

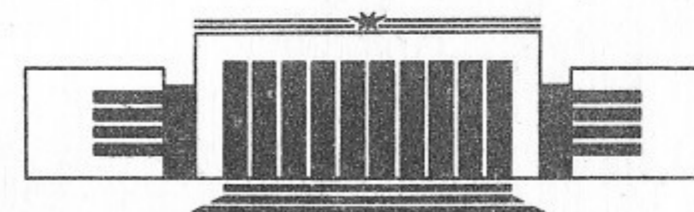


32  
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

О.П. Сушков, В.В. Фламбаум

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ  
СВЕРХПРОВОДНИКОВ.  
НЕЛЕГИРОВАННАЯ  $\text{CuO}_2$ -ПЛОСКОСТЬ

ПРЕПРИНТ 89-49



НОВОСИБИРСК

К вопросу об электронной  
структуре высокотемпературных  
сверхпроводников.  
Нелегированная  $\text{CuO}_2$ -плоскость

О.П. Сушков, В.В. Фламбаум

Институт ядерной физики  
630090, Новосибирск 90, СССР

АННОТАЦИЯ

Вычислена величина экранированного кулоновского отталкивания  $3d$ -электронов меди и  $2p$ -электронов кислорода. С учетом кристаллического поля и корреляционных эффектов найден спектр электронных состояний в нелегированных образцах. Показано, что корреляционные эффекты существенно увеличивают расщепление кислородных  $2p$ -орбиталей. По-видимому, с этим связано наличие в фотоионизационных спектрах второго кислородного пика, расположенного на 4—5 эВ глубже основного. Структура электронного состояния легированного образца существенно зависит от наличия этого расщепления.

Результаты расчета таковы. Расщепление кислородных  $2p$ -орбиталей в эВ ( $x$ -ось  $\text{Cu O}$ )

$p_x$	$p_y$	$p_z$
-4.5	0.2	-0.2

Расщепление медных  $3d$ -орбиталей

$x^2 - y^2$	$xy$	$z^2$	$yz, xz$
1.8	0.7	0	0

Энергия возбуждений  $\text{Cu}(d^9 + d^9 \rightarrow d^8 + d^{10})$ :  
 $U_{dd} = 6$  эВ,  $\text{Cu}(d^9) \text{O}(p^6) \rightarrow d^{10} p^5$ :  $U = 5$  эВ, взаимодействие  $J\bar{s}_1\bar{s}_2(\text{Cu}-\text{Cu})$ :  $J = 0.07$  эВ.

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос об электронной структуре высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) остается в настоящее время открытым. Согласно зонным расчетам, в приближении самосогласованного поля (см., например, [1]) в этих веществах должна существовать примерно наполовину заполненная зона, так что они должны проявлять металлические свойства. С другой стороны, простые оценки кулоновского взаимодействия электронов показывают, что приближение самосогласованного поля здесь неприменимо, и что эти соединения близки к моттовским диэлектрикам [2]. В эксперименте же оказывается, что свойства этих веществ сильно зависят от степени легирования. Например,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  при  $x=0$  диэлектрик, а при  $x \geq 0.05$  металл (см., например, схематическую фазовую диаграмму, приведенную в [3]).

Для выяснения вопроса об электронной структуре ВТСП полезно разобраться в структуре более простого, нелегированного соединения:  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  и т. д. Экспериментальные данные, упомянутые выше, по-видимому, однозначно указывают на то, что они являются моттовскими диэлектриками. С другой стороны, известно, что в легированном состоянии наиболее важную роль в проводимости играют плоскости  $\text{CuO}_2$ . Поэтому мы сосредоточимся на рассмотрении состояний электронов кислорода и меди из этих плоскостей.

## 2. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И КУЛОНОВСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Из счета валентностей следует, что кислород находится в состоянии  $O^{2-}$ , медь — в состоянии  $Cu^{2+}$  (это подтверждается прямым экспериментом, см., например, [4]). Радиальные волновые функции внешних электронов  $3d$  ( $Cu^{2+}$ ) и  $2p$  ( $O^{2-}$ ), вычисленные методом Хартри—Фока, приведены на рис. 1. Как известно, свободный ион  $O^{2-}$  нестабилен. Однако его волновая функция имеет

