further investigations.

Finally, the absence of the $d_{yz} \pm id_{zx}$ (E_g^+) [25, 26], E_g^- [29], s^* -wave (A_{1g}^+) [33, 34, 35] and $g_{xy(x^2-y^2)}$ (A_{2g}^+) [42, 43, 44, 45] solutions as dominant instabilities is explained by the requirement from SOC in 2D that all orbital components participate in pairing and transform like a unique global irrep. Instead, we find that most subleading eigenvectors have odd- ω intra- l components [63].

Summary. – We found that SOC leads to multi-orbital SCOP with multiple $SPOT$ contributions. In proximity to a magnetic instability, we found the B_{1g}^+ state often considered to explain SRO. Further away from the magnetic instability, we found an A_{2g}^- whose intra- l components are odd- ω . Their combination into an accidental degeneracy could explain superconducting SRO since this solution has the potential to explain all experiments, notably the discrepancy

between specific heat and μ SR for uniaxial strain. Their study requires calculations of observables for gap functions that contain odd- ω contributions.

Acknowledgments

Acknowledgments. – We are grateful for discussions with Michel Ferrero, Sékou-Oumar Kaba and David Sénéchal. This work has been supported by the Fonds de Recherche en Nature et Technologie (FRQNT), the Hydro-Québec fellowship, and the Université de Montréal (OG), the Research Chair in the Theory of Quantum Materials, the Canada First Research Excellence Fund, the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) under Grants No. RGPIN-2014-04584, No. RGPIN-2019-05312 (AMST), and No. RGPIN-2016-06666 (MC). Simulations were performed on computers provided by the Canada Foundation for Innovation, the Ministère de l'Éducation, du Loisir et du Sport (MELS) (Québec), Calcul Québec, and Compute Canada. The Flatiron Institute is a division of the Simons Foundation. The authors are members of the Regroupement québécois sur les matériaux de pointe (RQMP).

Références bibliographiques

- [1] D. J. Scalapino, “The case for $d_{x_2-y_2}$ pairing in the cuprate superconductors,” *Physics Reports*, vol. 250, no. 6, pp. 329–365, Jan. 1995. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037015739400086I>
- [2] X. Wu, W. A. Benalcazar, Y. Li, R. Thomale, C.-X. Liu, and J. Hu, “Boundary-Obstructed Topological High- T_c Superconductivity in Iron Pnictides,” *Phys. Rev. X*, vol. 10, p. 041014, Oct 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.10.041014>
- [3] A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks, and Y. Maeno, “Even odder after twenty-three years: the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 2, no. 1, p. 40, Jul. 2017. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-017-0045-4>
- [4] W. Huang, “A review of some new perspectives on the theory of superconducting Sr_2RuO_4 ,” *Chinese Physics B*, vol. 30, no. 10, p. 107403, nov 2021. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac2488>
- [5] S.-O. Kaba and D. Sénéchal, “Group-theoretical classification of superconducting states of strontium ruthenate,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 21, p. 214507, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.214507>
- [6] W. Huang, Y. Zhou, and H. Yao, “Exotic cooper pairing in multiorbital models of Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 134506, Oct 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.134506>
- [7] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, “Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 identified by ^{17}O Knight shift,” *Nature*, vol. 396, no. 6712, pp. 658–660, Dec. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v396/n6712/full/396658a0.html>
- [8] A. P. Mackenzie and Y. Maeno, “The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 2, pp. 657–712, May 2003. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.657>

- [9] A. Pustogow, Y. Luo, A. Chronister, Y.-S. Su, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, N. Kikugawa, S. Raghu, E. D. Bauer, and S. E. Brown, “Constraints on the superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 from oxygen-17 nuclear magnetic resonance,” *Nature*, vol. 574, no. 7776, pp. 72–75, Oct. 2019. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41586-019-1596-2>
- [10] K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo, and Y. Maeno, “Reduction of the ^{17}O Knight Shift in the Superconducting State and the Heat-up Effect by NMR Pulses on Sr_2RuO_4 ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 89, no. 3, p. 034712, Mar. 2020. [Online]. Available: <https://journals.jps.jp/doi/10.7566/JPSJ.89.034712>
- [11] A. Chronister, A. Pustogow, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, C. W. Hicks, A. P. Mackenzie, E. D. Bauer, and S. E. Brown, “Evidence for even parity unconventional superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 25, Jun. 2021. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/118/25/e2025313118>
- [12] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, “Polarized-Neutron Scattering Study of the Cooper-Pair Moment in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 25, pp. 5412–5415, Dec. 2000. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.5412>
- [13] A. N. Petsch, M. Zhu, M. Enderle, Z. Q. Mao, Y. Maeno, I. I. Mazin, and S. M. Hayden, “Reduction of the Spin Susceptibility in the Superconducting State of Sr_2RuO_4 Observed by Polarized Neutron Scattering,” *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 21, p. 217004, Nov. 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.125.217004>
- [14] A. Steppke, L. Zhao, M. E. Barber, T. Scaffidi, F. Jerzembeck, H. Rosner, A. S. Gibbs, Y. Maeno, S. H. Simon, A. P. Mackenzie, and C. W. Hicks, “Strong peak in T_c of Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” *Science*, vol. 355, no. 6321, p. eaaf9398, Jan. 2017. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/355/6321/eaaf9398>
- [15] G. M. Luke, Y. Fudamoto, K. M. Kojima, M. I. Larkin, J. Merrin, B. Nachumi, Y. J. Uemura, Y. Maeno, Z. Q. Mao, Y. Mori, H. Nakamura, and M. Sgrist, “Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Nature*, vol. 394, no. 6693, pp. 558–561, Aug. 1998. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nature/journal/v394/n6693/full/394558a0.html>
- [16] J. Xia, Y. Maeno, P. T. Beyersdorf, M. M. Fejer, and A. Kapitulnik, “High Resolution Polar Kerr Effect Measurements of Sr_2RuO_4 : Evidence for Broken Time-Reversal Symmetry in the Superconducting State,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 16, p. 167002, Oct. 2006. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.167002>
- [17] S. Benhabib, C. Lupien, I. Paul, L. Berges, M. Dion, M. Nardone, A. Zitouni, Z. Q. Mao, Y. Maeno, A. Georges, L. Taillefer, and C. Proust, “Ultrasound evidence for a two-component superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 ,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 194–198, Feb. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-020-1033-3>
- [18] S. Ghosh, A. Shekhter, F. Jerzembeck, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, M. Brando, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, and B. J. Ramshaw, “Thermodynamic evidence for a two-component superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 ,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 2, pp. 199–204, Feb. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-020-1032-4>
- [19] V. Sunko, E. Abarca Morales, I. Marković, M. E. Barber, D. Milosavljević, F. Mazzola, D. A. Sokolov, N. Kikugawa, C. Cacho, P. Dudin, H. Rosner, C. W. Hicks, P. D. C. King, and A. P. Mackenzie, “Direct observation of a uniaxial stress-driven Lifshitz transition in Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Aug. 2019. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-019-0185-9>
- [20] V. Grinenko, S. Ghosh, R. Sarker, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Brückner, M. E. Barber, J. Park, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. S. Bobowski, T. Miyoshi, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, H. Luetkens, C. W. Hicks, and H.-H. Klauss, “Split superconducting and time-reversal symmetry-breaking