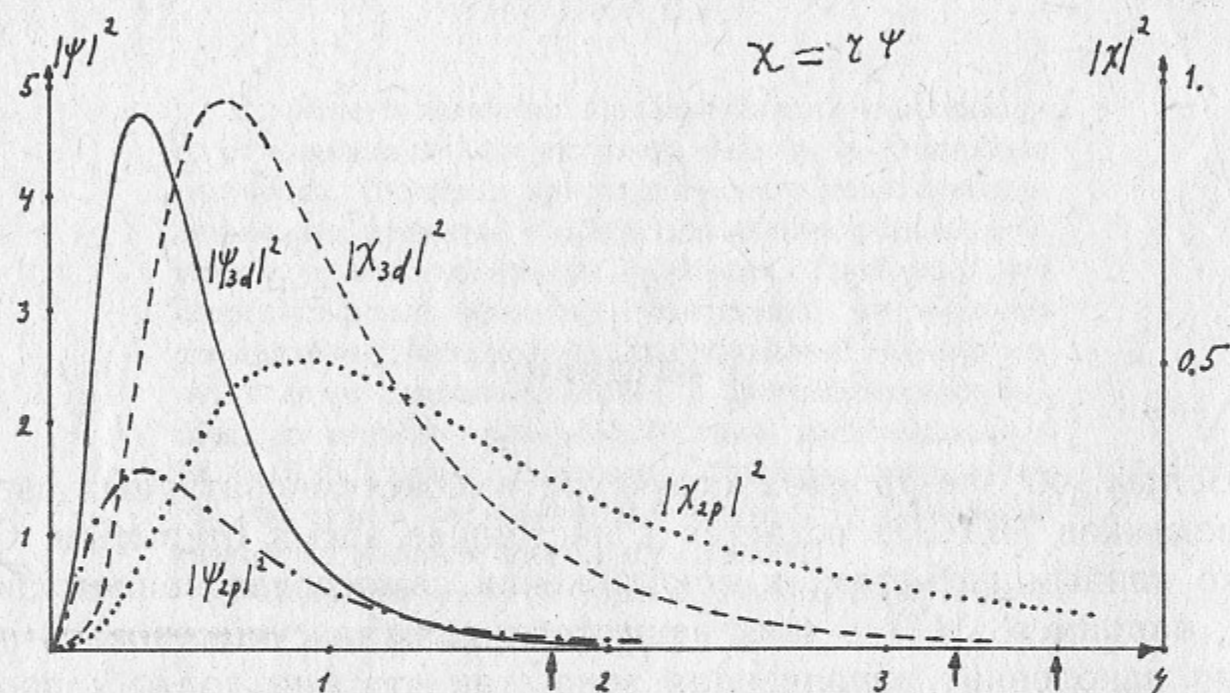


Рис. 1. Графики квадратов радиальных волновых функций  $3d$ -состояния меди  $Cu^{2+}$  и  $2p$ -состояния кислорода  $O^{2-}$ . Расстояние в единицах боровского радиуса. Стрелками на нижней шкале показаны границы, в которых сосредоточено 90% нормировки  $3d$ - и  $2p$ -состояний ( $1.8a_B$  и  $3.25a_B$ , соответственно), а также расстояние между  $Cu$  и  $O$  в плоскости ( $3.6a_B$ ).

смысл как для виртуального уровня. При введении небольшого стабилизирующего потенциала этот уровень превращается в нормальное связанное состояние, причем вид волновой функции при  $r \ll 3a_B$  ( $a_B$  — боровский радиус) практически не зависит от способа стабилизации. Конкретно, мы вводили дополнительный потенциал, соответствующий учету нулевой гармоники поля ближайших к данному  $O^{2-}$  ионов меди, кислорода и лантана. Аналогичный дополнительный потенциал для меди практически не влияет на ее волновые функции. Как видно из рис. 1, не только  $3d$ -состояние меди, но и  $2p$ -состояние кислорода хорошо локализовано по сравнению с минимальным межатомным расстоянием  $CuO$  —  $3.6a_B$ . Таким образом, мы имеем случай сильной связи.

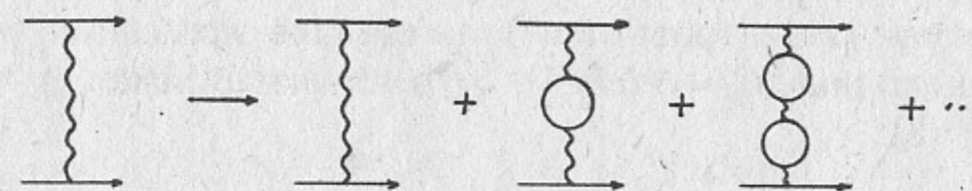


Рис. 2. Поляризационная перенормировка атомного кулоновского интеграла.

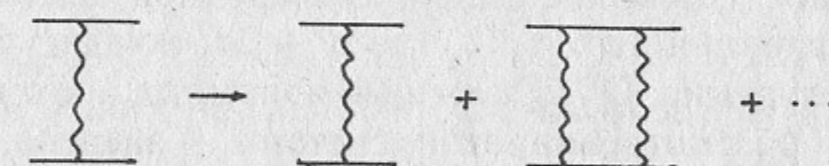


Рис. 3. Корреляционная перенормировка атомного кулоновского интеграла.

Для проведения расчетов нам понадобятся кулоновские интегралы нулевой мультипольности.

$$Q = e^2 \int |\psi(r_1)|^2 |\psi(r_2)|^2 \frac{1}{r_{>}} d^3r_1 d^3r_2, \quad (1)$$

$$r_{>} = \max(r_1, r_2).$$

Прямое вычисление с помощью полученных волновых функций дает

$$Cu^{2+}, 3d: Q_d = 26 \text{ эВ}; \quad O^{2-}, 2p: Q_p = 15 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Многочастичные эффекты в атомах существенно экранируют кулоновское взаимодействие. Учет экранировки (суммирование диаграмм, изображенных на рис. 2, 3), проведенный нами так же, как в работе [5], дает следующие значения эффективных кулоновских интегралов:

$$Cu^{2+}: Q_d \rightarrow 17 \text{ эВ}; \quad O^{2-}: Q_p \rightarrow 8 \text{ эВ}. \quad (3)$$

Заметим, что в эту перенормировку основной вклад дают виртуальные возбуждения атомных электронов в состояния непрерывного спектра с энергией 10—50 эВ. Влияние кристаллической структуры на такие состояния мало, и атомный расчет имеет смысл.

Значение эффективного кулоновского интеграла  $Q_d$  может быть

найден из экспериментальных спектров ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Искомый интеграл равен разности потенциалов ионизации этих ионов. Отсюда находим  $Q_d = 16.5$  эВ, что очень близко к расчетному значению (3).

### 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ НЕЛЕГИРОВАННОЙ $\text{CuO}_2$ -ПЛОСКОСТИ

Итак, основное состояние медно-кислородной плоскости соответствует конфигурации  $(d^9)(p^6)$ , где  $d^9$  —  $3d^9$ -конфигурация  $\text{Cu}^{2+}$  и  $p^6$  —  $2p^6$ -конфигурация  $\text{O}^{2-}$ . Важный параметр, который обычно фигурирует при рассмотрении этой системы, — энергия, необходимая для перескока электрона с кислорода на соседнюю медь:

$$U = E(d^{10}p^5) - E(d^9p^6). \quad (4)$$

Мы пока пренебрегаем расщеплением внутри конфигураций  $d^9p^6$  и  $d^{10}p^5$ . Для вычисления  $U$  необходимо знать не только внутриатомные интегралы, но и разность величин кристаллических полей на ионах  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$ . Расчет этих полей сложен и, по-видимому, ненадежен, поскольку здесь работают не только кулоновские поля ионов, но и поляризационные эффекты. К счастью, мы можем избежать этого расчета, воспользовавшись экспериментальными данными по фотоионизации ВТСП [6], которые говорят о том, что энергии отрыва  $3d$ -электрона от  $\text{Cu}^{2+}$  и  $2p$ -электрона от  $\text{O}^{2-}$  равны, т. е.

$$E(d^8p^6) = E(d^9p^5). \quad (5)$$

Отсюда нетрудно убедиться, что энергия (4) перескока электрона с кислорода на соседнюю медь равна

$$U = Q_d - Q_{12} + \delta P. \quad (6)$$

Здесь  $Q_{12} = \frac{e^2}{R_{ab}} \approx 7.5$  эВ — энергия взаимодействия электронов, локализованных на меди и кислороде ( $R_{ab} \approx 3.6a_B$  — расстояние между медью и кислородом в плоскости  $\text{CuO}_2$ );  $\delta P$  — изменение энергии, связанное с изменением поляризации атомов, окружающих данную  $\text{Cu}-\text{O}$ -пару (другими словами, это экранировка взаимодействия между электронами из-за поляризации соседних ато-