- transitions in Sr_2RuO_4 under stress,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 6, pp. 748–754, Jun. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41567-021-01182-7>
- [21] Y.-S. Li, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. S. Gibbs, Y. Maeno, C. W. Hicks, J. Schmalian, M. Nicklas, and A. P. Mackenzie, “High-sensitivity heat-capacity measurements on Sr_2RuO_4 under uniaxial pressure,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 118, no. 10, Mar. 2021. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/118/10/e2020492118>
- [22] C. Kallin and A. J. Berlinsky, “Is Sr_2RuO_4 a chiral p-wave superconductor?” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 16, p. 164210, mar 2009. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/16/164210>
- [23] S. Ghosh, T. G. Kiely, A. Shekhter, F. Jerzembeck, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, A. P. Mackenzie, and B. J. Ramshaw, “Strong Increase in Ultrasound Attenuation Below T_c in Sr_2RuO_4 : Possible Evidence for Domains,” 2021.
- [24] R. Willa, M. Hecker, R. M. Fernandes, and J. Schmalian, “Inhomogeneous time-reversal symmetry breaking in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 024511, Jul 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.024511>
- [25] H. G. Suh, H. Menke, P. M. R. Brydon, C. Timm, A. Ramires, and D. F. Agterberg, “Stabilizing even-parity chiral superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. Research*, vol. 2, p. 032023(R), Jul 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.032023>
- [26] J. Clepkens, A. W. Lindquist, and H.-Y. Kee, “Shadowed triplet pairings in Hund’s metals with spin-orbit coupling,” *Physical Review Research*, vol. 3, no. 1, p. 013001, Jan. 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.013001>
- [27] N. E. Hussey, A. P. Mackenzie, J. R. Cooper, Y. Maeno, S. Nishizaki, and T. Fujita, “Normal-state magnetoresistance of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5505–5511, Mar. 1998. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5505>
- [28] M. W. Haverkort, I. S. Elfimov, L. H. Tjeng, G. A. Sawatzky, and A. Damascelli, “Strong Spin-Orbit Coupling Effects on the Fermi Surface of Sr_2RuO_4 and Sr_2RhO_4 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 026406, Jul 2008. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.026406>
- [29] S. Käser, H. U. R. Strand, N. Wentzell, A. Georges, O. Parcollet, and P. Hansmann, “Inter-orbital singlet pairing in Sr_2RuO_4 : a Hund’s superconductor,” 2021.
- [30] E. Hassinger, P. Bourgeois-Hope, H. Taniguchi, S. René de Cotret, G. Grissonnanche, M. S. Anwar, Y. Maeno, N. Doiron-Leyraud, and L. Taillefer, “Vertical Line Nodes in the Superconducting Gap Structure of Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review X*, vol. 7, no. 1, p. 011032, Mar. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.7.011032>
- [31] R. Sharma, S. D. Edkins, Z. Wang, A. Kostin, C. Sow, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, J. C. S. Davis, and V. Madhavan, “Momentum-resolved superconducting energy gaps of Sr_2RuO_4 from quasiparticle interference imaging,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 10, pp. 5222–5227, Mar. 2020. [Online]. Available: <https://www.pnas.org/content/117/10/5222>
- [32] O. Gingras, R. Nourafkan, A.-M. S. Tremblay, and M. Côté, “Superconducting Symmetries of Sr_2RuO_4 from First-Principles Electronic Structure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 123, p. 217005, Nov 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.217005>
- [33] S. Raghu, S. B. Chung, and S. Lederer, “Theory of ‘hidden’ quasi-1D superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 449, no. 1, p. 012031, 2013. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1742-6596/449/i=1/a=012031>

- [34] A. T. Rømer, D. D. Scherer, I. M. Eremin, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, “Knight Shift and Leading Superconducting Instability from Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 123, no. 24, p. 247001, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.123.247001>
- [35] A. T. Rømer and B. M. Andersen, “Fluctuation-driven superconductivity in Sr_2RuO_4 from weak repulsive interactions,” *Modern Physics Letters B*, vol. 34, no. 19n20, p. 2040052, Jul. 2020. [Online]. Available: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984920400527>
- [36] T. Scaffidi, J. C. Romers, and S. H. Simon, “Pairing symmetry and dominant band in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 220510(R), Jun 2014. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.220510>
- [37] W. Huang and H. Yao, “Possible Three-Dimensional Nematic Odd-Parity Superconductivity in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, p. 157002, Oct 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.157002>
- [38] H. S. Røising, T. Scaffidi, F. Flicker, G. F. Lange, and S. H. Simon, “Superconducting order of Sr_2RuO_4 from a three-dimensional microscopic model,” *Phys. Rev. Research*, vol. 1, p. 033108, Nov 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.1.033108>
- [39] T. Scaffidi, “Degeneracy between even- and odd-parity superconductivity in the quasi-1d hubbard model and implications for Sr_2RuO_4 ,” 2020.
- [40] W. Huang and Z. Wang, “Possibility of mixed helical p-wave pairings in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. Research*, vol. 3, p. L042002, Oct 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.L042002>
- [41] Y. Sidis, M. Braden, P. Bourges, B. Hennion, S. NishiZaki, Y. Maeno, and Y. Mori, “Evidence for Incommensurate Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, pp. 3320–3323, Oct 1999. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.83.3320>
- [42] S. A. Kivelson, A. C. Yuan, B. Ramshaw, and R. Thomale, “A proposal for reconciling diverse experiments on the superconducting state in Sr_2RuO_4 ,” *npj Quantum Materials*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, Jun. 2020. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41535-020-0245-1>
- [43] A. C. Yuan, E. Berg, and S. A. Kivelson, “Strain-induced time reversal breaking and half quantum vortices near a putative superconducting tetracritical point in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 054518, Aug 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.054518>
- [44] J. Clepkens, A. W. Lindquist, X. Liu, and H.-Y. Kee, “Higher angular momentum pairings in interorbital shadowed-triplet superconductors: Application to Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 104512, Sep 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.104512>
- [45] G. Wagner, H. S. Røising, F. Flicker, and S. H. Simon, “Microscopic Ginzburg-Landau theory and singlet ordering in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 134506, Oct 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.134506>
- [46] Y. Sheng, Y. Li, and Y. feng Yang, “Superconducting Pairing Mechanism of Sr_2RuO_4 ,” 2021.
- [47] A. T. Rømer, P. J. Hirschfeld, and B. M. Andersen, “Superconducting state of Sr_2RuO_4 in the presence of longer-range coulomb interactions,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 064507, Aug 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.064507>
- [48] S. Bhattacharyya, A. Kreisel, X. Kong, T. Berlijn, A. T. Rømer, B. M. Andersen, and P. J. Hirschfeld, “Superconducting gap symmetry from Bogoliubov quasiparticle interference analysis on Sr_2RuO_4 ,” 2021.
- [49] V. Grinenko, D. Das, R. Gupta, B. Zinkl, N. Kikugawa, Y. Maeno, C. W. Hicks, H.-H. Klauss, M. Sigrist, and R. Khasanov, “Unsplit superconducting and time reversal symmetry breaking transitions in Sr_2RuO_4 under hydrostatic pressure and disorder,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 3920, Jun. 2021. [Online]. Available: <https://www.nature.com/articles/s41467-021-24176-8>