мов, описываемая слагаемым  $-\alpha \vec{E}_1 \vec{E}_2$ ,  $\alpha$  — поляризуемость атома,  $\vec{E}_1, \vec{E}_2$  — поля взаимодействующих электронов). Расчет с учетом ближайших соседей дает значение, численно близкое к

$$\delta P \approx -\frac{3e^2}{R_{ab}^4} \alpha(\text{O}^{2-}) \approx -4.5 \text{ эВ}, \quad (7)$$

где  $\alpha(\text{O}^{2-}) \approx 9a_B^3$  — поляризуемость иона  $\text{O}^{2-}$  (ср. с поляризуемостью свободного атома кислорода  $5.4a_B^3$  [7]). Соответственно, энергия возбуждения  $d^9p^6 \rightarrow d^{10}p^5$  (см. (4) — (6)) равна

$$U \approx 5 \text{ эВ}. \quad (8)$$

Для возбуждения типа  $d^9d^9 \rightarrow d^{10}d^8$ , которое фигурирует в модели Хаббарда,

$$U_{dd} \approx Q_d - \frac{1}{2} Q_{12} + \delta P' \approx 6 \text{ эВ}, \quad (9)$$

$$\delta P' \approx -\frac{5e^2}{R_{ab}^4} \alpha(\text{O}^{2-}) \approx -7 \text{ эВ}.$$

Значение  $U_{dd}$  разумно согласуется с обычно цитируемым (см., напр., [4]).

### 4. РАСЩЕПЛЕНИЕ $2p$ -ОРБИТАЛЕЙ КИСЛОРОДА

Рассмотрим теперь расщепление орбиталей внутри конфигураций. В кристаллах  $3d$ -орбитали меди и  $2p$ -орбитали кислорода расщепляются на декартовы компоненты

$$3d \left\{ \begin{array}{l} |x^2 - y^2\rangle \sim \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{22} + Y_{2-2}) \\ |xy\rangle \sim \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{22} - Y_{2-2}) \\ |z^2\rangle \sim Y_{20} \\ |xz\rangle \sim \frac{-1}{\sqrt{2}} (Y_{21} - Y_{2-1}) \\ |yz\rangle \sim \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{21} + Y_{2-1}) \end{array} \right. \quad (10)$$

$$2p \begin{cases} |x\rangle \sim \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) \\ |y\rangle \sim \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) \\ |z\rangle \sim Y_{10} \end{cases}$$

Оси  $x, y$  лежат в плоскости  $\text{CuO}_2$ .

Рассмотрим сначала расщепление  $2p$ -орбиталей кислорода. Имеются две основные причины расщепления — кристаллическое поле соседних ионов и виртуальные перескоки электрона на соседние атомы меди. Начнем с более простого эффекта — кристаллического поля. Пусть обсуждаемый ион кислорода расположен на отрезке оси  $x$  между двумя ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Понятно, что орбиталь  $|p_x\rangle$  имеет энергию ниже, чем  $|p_{y,z}\rangle$  за счет более сильного притяжения к положительным ионам. Нетрудно убедиться, что на кислороде квадрупольная гармоника кристаллического поля соседних ионов меди имеет вид

$$V_2(\vec{n}) = -\frac{2e^2}{R_{ab}^3} \langle 2p|r^2|2p\rangle \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \left\{ -Y_{20}(\vec{n}) + \sqrt{\frac{3}{2}}(Y_{22}(\vec{n}) + Y_{2-2}(\vec{n})) \right\}. \quad (11)$$

Вычисление с помощью хартри—фоковских  $2p$ -волновых функций дает  $\langle 2p|r^2|2p\rangle = 3.2a_B^2$ . Учет квадрупольных гармоник от более далеко расположенных ионов  $\text{La}^{3+}$  (или  $\text{Y}$ ,  $\text{Ba}$  в системе 1—2—3) и  $\text{O}^{2-}$  уменьшает  $V_2$  в 2.5 раза. Вычисление матричных элементов  $V_2$  с учетом этого обстоятельства приводит к следующему расщеплению:

$$\Delta\varepsilon_2 = \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_x = 1.8 \text{ эВ}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{\perp} \equiv \varepsilon_y = \varepsilon_z.$$

За счет асимметрии в расположении дальних ионов  $\text{O}^{2-}$  возникает также небольшое расщепление между  $|y\rangle$  и  $|z\rangle$ :  $\varepsilon_y - \varepsilon_z \approx 0.4 \text{ эВ}$ .

Рассмотрим теперь вклад в расщепление орбиталей от виртуальных перескоков электрона на соседние атомы меди или, другими словами, от гибридизации орбиталей. Наиболее сильно с  $2p$ -орбиталями кислорода гибридизируются  $3d$ -,  $4s$ -,  $4p$ -состояния меди, поскольку они близки по энергии. Для расчета нам необходимо знать недиагональные матричные элементы гамильтониана  $t_{ik} = \langle i|H|k\rangle$  (матричные элементы перескока с меди на кислород,  $i$  — орбиталь меди,  $k$  — орбиталь кислорода). Учет прямых перекры-

тий  $\langle i|k\rangle$ , как известно, сводится к некоторой перенормировке  $t_{ik}$ , и поэтому мы их отдельно рассматривать не будем. Для определения  $t_{ik}$  мы использовали четыре источника информации. Во-первых, это зонные расчеты ВТСП, где обычно приводится эффективное значение матричного элемента  $t_{x^2-y^2,x}$  (см., например, [1]). Во-вторых, для экстраполяции мы использовали значения матричных элементов  $t$  для монооксидов переходных металлов от  $\text{TiO}$  до  $\text{NiO}$ , вычисленные в статье [8]. В третьих, для контроля матричных элементов в монооксидах мы воспроизвели экспериментально известное расщепление между  $t_{2g}$ - и  $e_g$ -уровнями ( $\Delta E \approx 1.2 \text{ эВ}$ ) (см., например, [9]). И, наконец, в четвертых, мы использовали данные по молекуле  $\text{CuO}$  [10]. В этой молекуле известно расщепление между  $2p$ -орбиталями с  $\Lambda=0$  ( $\Sigma$ -орбиталь) и  $\Lambda=1$  ( $\Pi$ -орбиталь):  $\Delta E \approx 2.1 \text{ эВ}$ . Кроме того, можно использовать значение спин-орбитального расщепления для  $\Pi$ -состояния:  $\Delta E \approx 0.035 \text{ эВ}$ . Дело в том, что величина спин-орбитального расщепления в основном состоянии  $\text{Cu}(d^{10})\text{O}(p^5)$  очень чувствительна к примеси состояния  $d^9p^6$ , где спин-орбитальная константа на порядок больше. Определив отсюда коэффициент смешивания ( $\beta \approx 0.4$ ), мы находим параметр  $t_{3d,2p}(\Lambda=1) \equiv (pd\pi)$ .

Итак, опираясь на перечисленные соображения, мы выбрали следующие значения параметров перескока между ближайшими  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$ :

$$\begin{aligned} t_{3d,2s} &\equiv (sd\sigma) \approx -1.7 \text{ эВ}, \\ t_{3d,2p}(\Lambda=0) &\equiv (pd\sigma) \approx -1.6 \text{ эВ}, \\ t_{3d,2p}(\Lambda=1) &\equiv (pd\pi) \approx 0.8 \text{ эВ}, \\ t_{4s,2p} &\approx 2.5 \text{ эВ}, \quad t_{4s,2s} \sim t_{4s,2p}. \end{aligned} \quad (13)$$

Мы привели значения матричных элементов в базисе, где волновые функции обладают определенной проекцией орбитального момента ( $\Lambda$ ) на ось  $\text{CuO}$ . Связь с декартовым базисом (10) получается простым переразложением (см., например, [8]).

$$\begin{aligned} t_{x^2-y^2,x} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(pd\sigma), \quad t_{z^2,x} = -\frac{1}{2}(pd\sigma); \\ t_{x^2-y^2,2s} &= \frac{\sqrt{3}}{2}(sd\sigma), \quad t_{z^2,2s} = -\frac{1}{2}(sd\sigma); \\ t_{xy,y} &= t_{xz,z} = (pd\pi); \\ t_{4s,x} &= t_{4s,2p}. \end{aligned} \quad (14)$$

Заметим, что важный матричный элемент  $t_{4s,2p}$  мы определили из расщепления  $\Sigma$ - и  $\Pi$ -термов в молекуле  $\text{CuO}$ . Что касается  $t_{4s,2s}$ , то для него нет никаких данных, и по аналогии с  $t_{3d,2p}$  и  $t_{3d,2s}$  мы приняли, что  $t_{4s,2s} \sim t_{4s,2p}$ . Впрочем, как будет видно, этот матричный элемент для нас не очень важен.