- [50] B. Zinkl and M. Sigrist, “Impurity-induced double transitions for accidentally degenerate unconventional pairing states,” *Physical Review Research*, vol. 3, no. 1, p. L012004, Jan. 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.L012004>
- [51] C. N. Veenstra, Z.-H. Zhu, M. Raichle, B. M. Ludbrook, A. Nicolaou, B. Slomski, G. Landolt, S. Kittaka, Y. Maeno, J. H. Dil, I. S. Elfimov, M. W. Haverkort, and A. Damascelli, “Spin-Orbital Entanglement and the Breakdown of Singlets and Triplets in Sr_2RuO_4 Revealed by Spin- and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 127002, Mar 2014. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.112.127002>
- [52] A. Tamai, M. Zingl, E. Rozbicki, E. Cappelli, S. Riccò, A. de la Torre, S. McKeown Walker, F. Y. Bruno, P. D. C. King, W. Meevasana, M. Shi, M. Radović, N. C. Plumb, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. Berthod, H. U. R. Strand, M. Kim, A. Georges, and F. Baumberger, “High-resolution photoemission on Sr_2RuO_4 reveals correlation-enhanced effective spin-orbit coupling and dominantly local self-energies,” *Phys. Rev. X*, vol. 9, p. 021048, Jun 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.9.021048>
- [53] M. T. Béal-Monod, C. Bourbonnais, and V. J. Emery, “Possible superconductivity in nearly antiferromagnetic itinerant fermion systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 7716–7720, Dec 1986. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.7716>
- [54] D. J. Scalapino, E. Loh, and J. E. Hirsch, “*d*-wave pairing near a spin-density-wave instability,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 8190–8192, Dec 1986. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.8190>
- [55] D. J. Scalapino, “A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, no. 4, pp. 1383–1417, Oct. 2012. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.84.1383>
- [56] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 24, pp. 17 953–17 979, Dec. 1994. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>
- [57] B. Amadon, F. Lechermann, A. Georges, F. Jollet, T. O. Wehling, and A. I. Lichtenstein, “Plane-wave based electronic structure calculations for correlated materials using dynamical mean-field theory and projected local orbitals,” *Physical Review B*, vol. 77, no. 20, p. 205112, May 2008. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.205112>
- [58] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignac, J.-B. Charraud, W. Chen, M. Côté, S. Cottenier, J. Denier, G. Geneste, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, X. He, N. Helbig, N. Holzwarth, Y. Jia, F. Jollet, W. Lafargue-Dit-Hauret, K. Lejaeghere, M. A. L. Marques, A. Martin, C. Martins, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, K. Persson, G. Petretto, V. Planes, Y. Pouillon, S. Prokhorenko, F. Ricci, G.-M. Rignanese, A. H. Romero, M. M. Schmitt, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, G. Zérah, and J. W. Zwanziger, “The Abinit project: Impact, environment and recent developments,” *Computer Physics Communications*, vol. 248, p. 107042, Mar. 2020. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465519303741>
- [59] A. H. Romero, D. C. Allan, B. Amadon, G. Antonius, T. Applencourt, L. Baguet, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, F. Bruneval, G. Brunin, D. Caliste, M. Côté, J. Denier, C. Dreyer, P. Ghosez, M. Giantomassi, Y. Gillet, O. Gingras, D. R. Hamann, G. Hautier, F. Jollet, G. Jomard, A. Martin, H. P. C. Miranda, F. Naccarato, G. Petretto, N. A. Pike, V. Planes, S. Prokhorenko, T. Rangel, F. Ricci, G.-M. Rignanese, M. Royo, M. Stengel, M. Torrent, M. J. van Setten, B. Van Troeye, M. J. Verstraete, J. Wiktor, J. W. Zwanziger, and X. Gonze, “ABINIT: Overview and focus on selected capabilities,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 12, p. 124102, Mar. 2020. [Online]. Available: <https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.5144261>

- [60] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [61] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [62] M. Richter, J. Graspentner, T. Schäfer, N. Wentzell, and M. Aichhorn, “Comparing the effective enhancement of local and nonlocal spin-orbit couplings on honeycomb lattices due to strong electronic correlations,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 195107, Nov 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.195107>
- [63] O. Gingras, N. Allaglo, R. Nourafkan, M. Côté, and A.-M. S. Tremblay, “Coexistence of even- and odd-frequency superconductivity in correlated multi-orbital systems with spin-orbit coupling,” 2022, Companion paper. [Online]. Available: <https://arxiv.org/abs/2201.08918>
- [64] G. Esirgen and N. E. Bickers, “Fluctuation exchange analysis of superconductivity in the standard three-band CuO_2 model,” *Physical Review B*, vol. 57, no. 9, pp. 5376–5393, Mar. 1998. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.5376>
- [65] N. E. Bickers, “Self-Consistent Many-Body Theory for Condensed Matter Systems,” in *Theoretical Methods for Strongly Correlated Electrons*, ser. CRM Series in Mathematical Physics, D. Sénéchal, A.-M. Tremblay, and C. Bourbonnais, Eds. Springer, 2004, pp. 237–296. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/0-387-21717-7_6
- [66] J. P. Carlo, T. Goko, I. M. Gat-Malureanu, P. L. Russo, A. T. Savici, A. A. Aczel, G. J. MacDougall, J. A. Rodriguez, T. J. Williams, G. M. Luke, C. R. Wiebe, Y. Yoshida, S. Nakatsuji, Y. Maeno, T. Taniguchi, and Y. J. Uemura, “New magnetic phase diagram of $(\text{Sr,Ca})_2\text{RuO}_4$,” *Nature Materials*, vol. 11, no. 4, pp. 323–328, Apr. 2012. [Online]. Available: <http://www.nature.com/nmat/journal/v11/n4/full/nmat3236.html>
- [67] K. Iida, M. Kofu, N. Katayama, J. Lee, R. Kajimoto, Y. Inamura, M. Nakamura, M. Arai, Y. Yoshida, M. Fujita, K. Yamada, and S.-H. Lee, “Inelastic neutron scattering study of the magnetic fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 060402(R), Aug 2011. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.060402>
- [68] P. Steffens, Y. Sidis, J. Kulda, Z. Q. Mao, Y. Maeno, I. I. Mazin, and M. Braden, “Spin Fluctuations in Sr_2RuO_4 from Polarized Neutron Scattering: Implications for Superconductivity,” *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 4, p. 047004, Feb. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.047004>
- [69] K. Jenni, S. Kunkemöller, P. Steffens, Y. Sidis, R. Bewley, Z. Q. Mao, Y. Maeno, and M. Braden, “Neutron scattering studies on spin fluctuations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 10, p. 104511, Mar. 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.104511>
- [70] J. Mravlje, M. Aichhorn, T. Miyake, K. Haule, G. Kotliar, and A. Georges, “Coherence-Incoherence Crossover and the Mass-Renormalization Puzzles in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 106, no. 9, p. 096401, Mar. 2011. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.096401>
- [71] E. J. Rozbicki, J. F. Annett, J.-R. Souquet, and A. P. Mackenzie, “Spin-orbit coupling and k-dependent Zeeman splitting in strontium ruthenate,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 9, p. 094201, feb 2011. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/9/094201>
- [72] G. Zhang, E. Gorelov, E. Sarvestani, and E. Pavarini, “Fermi Surface of Sr_2RuO_4 : Spin-Orbit and Anisotropic Coulomb Interaction Effects,” *Physical Review Letters*, vol. 116, no. 10, p. 106402, Mar. 2016. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.106402>

- [73] M. Kim, J. Mravlje, M. Ferrero, O. Parcollet, and A. Georges, “Spin-Orbit Coupling and Electronic Correlations in Sr_2RuO_4 ,” *Physical Review Letters*, vol. 120, no. 12, p. 126401, Mar. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.126401>
- [74] H. U. R. Strand, M. Zingl, N. Wentzell, O. Parcollet, and A. Georges, “Magnetic response of Sr_2RuO_4 : quasi-local spin fluctuations due to Hund’s coupling,” *Phys. Rev. B*, vol. 100, p. 125120, Sep 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.125120>
- [75] F. B. Kugler, M. Zingl, H. U. R. Strand, S.-S. B. Lee, J. von Delft, and A. Georges, “Strongly Correlated Materials from a Numerical Renormalization Group Perspective: How the Fermi-Liquid State of Sr_2RuO_4 Emerges,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 016401, Jan 2020. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.016401>
- [76] A. Georges, L. d. Medici, and J. Mravlje, “Strong Correlations from Hund’s Coupling,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 4, no. 1, pp. 137–178, Apr. 2013. [Online]. Available: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125045>
- [77] A. M. Black-Schaffer and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconducting pairing in multiband superconductors,” *Physical Review B*, vol. 88, no. 10, p. 104514, Sep. 2013. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.104514>
- [78] R. M. Geilhufe and A. V. Balatsky, “Symmetry analysis of odd- and even-frequency superconducting gap symmetries for time-reversal symmetric interactions,” *Physical Review B*, vol. 97, no. 2, p. 024507, Jan. 2018. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.024507>
- [79] J. Linder and A. V. Balatsky, “Odd-frequency superconductivity,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 91, no. 4, p. 045005, Dec. 2019. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.91.045005>
- [80] P. Dutta, F. Parhizgar, and A. M. Black-Schaffer, “Superconductivity in spin-3/2 systems: Symmetry classification, odd-frequency pairs, and Bogoliubov fermi surfaces,” *Phys. Rev. Research*, vol. 3, p. 033255, Sep 2021. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.3.033255>
- [81] L. Komendová and A. M. Black-Schaffer, “Odd-Frequency Superconductivity in Sr_2RuO_4 Measured by Kerr Rotation,” *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 8, p. 087001, Aug. 2017. [Online]. Available: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.119.087001>

Chapitre 4

Conclusion

Dans cette thèse, nous étudions un phénomène physique émergent d'atomes et d'électrons en interactions: la supraconductivité. Bien que les éléments pris individuellement soient bien compris par la conception moderne de la physique du modèle standard, un ensemble d'éléments non-interagissants n'est pas uniquement la somme de ses éléments. Ce sont les interactions qui donnent naissance à l'émergence.