Заметим, что мы выбросили из базиса гибридизирующихся состояний  $4p$ -орбиталь меди. Дело в том, что не хватает данных для независимого определения  $t_{4s,2p}$  и  $t_{4p,2p}$ . Поэтому фактически мы приняли предположение, что  $t_{4p,y} = t_{4p,z} \ll t_{4s,x}$ , а матричный элемент  $t_{4p,x}$  эффективно включен в  $t_{4s,x}$ .

Теперь мы можем вычислить расщепление между  $2p_x$ - и  $2p_{y,z} = 2p_{\perp}$ -орбиталями кислорода, возникающее за счет перескоков электронов. Строго говоря, говорить об одночастичных энергиях не совсем правильно, так как речь идет о вкладе многочастичных корреляционных эффектов. Нам надо сравнить энергии конфигураций  $d^9(p^6\bar{p}_x)$  и  $d^9(p^6\bar{p}_{\perp})$ . Здесь  $(p^6\bar{p}_i)$  означает соответствующую дырку в замкнутой оболочке. Расщепление возникает по двум причинам. Во-первых,  $2p$ -электрон может перескакивать на  $4s$ - и  $3d$ -состояния соседней меди, т. е. возникает смешивание с конфигурациями  $(d^94s)(p^6\bar{p}^2)$  и  $d^{10}(p^6\bar{p}^2)$ . Учитывая, что в конфигурации  $d^9$  дырка находится в  $|x^2 - y^2\rangle$ -состоянии, а также то, что имеется антиферромагнитная корреляция между спинами  $d$ -дырок на соседних атомах меди, находим вклад этих смешиваний в расщепление

$$\frac{2t_{4s,x}^2}{U + Q_p - Q_{12} + \Delta E_{4s,3d}} + \frac{(3/4)(pd\sigma)^2}{U + Q_p - Q_{12}} \approx 2 \text{ эВ}. \quad (15)$$

Здесь  $\Delta E_{4s,3d} \equiv E(3d^94s) - E(3d^{10}) \approx 2 \text{ эВ}$  [11]. Численное значение (15) получено при значениях параметров из (3), (6), (8), (13).

Вторая причина расщепления — перескок  $3d$ -электрона меди в незаполненное  $2p$ -состояние кислорода, т. е. смешивание  $d^9(p^6\bar{p})$  с конфигурацией  $d^8p^6$ . Этот механизм приводит не только к смещению уровня, но и к образованию зоны, т. е. к ширине линии. Однако сейчас мы интересуемся только центром линии. На первый взгляд, здесь мы имеем смешивание вырожденных состояний, поскольку, как мы уже отмечали выше, согласно экспериментальным данным (см., например, [6]), энергии  $d^9p^5$  и  $d^8p^6$  равны. Однако это не так, если мы учтем уже вычисленные вклады (12), (15) в расщепление конфигурации  $d^9p^5$ . Тогда ответ для вклада смешивания  $d^9p^5 \leftrightarrow d^8p^6$  в обсуждаемое расщепление равен

$$\frac{5}{4} \frac{(pd\sigma)^2}{\Delta E} \approx 0.8 \text{ эВ}. \quad (16)$$

Здесь  $\Delta E \approx 4 \text{ эВ}$  — сумма сдвигов (12) и (15).

Итак, полное расщепление в конфигурации  $d^9p^5$  складывается из расщепления в квадрупольном кристаллическом поле (12) и корреляционных поправок (15), (16)

$$\Delta = E[d^9(p^6\bar{p}_x)] - E[d^9(p^6\bar{p}_{\perp})] \approx 4.6 \text{ эВ}. \quad (17)$$

Причем численно наиболее важными оказались перескоки  $2p$ -электрона кислорода в  $4s$ -состояние меди ( $\sim 1.7 \text{ эВ}$ ) и кристаллическое поле (12) ( $\sim 1.8 \text{ эВ}$ ). Если говорить об эффективных одночастичных энергиях  $2p$ -состояний кислорода, то (17) означает, что  $2p_x$  лежит на  $\sim 4.5 \text{ эВ}$  глубже, чем  $2p_{\perp}$ . В большом количестве работ по фотоионизации ВТСП (см. [12, 6] и ссылки там) наблюдался кислородный пик, лежащий на  $4-5 \text{ эВ}$  ниже основного. По-видимому, этот пик следует интерпретировать как отщепленную вниз  $2p_x$ -орбиталь. Косвенным аргументом в пользу правильности такой интерпретации является наблюдение расщепления ( $5 \text{ эВ}$ )  $4p\sigma$ - и  $4p\pi$ -орбиталей меди в работе [13].