Ce concept revient souvent en physique, parce que les états stables d'un système peuvent être considérés comme des combinaisons d'éléments qui n'interagissent pas avec les autres et lorsqu'on exprime un problème dans une base d'éléments relativement peu interagissants, les interactions peuvent être traitées comme de simples perturbations. Quand un problème compliqué peut être approximé par des éléments relativement stables et indépendants auxquels on ajoute de petites corrections, la tâche de le résoudre se simplifie grandement. Appliquer cette logique à différentes échelles permet de remonter les différents niveaux d'organisation de l'univers. Cette idée est à la base de la modélisation par simulation numérique et permet de vérifier quels éléments sont importants dans l'émergence d'un phénomène.

La supraconductivité émerge d'un état solide formé de noyaux atomiques et d'électrons en interaction. Les noyaux atomiques étant beaucoup plus lourds, on peut négliger les interactions atomes-atomes ou les traiter comme des perturbations. Lorsque les électrons n'interagissent pas entre eux, on inclut l'interaction électron-atomes dans la définition d'un quasi-électron. Lorsqu'ils interagissent ensemble faiblement, on peut utiliser la *théorie de la fonctionnelle de la densité* (DFT), une méthode totalement fructueuse, reconnue et populaire pour simuler les propriétés des matériaux. Dans cette dernière, on utilise l'idée qu'un problème d'électrons interagissants est analogue à un problème effectif de fermions auxiliaires non-interagissants pour simplifier la résolution du problème initial.

La DFT simule bien une panoplie de matériaux et permet de bien les catégoriser parmi les métaux, semi-conducteurs ou isolants. Cependant, dans les matériaux ayant des fortes interactions entre les électrons, les fonctionnelles d'échange-corrélation connues pour la DFT peinent

à expliquer et reproduire les phénomènes émergents les plus spectaculaires. On les appelle des *matériaux quantiques* car ces propriétés résultent d'interférences constructives entre des superpositions d'états électroniques. Effectivement, ces phases ne s'expliquent pas en termes de quasi-électrons indépendants, car les concepts stables qui décrivent un tel système doivent faire intervenir un niveau supérieur d'organisation. Afin d'incorporer ces fortes interactions à la DFT, on peut l'unir à la *théorie du champ moyen dynamique*. Cette dernière utilise la localité de l'interaction entre les électrons afin de séparer un atome de tous les autres, et de résoudre dynamiquement cet atome seul par rapport au reste du réseau. Ainsi, on conserve une vision à un corps, mais on ne tente même pas d'exprimer le problème dans une base d'états à une particule: les électrons sont explicitement dynamiques ou, autrement dit, il faut superposer plusieurs états d'électrons indépendants pour les décrire.

Si on cherche les concepts utiles dans ces systèmes, plutôt que des quasi-électrons, il faut penser le problème en termes d'objets composites impliquant plusieurs corps. En étudiant les propagateurs à deux corps, on arrive déjà mieux à comprendre certaines des phases ordonnées des matériaux quantiques. Les interactions à deux corps se manifestent dans le vertex, et en modélisant les *corrections du vertex*, on prétend simuler la supraconductivité dans le *ruthénate de strontium* (SRO).

Celui-ci est un des matériaux dont la supraconductivité émerge des interactions électroniques ayant les échantillons les plus purs. Ainsi, il a été excessivement bien étudié et théorisé. Or bien que son état normal soit presque complètement compris, les propositions pour la symétrie de son état supraconducteur sont plus dispersées que jamais et ne concordent tout de même pas avec toutes les expériences. Dans cette thèse, nous réalisons des simulations par principes premiers en utilisant la DFT avec le couplage spin-orbite, ou la DFT+DMFT. Nous complétons les structures électroniques résultantes en ajoutant l'effet des fortes corrélations au niveau du vertex en conservant les dépendances en impulsions, en spins, en orbitales et en fréquences, un niveau de généralité rarement égalé. Pour ce faire, nous avons dû développer et généraliser des formalismes existants. Nos calculs de la supraconductivité non-conventionnelle du SRO suggèrent une nouvelle symétrie ayant un fort potentiel pour expliquer toutes les expériences. Elle repose cependant sur une conception quelque peu inhabituelle: la *supraconductivité impaire en fréquences*. Nos contributions démontrent comment ces idées modernes se manifestent dans un matériau comme le SRO, en plus d'expliquer comment les appliquer à une large gamme d'autres matériaux.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons d'abord discuter des perspectives dans le domaine de la supraconductivité, puis présenter de quelle manière l'étude des systèmes à plusieurs corps transcende la physique des matériaux puisqu'elle peut être formulée à des niveaux plus évolués d'organisation.

4.1. Perspectives en supraconductivité

La supraconductivité a déjà beaucoup d'applications sur le marché [1]. On la retrouve notamment dans les accélérateurs de particules du CERN [2], des réacteurs à fusion nucléaire [3] ou dans certains ordinateurs quantiques [4]. On voit bien cependant que ce sont là des applications extrêmement nichées et, mis-à-part lors d'un examen médical d'imagerie par résonance magnétique (IRM), il y a peu de chances qu'une personne hors du domaine de la recherche en physique rencontre un supraconducteur à l'action dans sa vie de tous les jours. Il y a plusieurs raisons pour cela, que ce soit les trop faibles températures critiques supraconductrices, les pressions géocentriques nécessaires, la fragilité des matériaux, leur coût monétaire et environnemental ou bien le problème du joint de grain. Pour plusieurs de ces raisons, les applications des supraconducteurs encore à ce jour utilisent typiquement des matériaux conventionnels, la classe la plus âgée et la plus simple de supraconducteurs.

Prédictions de matériaux et ingénierie. — En étudiant les supraconducteurs comme le ruthénate de strontium, on cherche à comprendre si bien l'émergence de son état ordonné qu'on arrive également à prédire les propriétés supraconductrices de n'importe quel matériau, avant même sa synthèse. Effectivement, la synthèse de matériaux est un processus excessivement difficile et long qu'il faut optimiser pour chaque matériau qu'on désire étudier. Ainsi, l'idée est de pouvoir utiliser une simulation numérique prédisant des propriétés convoitées afin de guider les protocoles de synthèse, plutôt que d'avancer à tâtons.

Une réalisation récemment rendue possible grâce à des avancées majeures en techniques de dépositions de films est l'ingénierie d'hétérostructures artificielles [6, 7]. Illustrée à la figure 4.1 a), cette technique permet d'empiler des couches d'épaisseur monoatomique pour

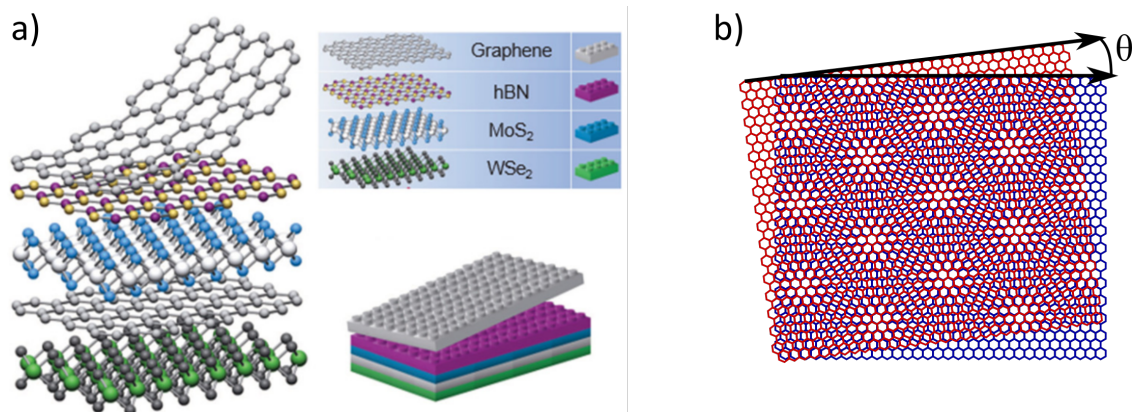


Fig. 4.1. Ingénierie d'hétérostructure. a) En prenant différentes couches de matériaux bidimensionnels, on peut concevoir des matériaux idéaux. Image prise de la référence [5] sous la licence CC BY 4.0. b) Exemple de bi-couches d'un matériau bidimensionnel hexagonal tournées d'un angle θ .

faire émerger de nouvelles propriétés initialement absentes. En choisissant les différentes couches, on peut alors concevoir des matériaux idéaux pour certaines applications.

Une autre approche laissant présager des avenues intéressantes est la superposition de monocouche de matériaux avec un angle entre les deux, illustré à la figure 4.1 b). Effectivement, depuis la découverte de supraconductivité dans le bi-graphène avec un angle magique d'environ 1.1° entre les deux couches [8], on réalise qu'il y a d'innombrables nouvelles possibilités d'ingénierie qu'on aimerait pouvoir prédire. Similairement, la découverte d'une supraconductivité topologique de type d chirale dans les bi-couches de cuprates torsadées indique la possibilité qu'on puisse éventuellement concevoir des qubits topologiques pour l'informatique quantique [9].

Finalement, avoir une connaissance éclairée des conditions menant à l'émergence des phases spéciales des matériaux quantiques ouvre la porte à la possibilité de les modifier en changeant la composition chimique. À la figure 4.2, on illustre l'abondance relative des éléments dans le système solaire, avec la couleur caractéristique du type d'éléments dans le tableau périodique incrusté. Cette abondance est excessivement importante, car elle représente également le coût monétaire et environnemental associé à l'exploitation de ces éléments, dans le but d'en faire des applications. Ainsi, prenons par exemple le SRO. Le ruthénium étant particulièrement précieux et rare, à moins qu'on ne fasse de l'extraction minière d'astéroïdes [12], les applications l'utilisant risquent à jamais d'être réservées à des applications bien spécialisées. En revanche, les matériaux à base de cuivre ou de fer ont un bien meilleur potentiel économique. En ce qui a trait aux éléments agissant comme des réservoirs de charges par exemple

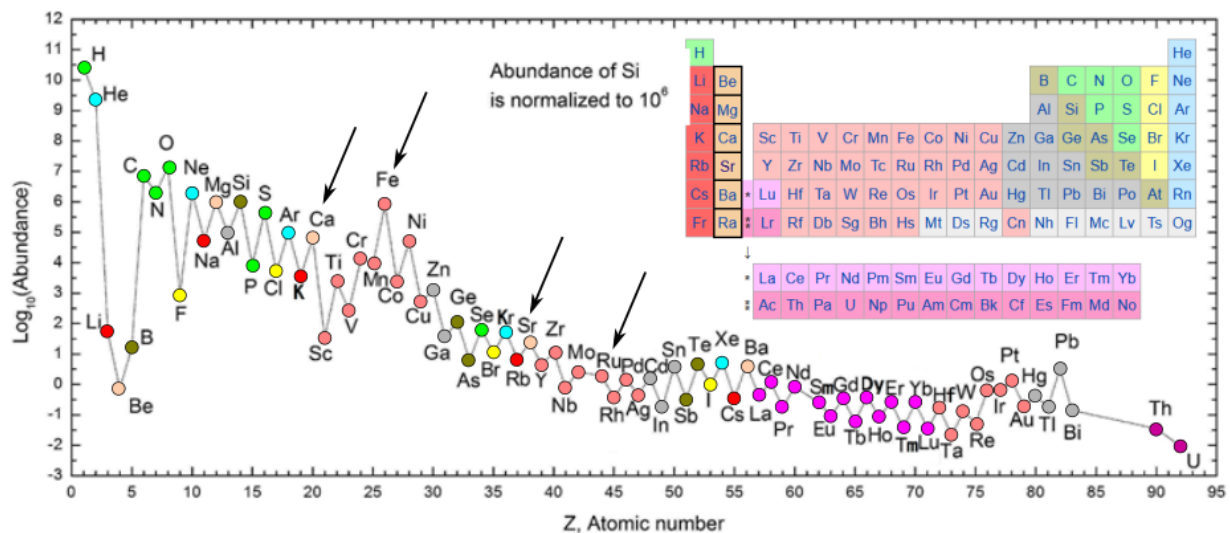


Fig. 4.2. Abondance relative des éléments dans le système solaire. Leur couleur respective est associée à leur classification dans le tableau périodique, incrusté dans la figure. Image modifiée à partir des références [10, 11] sous la licence CC BY-SA 3.0. Nous avons mis l'une en incrustée de l'autre et nous avons colorié les points pour les assigner aux types d'atomes.

le strontium ou le lanthane, ceux-ci restent rares et précieux. Concevoir des matériaux préservant les propriétés convoitées, mais dans lesquels ils sont remplacés au moins partiellement par du calcium, du magnésium ou quoi que ce soit de plus accessible, est une tâche extrêmement importante afin de favoriser la démocratisation de ces technologies.

Métaux d'hydrogène sous pression. — Lorsqu'on comprend bien l'émergence d'un phénomène dans un matériau, on est alors en mesure d'avoir des intuitions sur d'autres matériaux avec des propriétés similaires. On peut ensuite développer des théories quantitatives qui nous donnent des estimés précis avant même d'avoir réellement fait la synthèse d'un matériau potentiel. Un exemple retentissant d'une telle réalisation est la supraconductivité à haute pression dans les métaux d'hydrogène. Tel qu'expliqué à la section 3.2, la supraconductivité conventionnelle émerge depuis les métaux grâce aux interactions entre les électrons et les vibrations du réseau, les phonons. Or plus les atomes du réseau sont légers, plus les phonons sont importants. Ainsi, en 1968, Neil Ashcroft a prédit que si on arrivait à produire un métal d'hydrogène, on pourrait trouver des températures critiques beaucoup plus élevées que le maximum de 40 Kelvins estimé pour les matériaux conventionnels [14]. Le problème est qu'à basse température, deux hydrogènes se stabilisent simplement en formant une liaison covalente résultant en une molécule de H₂, un isolant. Cependant, à des pressions de plusieurs millions de fois celle de

Periodic table of binary hydride superconductors

H																	He				
LiH ₆ 82	BeH ₂ 44															BH 21	C	N	O	F	Ne
Na	MgH ₄ 30															AlH ₅ 140	SiH _x ~20	PH ₂ 90	SH ₃ 200	Cl	Ar
KH ₁₀ 140	CaH ₆ 235	ScH ₉ 233	TiH ₁₄ 54	VH ₈ 72	CrH ₃ 81	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	GaH ₃ 123	GeH ₄ 220	AsH ₄ 90	SeH ₃ 120	BrH ₂ 12	Kr				
Rb	SrH ₁₀ 259	YH ₁₀ 240	ZrH ₁₄ 88	NbH ₄ 47	Mo	TcH ₂ 11	RuH ₃ 1.3	RhH 2.5	PdH 5	Ag	Cd	InH ₃ 41	SnH ₁₄ 90	SbH ₄ 95	TeH ₄ 100	IH ₂ 30	XeH 29				
Cs	BaH ₆ 38		HfH ₂ 76	TaH ₆ 136	WH ₅ 60	Re	OsH 2	IrH 7	PtH 25	AuH 21	Hg	Tl	PbH ₈ 107	BiH ₅ 110	PoH ₄ 50	At	Rn				
FrH ₇ 63	RaH ₁₂ 116		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og				
Lanthanides	LaH ₁₀ 250	CeH ₈ 117	PrH ₈ 31	NdH ₈ 6	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	HoH ₄ 37	ErH ₁₅ 30	TmH ₈ 21	Yb	LuH ₁₂ 7						
Actinides	AcH ₁₀ 250	ThH ₁₀ 170	PaH ₉ 62	UH ₈ 35	NpH ₇ 10	Pu	AmH ₈ 0.3	CmH ₈ 0.9	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						

T_c (K) Experimentally confirmed
T_c (K) Theoretically predicted

Fig. 4.3. Tableau périodique de la supraconductivité dans les matériaux binaires à base d'hydrogène. En rouge, les matériaux confirmés expérimentalement avec leur température critique maximale. En turquoise, les prédictions théoriques. Image obtenue de la référence [13] sous la licence CC BY 4.0.

l'atmosphère terrestre, comme au centre de la Terre, les liens changent et laissent place à un métal.