Таким образом, согласно нашим расчетам, данные [6] следует интерпретировать так, что в конфигурации  $3d^92p^6$  энергии отрыва  $3d$ -электрона меди и  $2p_{\perp}$ -электрона кислорода примерно равны, а энергия отрыва  $2p_x$ -электрона кислорода на  $4-5 \text{ эВ}$  больше.

## 5. РАСЩЕПЛЕНИЕ $3d$ -ОРБИТАЛЕЙ МЕДИ

На ионе меди основной вклад в кристаллическое поле дает кислородный октаэдр. Вторая и четвертая гармоники поля имеют вид

$$\begin{aligned} V_2(\vec{n}) &= 4e^2 \langle 3d | r^2 | 3d \rangle \left( \frac{1}{R_c^3} - \frac{1}{R_{ab}^3} \right) \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\vec{n}), \\ V_4(\vec{n}) &= 4e^2 \frac{\langle 3d | r^4 | 3d \rangle}{R_{ab}^5} \sqrt{\frac{4\pi}{9}} \left\{ \left( \frac{3}{4} + \frac{R_{ab}^5}{R_c^5} \right) Y_{40}(\vec{n}) + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\frac{35}{32}} (Y_{44}(\vec{n}) + Y_{4-4}(\vec{n})) \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

Напомним, что  $R_{ab} \approx 3.6a_B$  — расстояние до ближайшего кислорода

в плоскости  $\text{CuO}_2$ ,  $R_c = 4.59a_B$  — расстояние до кислорода в вершине октаэдра. Вычисление с помощью хартри—фоковской волновой функции иона  $\text{Cu}^{2+}$  дает:

$$\langle 3d | r^2 | 3d \rangle \approx 1.1a_B^2, \quad \langle 3d | r^4 | 3d \rangle \approx 2.7a_B^4.$$

Расчет расщеплений  $3d$ —орбиталей по формулам (18) дает (числа приведены в эВ)

	$\delta\epsilon_2$	$\delta\epsilon_4$	$\delta\epsilon_2 + \delta\epsilon_4$	
$x^2 - y^2$	0.38	0.23	0.61	(19)
$xy$	0.38	-0.18	0.20	
$xz, yz$	-0.19	-0.10	-0.29	
$z^2$	-0.38	0.15	-0.23	

Теперь рассмотрим корреляционные эффекты. Здесь два основных механизма расщепления. Первый — перескоки  $2p$ - и  $2s$ -электронов кислорода в незаполненное состояние конфигурации  $3d^9$ :

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_{x^2-y^2} &= \frac{3(pd\sigma)^2}{U+\Delta} + \frac{3(sd\sigma)^2}{U+\Delta E_{2p,2s}} \approx 1.18 \text{ эВ}, \\ \delta\epsilon_{xy} &= \frac{4(pd\pi)^2}{U} \approx 0.51 \text{ эВ}, \\ \delta\epsilon_{z^2} &= \frac{(pd\sigma)^2}{U+\Delta} + \frac{(sd\sigma)^2}{U+\Delta E_{2p,2s}} \approx 0.39 \text{ эВ}, \\ \delta\epsilon_{xz} = \delta\epsilon_{yz} &= \frac{2(pd\pi)^2}{U} \approx 0.26 \text{ эВ}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь  $\Delta E_{2p,2s} \approx 18$  эВ — разность энергий возбуждения  $2p$ - и  $2s$ -электронов кислорода. Напомним, что  $U \approx 5$  эВ — энергия возбуждения  $d^9 p^6 \rightarrow d^{10} (p^6 \bar{p}_\perp)$  (8),  $\Delta = 4.5$  эВ — величина отщепления  $2p_x$ -орбитали кислорода (17). Для получения численных значений в (20) мы использовали оценки матричных элементов (13).

Второй корреляционный механизм  $3d$ —расщепления — смешивание  $3d$ -,  $4s$ -состояний меди. Смешивание возникает следующим образом: сначала  $2p$ - или  $2s$ -электрон кислорода перескакивает в  $4s$ -состояние меди, и затем  $3d$ -электрон меди переходит в вакантное состояние кислорода. Эффект имеется только для  $3d_{z^2}$ -орбитали:

$$\delta\epsilon_{z^2} = -\frac{4}{\Delta E_{4s,3d}} \left[ \frac{(pd\sigma) t_{4s,2p}}{U+\Delta+\Delta E_{4s,3d}} + \frac{(sd\sigma) t_{4s,2s}}{U+\Delta E_{2p,2s}+\Delta E_{4s,3d}} \right]^2 \sim -0.15 \text{ эВ}. \quad (21)$$

Здесь  $\Delta E_{4s,3d} \approx 7$  эВ — разность энергий конфигураций  $3d^8 4s$  и  $3d^9$ .