Dans les dernières années, les technologies de cellules à enclumes de diamant ont permis d'atteindre ces pressions de l'ordre de celles au centre de la Terre, mais en laboratoire [15]. Ainsi, après près de 50 ans, les prédictions de Ashcroft ont pu être confirmées. Même que dans l'année dernière en 2020, cette méthode a mené à l'observation d'une phase supraconductrice à température ambiante (288 Kelvins ou 15° Celsius) dans un système d'hydrure de soufre carboné [16].

Dans ces métaux d'hydrogène sous haute pression, on prend un atome porteur d'électrons et on lui fournit le plus d'hydrogènes possibles afin d'amplifier les phonons. Ainsi, pour arriver à ces impressionnantes températures critiques, les scientifiques se sont concentrés sur les hydrures binaires, c'est-à-dire des matériaux formés d'hydrogènes et d'un autre atome. Du point de vue expérimental, on essaie de synthétiser la version ayant le plus d'hydrogènes, et du point de vue théorique, on fait des prédictions précises de la valeur de la température critique attendue. La figure 4.3 récapitule bien où les connaissances collectives se situent présentement.

Systèmes hors-équilibre. — Comme probablement constaté au travers de cette thèse, il y a plusieurs moyens de faire varier les états émergents d'un matériau. En dopant un matériau corrélé, c'est-à-dire en modifiant les atomes qui agissent comme réservoirs de charges pour ajuster la quantité d'électrons du système, on trouve de riches diagrammes de phases comme ceux des cuprates à la figure 1.5. En changeant la pression, on peut trouver de la supraconductivité à température ambiante dans les hydrures, ou bien on peut révéler des propriétés cachées dans le SRO comme discuté à la section 3.4. Dans ces cas, le système est perturbé et trouve un nouvel équilibre, un nouvel état fondamental.

Il existe une autre manière de modifier un matériau: le faire interagir avec quelque chose provenant de l'extérieur du système. On dit alors que le système est *entraîné*, ou bien *hors-équilibre*. Comme il y a une infinité de modulations externes possibles, cette approche est hautement versatile et flexible. Toutefois, les systèmes hors-équilibre sont excessivement difficiles à simuler et comprendre, dû à leur immense quantité de degrés de liberté.

Parmi les observations expérimentales qui ont été réalisées dans ce domaine, certains ont annoncé avoir observé de la supraconductivité induite par la lumière [17, 18, 19]. En prenant des matériaux possédant une phase supraconductrice à basse température puis en les excitant avec de la lumière à très basse fréquence tel qu'illustré à la figure 4.4, ils arrivent à reproduire des propriétés de la phase supraconductrice, mais à de bien plus hautes températures. L'explication donnée est que les ondes dans le régime des térahertz ont les énergies des phonons du système. En illuminant le matériau, certains phonons s'activent et peuvent amplifier la production de paires de Cooper supraconductrices, ou bien réduire l'effet des autres phases ordonnées en compétition avec la supraconductivité. Peut-être un jour aurons-nous des matériaux supraconducteurs à haute température constamment bombardés de faisceaux de lumière?

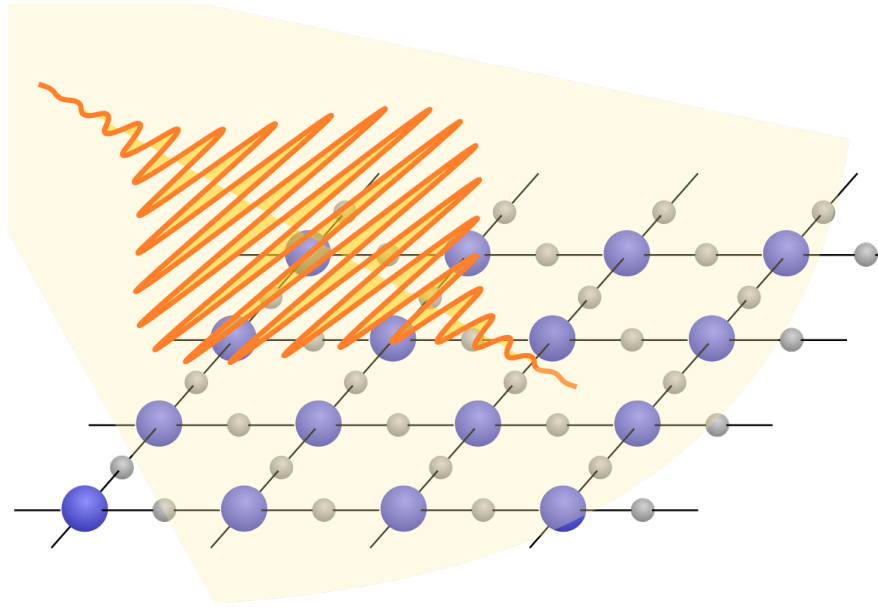


Fig. 4.4. Illustration d'un matériau excité par la lumière. Cette manière de modifier un matériau permet de générer des phases similaires à la supraconductivité, mais à de bien plus hautes températures.

Afin d'étudier les propriétés hors-équilibre des matériaux, on peut utiliser des méthodes expérimentales dites *résolues en temps*. Dans celles-ci, on génère des excitations par impulsion, puis on fait une mesure après un temps Δt . En balayant les Δt , on peut reconstruire la variation temporelle de la quantité mesurée et retrouver sa structure dynamique. Par exemple, la microscopie de rayons-x résolue en temps permet d'imager la dynamique structurelle de la relaxation d'un état excité par la lumière vers son état fondamental [20]. De même, la spectroscopie de photo-émission résolue en angle et en temps permet de voir la dynamique de relaxation des électrons [21, 22, 23]. Théoriquement, ces systèmes sont un défi immense, mais il existe plusieurs manières de l'approcher. Pour les matériaux corrélés, la théorie du champ moyen dynamique discutée à la section 2.2.5 peut être formulée dans un contexte hors-équilibre [24].

Température ambiante. — En ce moment, les applications de la supraconductivité l'utilisent à peu près toutes à des températures cryogéniques nécessitant de l'hélium liquide à environ quatre Kelvins. Ainsi, on parle souvent de la supraconductivité au-delà de la température dite ambiante de 273 Kelvins comme d'un Graal qui permettrait finalement la révolution technologique supraconductrice. On a vu que c'était maintenant possible sous des conditions de pressions extrêmement hautes, mais cette nouvelle contrainte ne fait que déplacer le problème. En réalité, l'objectif de la température ambiante n'est pas nécessaire à la révolution. Il est vrai que l'hélium liquide est excessivement dispendieux et ne refroidit pas beaucoup, ainsi il en faut beaucoup et les instruments l'utilisant sont très gros. Plutôt que de viser vers la température ambiante, une alternative bien plus réaliste et suffisamment abordable est le refroidissement à l'azote liquide, qui a une température à pression ambiante de 77 Kelvins. En plus d'être environ

30 fois moins cher par litre que l'hélium [25], il en faut beaucoup moins lors d'un refroidissement.

Or il existe déjà plusieurs états supraconducteurs démontrant des températures critiques supérieures à celle de l'azote liquide. Où est donc notre révolution technologique? D'abord, pour ce qui a trait à l'informatique quantique, on ne veut pas vraiment aller à de hautes températures, car plus celles-ci sont élevées, plus on a de population d'états excités et de décohérence, ce qui détruit rapidement les qubits et les propriétés quantiques de l'information. Également, les longueurs de cohérence de ces matériaux sont trop petites pour les utiliser efficacement dans des jonctions de Josephson. Pour toutes les autres applications cependant, la supraconductivité à haute température est préférable.

Pour l'instant, seuls les cuprates ont manifesté des phases supraconductrices volumiques qui ont dépassé 77 Kelvins. Le problème avec ceux-ci est que leur état solide est une céramique très rigide et peu flexible. On ne peut pas vraiment leur appliquer de pression et ils sont excessivement fragiles, ce qui fait qu'ils peuvent difficilement être utilisés dans les applications technologiques. De plus, à cause de la faible longueur de cohérence des paires de Cooper et du paramètre d'ordre anisotrope de ces matériaux, le problème du joint de grain semble incontournable [26]. Ce problème apparaît lorsqu'on fait traverser un courant dans un supraconducteur. À une interface où il y a eu une brisure ou un glissement dans le cristal, les paires de Cooper se brisent très facilement et la supraconductivité devient hautement fragile. Ainsi, le courant maximal qu'on peut faire traverser dans un supraconducteur est radicalement limité par cet effet, ce qui fait qu'on ne peut pas vraiment tirer profit de ses propriétés supraconductrices. Conséquemment, il faudrait soit se débarrasser du problème du joint grain, soit concevoir des cristaux de cuprates immenses, soit trouver des matériaux avec les propriétés électroniques des cuprates, mais avec des propriétés structurelles différentes.

Supraconducteurs à base de fer. — En 2008, une nouvelle classe de supraconducteurs non-conventionnels a été découverte, celle-là utilisant le fer comme atome corrélé [27]. Depuis, de nombreux matériaux volumique de cette classe ont été rapportés mais ont tous des températures critiques sous celle de l'azote liquide [28]. Tout de même, comme le fer est très abordable et commun, ces matériaux ont un grand potentiel économique et environnemental. Malheureusement, ces matériaux sont également durs mécaniquement et fragiles [29], mais au moins ils ont un problème de joint de grain moins important à cause de leur paramètre d'ordre plus isotrope [30]. De plus, il a été démontré qu'une monocouche de FeSe sur du SrTiO₃ aurait une température plus élevée que 100 Kelvins [31]. Ce genre d'ingénierie pourrait mener à de nouvelles applications utilisant l'azote liquide.

Impacts de la simulation de matériaux. — Ainsi, il reste beaucoup de problèmes à régler avant d'obtenir notre convoitée révolution technologique supraconductrice. Avec toutes les nouvelles avenues découvertes des dernières années, ce domaine de la physique continue

d'être très dynamique et nous approchons peu-à-peu d'une excellente compréhension du phénomène. Même en accomplissant ce but ambitieux, nous ne sommes cependant pas assurés qu'il nous permettra de trouver de meilleurs matériaux que ceux qui sont déjà utilisés dans les applications. Bien sûr, l'avancement des connaissances collectives a une valeur intrinsèque inestimable qui justifie en partie la recherche sur le sujet. Toutefois, il y a certainement un aspect anthropocentrique, voire égocentrique à cette quête, car l'humanité s'entête à comprendre tous les phénomènes de la nature, qu'ils soient utiles ou non. Dans le cas de la supraconductivité, ses applications ont déjà démontré leur utilité, et pour la suite, avec tous les progrès aussi bien théoriques qu'expérimentaux en conception, synthèse et ingénierie, il y a de quoi être optimiste qu'il est possible de réduire leurs coûts économiques et environnementaux, de les intégrer plus communément et de démocratiser leurs utilisations.

4.2. Transcendance des effets à plusieurs corps

Depuis que le Big Bang a introduit une grande quantité d'excitations dans l'univers, celles-ci se relaxent progressivement dans des configurations de plus en plus probables, selon les principes de la thermodynamique. Nous faisons partie d'une grande soupe d'énergie qui tranquillement se refroidit. À travers tout cet espace-temps, des structures se forment afin de préserver leur stabilité, avant de continuer à refroidir. Mathématiquement, on dirait que des ensembles locaux adoptent des configurations qui sont des minima de l'énergie libre durant leur descente vers le minimum global. Lorsqu'une telle configuration *quasi-stable* existe, sa représentation est bien définie, du moins à l'intérieur d'une *longueur de cohérence* spatiale et d'un *temps de vie* temporel.

Dans cette thèse, on a utilisé cette idée au niveau des matériaux. On a débuté avec des quasi-particules bien définies et non-interagissantes, puis on a considéré les *interactions à plusieurs corps* pour parler des configurations à plus grande échelle. Dans un métal, les noyaux et les quasi-électrons de conduction sont les éléments compréhensibles et stables. Dans un supraconducteur, les quasi-électrons de conduction forment des paires et condensent en un seul état quantique macroscopique. Les électrons n'ont plus vraiment de sens à l'extérieur des paires, ou même à l'extérieur de l'état cohérent complet dans un sens. Dans cette section, on extrapole les concepts de quasi-particules et d'effets à une autre échelle d'organisation: l'humain. Évidemment, la présente discussion se veut une métaphore et est explorée comme un exercice philosophique.

Un humain moyen moderne est un concept stable à l'échelle de la Terre, avec une demi-vie d'environ 40 ans. Certains aiment penser l'humain comme un objet isolé, mais comme une particule dans un matériau, ce dernier a plus de sens lorsqu'il est habillé par ses interactions et son environnement. Un humain isolé dans l'espace est une chose, mais en fait, son environnement a un impact si grand que les propriétés de l'humain sont modulées dans le concept de

quasi-humain. Comme le quasi-électron, le quasi-humain incluant à fois l'humain et ses interactions avec son environnement sont une meilleure représentation de la réalité que l'humain lui-même.

Du point de vue physique, on peut aisément concevoir l'interconnexion de l'humain à son environnement: pour rester stable, l'humain doit perpétuellement échanger de la matière et de l'énergie avec son environnement car ses cellules, des éléments d'un niveau d'organisation moins élevé le composant, ont un temps de vie bien inférieur et sont constamment remplacées. À l'image du bateau de Thésée [32], un humain typique aura échangé l'entièreté des atomes qui le composent plusieurs fois au cours d'une vie. C'est qu'en réalité, il n'est pas défini comme l'ensemble de ses constituants, mais plutôt comme un état émergent.

Du point de vue de la conscience, le principe de minimisation de l'énergie libre de Friston [33, 34] attribue l'émergence de la conscience à une tentative de classifier l'information qu'un humain obtient à partir de ses sens, ses capteurs le connectant au reste. L'humain, afin de réguler son homéostasie, d'optimiser son énergie, de contrôler ses paramètres externes ou simplement de minimiser les risques pour sa santé, aurait développé la capacité de conceptualiser un modèle de sa réalité externe pour assurer une prise de décision améliorant sa survie. Pour construire ce modèle de la réalité, l'humain fait constamment des prédictions sur sa réalité et les vérifie avec ses interprétations sensorielles. Il réadapte constamment son modèle interne afin de minimiser la surprise et ainsi être en mesure de comprendre sa réalité. Cette théorie se base sur le cerveau comme une machine à inférence. La conscience est en quelque sorte la propriété émergente du modèle de la réalité d'un humain et celui-ci est entièrement façonné par la perception du cerveau à travers ses interactions et ses sens.

À l'image d'un algorithme d'apprentissage machine, le cerveau use de répétitions, pratiques et expérimentations afin d'ajuster les paramètres de son modèle de la réalité. Ce faisant, il produit des représentations qui sont stables dans son expérimentation. Un concept n'a de sens que lorsqu'il a été continûment vérifié comme ayant les bonnes propriétés. Sinon, il est associé à de l'incertitude et de la surprise potentielle.

Pour résumer, l'humain est un concept qui a du sens pris seul, mais qui est une moins bonne représentation de la réalité que le quasi-humain dans lequel les interactions avec l'environnement sont explicitement intégrées. En d'autres mots, bien que la perspective de l'individu soit forte et importante, elle est une approximation car en réalité, nous sommes bien plus que les atomes qui nous composent. Notre personnalité est construite par nos relations avec les autres et nous sommes le produit d'une collectivité toute entière. D'une certaine manière, l'individu humain est un moins bon concept que le quasi-humain, indissociable de ceux qui ont participé à le façonner. Il existe même une échelle d'organisation dans laquelle nous formons, à l'union, une entité plus stable que nous-mêmes. Ce point de vue s'intègre complètement dans une vision du déterminisme philosophique et sa conclusion est qu'il n'y a pas vraiment d'humains auto-conçus (de l'anglais *self-made man* [35]). Nous sommes plutôt un produit naturel de notre

environnement, de la société qui nous hébergent et s'occupent de nos besoins, des institutions qui nous éduquent et nous protègent, de la culture qui offre une ouverture sur l'entité composite collective, et bien sûr de nos relations humaines directes, c'est-à-dire les êtres proches et importants qui amplifient la qualité du temps passé à être. Nous sommes partiellement les uns et les autres à traverser les épreuves de la vie. De cette réalisation, je vous encourage à consulter la section Remerciements qui rend hommage aux responsables principaux de cette thèse.

Références bibliographiques

- [1] “La supraconductivité dans tous ses états,” [Online; accessed 25-August-2021]. [Online]. Available: <http://www.supraconductivite.fr/fr/index.php>
- [2] Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire, “Pulling together: Superconducting electromagnets,” 2021, [Online; accessed 25-August-2021]. [Online]. Available: <https://home.cern/science/engineering/pulling-together-superconducting-electromagnets>
- [3] Neil Mitchell, “Superconductivity in fusion,” 2020, [Online; accessed 25-August-2021]. [Online]. Available: <http://www.iter.org/newsline/169/651>
- [4] Wikipedia contributors, “Superconducting quantum computing — Wikipedia, The Free Encyclopedia,” 2021, [Online; accessed 25-August-2021]. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Superconducting_quantum_computing&oldid=1030135955
- [5] J. Y. Lee, J.-H. Shin, G.-H. Lee, and C.-H. Lee, “Two-Dimensional Semiconductor Optoelectronics Based on van der Waals Heterostructures,” *Nanomaterials*, vol. 6, no. 1111, p. 193, Nov 2016.
- [6] D. D. Castro and G. Balestrino, “Superconductivity in interacting interfaces of cuprate-based heterostructures,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 31, no. 7, p. 073001, Jun 2018.
- [7] F. Zhang, W. Zheng, Y. Lu, L. Pabbi, K. Fujisawa, A. L. Elías, A. R. Binion, T. Granzier-Nakajima, T. Zhang, Y. Lei, and et al., “Superconductivity enhancement in phase-engineered molybdenum carbide/disulfide vertical heterostructures,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 117, no. 33, p. 19685–19693, Aug 2020.
- [8] M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. F. Young, and C. R. Dean, “Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene,” *Science*, vol. 363, no. 6431, p. 1059–1064, Mar 2019.
- [9] O. Can, T. Tummuru, R. P. Day, I. Elfimov, A. Damascelli, and M. Franz, “High-temperature topological superconductivity in twisted double-layer copper oxides,” *Nature Physics*, vol. 17, no. 4, p. 519–524, Apr 2021.
- [10] Wikipédia, “Métal alcalino-terreux — wikipédia, l'encyclopédie libre,” 2020, [En ligne; Page disponible le 11-mai-2020]. [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=M%C3%A9tal_alcalino-terreux&oldid=170752023
- [11] Wikimedia Commons, “File:solarsystemabundances.png — wikimedia commons, the free media repository,” 2020, [Online; accessed 12-August-2021]. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:SolarSystemAbundances.png&oldid=505589765>
- [12] Andrew Glester.
- [13] J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Profeta, R. Arita, and M. Eremets, “A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure: Methods and materials,” vol. 856, pp. 1–78. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157320300363>
- [14] N. W. Ashcroft, “Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?” *Physical Review Letters*, vol. 21, no. 26, p. 1748–1749, Dec 1968.

- [15] Wikipedia contributors, “Diamond anvil cell — Wikipedia, The Free Encyclopedia,” 2021, [Online; accessed 27-August-2021]. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Diamond_anvil_cell&oldid=1036759190
- [16] “Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride,” vol. 586, p. 373–377, Oct 2020.
- [17] D. Fausti, R. I. Tobey, N. Dean, S. Kaiser, A. Dienst, M. C. Hoffmann, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi, and A. Cavalleri, “Light-Induced Superconductivity in a Stripe-Ordered Cuprate,” *Science*, vol. 331, no. 6014, pp. 189–191, Jan. 2011. [Online]. Available: <http://science.sciencemag.org/content/331/6014/189>
- [18] M. Mitrano, A. Cantaluppi, D. Nicoletti, S. Kaiser, A. Perucchi, S. Lupi, P. Di Pietro, D. Pontiroli, M. Riccò, S. R. Clark, and et al., “Possible light-induced superconductivity in K_3C_{60} at high temperature,” *Nature*, vol. 530, no. 7591, p. 461–464, Feb 2016.
- [19] A. Cavalleri, “Photo-induced superconductivity,” *Contemporary Physics*, vol. 59, no. 1, p. 31–46, Jan 2018.
- [20] H. Wen, M. J. Cherukara, and M. V. Holt, “Time-Resolved X-Ray Microscopy for Materials Science,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 49, no. 1, p. 389–415, 2019.
- [21] A. F. Kemper, M. A. Sentef, B. Moritz, T. P. Devereaux, and J. K. Freericks, “Review of the Theoretical Description of Time-Resolved Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy in Electron-Phonon Mediated Superconductors,” *Annalen der Physik*, vol. 529, no. 9, p. 1600235, 2017.
- [22] M. X. Na, A. K. Mills, F. Boschini, M. Michiardi, B. Nosarzewski, R. P. Day, E. Razzoli, A. Sheyerman, M. Schneider, G. Levy, and et al., “Direct determination of mode-projected electron-phonon coupling in the time domain,” *Science*, vol. 366, no. 6470, p. 1231–1236, Dec 2019.
- [23] M. Zonno, F. Boschini, and A. Damascelli, “Time-resolved ARPES on cuprates: Tracking the low-energy electrodynamics in the time domain,” *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 251, p. 147091, Aug 2021.
- [24] M. Eckstein, *Non-equilibrium Dynamical Mean-Field Theory*. Springer International Publishing, 2020, p. 397–416. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-319-44677-6_1
- [25] The Grainger College of Engineering, Physics — University of Illinois Urbana-Champaign, “Liquid Helium Facility,” 2020, [Online; accessed 25-August-2021]. [Online]. Available: <https://home.cern/science/engineering/pulling-together-superconducting-electromagnets>
- [26] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, “Grain boundaries in high- T_c superconductors,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 74, no. 2, p. 485–549, May 2002.
- [27] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, “Iron-Based Layered Superconductor $LaO_{1-x}F_xFeAs$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_C = 26$ K,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 11, p. 3296–3297, Mar 2008.
- [28] Wikipedia contributors, “Iron-based superconductor — Wikipedia, the free encyclopedia,” 2021, [Online; accessed 26-August-2021]. [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Iron-based_superconductor&oldid=1021876223
- [29] Y. Ma, “Progress in wire fabrication of iron-based superconductors,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 25, no. 11, p. 113001, Sep 2012.
- [30] K. Iida, J. Hänisch, and A. Yamamoto, “Grain boundary characteristics of Fe-based superconductors,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 33, no. 4, p. 043001, Mar 2020.
- [31] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, “Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped $SrTiO_3$,” *Nature Materials*, vol. 14, no. 3, p. nmat4153, Nov 2014.
- [32] Wikipédia, “Bateau de Thésée — Wikipédia, l’encyclopédie libre,” 2021, [En ligne; Page disponible le 21-août-2021]. [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Bateau_de_Th%C3%A9s%C3%A9e&oldid=185691327

- [33] K. Friston, “The free-energy principle: a unified brain theory?” *Nature Reviews Neuroscience*, vol. 11, no. 2, p. 127–138, Feb 2010.
- [34] O. Gingras and F.-A. Goudreault, *RQMP Séminaires d'Étudiants- June 22, 2020 - Olivier Gingras and Félix Antoine Goudreault*, 2020. [Online]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=RjPMLuuTRao>
- [35] Wikipédia, “Self-made man — Wikipédia, l’encyclopédie libre,” 2021, [En ligne; Page disponible le 6-avril-2021]. [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Self-made_man&oldid=181639157