Складывая вклады кристаллического поля (19) и корреляционных поправок (20), (21), получим полное расщепление  $3d$ -орбиталей иона  $\text{Cu}^{2+}$ :

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_{x^2-y^2} &= 1.8 \text{ эВ}, \\ \delta\epsilon_{xy} &= 0.7 \text{ эВ}, \\ \delta\epsilon_{z^2} &= 0, \\ \delta\epsilon_{yz} = \delta\epsilon_{xz} &= 0. \end{aligned} \quad (22)$$

Отсюда, конечно, следует известное утверждение, что в конфигурации  $3d^9$  дырка находится в состоянии  $|x^2 - y^2\rangle$ :

## 6. ЭФФЕКТИВНЫЙ ОБМЕННЫЙ ИНТЕГРАЛ АНТИФЕРРОМАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИНОВ МЕДИ

Оценим в заключение величину антиферромагнитного обменного интеграла между двумя соседними ионами меди, возникающего за счет суперобмена. Рассмотрим звено  $\text{CuO}_2$ . Основное состояние соответствует конфигурации  $(3d)^9 (2p)^6 (3d^9)$ , причем  $3d$ -дырки находятся в  $|x^2 - y^2\rangle$ -состоянии. Имеется два механизма суперобмена. Первый — смешивание с состоянием  $d^{10} p^6 d^8$  по цепочке переходов  $d^9 p^6 d^9 \rightarrow d^{10} (p^6 \bar{p}_x) d^9 \rightarrow d^{10} p^6 d^8$ . Второй механизм — смешивание с состоянием  $d^{10} p^4 d^{10}$  по цепочке  $d^9 p^6 d^9 \rightarrow d^{10} (p^6 \bar{p}_x) d^9 \rightarrow d^{10} (p^6 \bar{p}_x^2) d^{10}$ .

Нетрудно убедиться, что

$$J = \frac{(9/4) (pd\sigma)^4}{(U+\Delta)^2 U_{dd}} + \frac{(9/2) (pd\sigma)^4}{(U+\Delta)^2 [2(U+\Delta) + Q_2 - Q_{12}]}, \quad (23)$$

где  $J$  соответствует стандартному спин-спиновому взаимодействию

$$H = J \bar{s}_1 \bar{s}_2. \quad (24)$$

Возпользовавшись значениями параметров из (3), (8), (9), (13), (17) находим по формуле (23)  $J_{2p} \approx 0.044$  эВ. Учет возможных  $2s$ -дырок на кислороде, т. е. конфигураций типа  $d^{10} (2p^6 2\bar{s}) d^9$  увеличивает  $J$  в 1.5 раза. Таким образом,  $J \approx 0.07$  эВ  $\approx 800$  К, что

разумно согласуется с экспериментальными данными (см. работы [3, 14] и ссылки там).

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена электронная структура  $\text{CuO}_2$ -плоскостей в нелегированных соединениях  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  и т. д., которые являются моттовскими диэлектриками. Оценены параметры, которые характеризуют возбуждения  $\text{CuO}_2$ -системы. Найдены расщепления  $3d$ -орбиталей (см. формулу (22)) и  $2p$ -орбиталей кислорода. Наиболее важным, на наш взгляд, является утверждение о большой величине расщепления  $2p$ -орбиталей кислорода:  $\Delta = \epsilon_{p\perp} - \epsilon_{p\parallel} \approx 4.5$  эВ. Во-первых, это позволяет понять природу кислородного пика, обнаруженного при фотоионизации ВТСП и лежащего на 4.5 эВ ниже основного [12, 6]. Главное же обстоятельство заключается в том, что наличие такого расщепления принципиально влияет на структуру токовых состояний в легированных образцах, которые и представляют основной интерес (см. [15]). Поэтому важно проверить утверждение о расщеплении экспериментально. Наиболее естественным способом для этого нам представляется измерение зависимости от поляризации излучения сечения фотоионизации в районе второго кислородного пика.

В заключение нам хочется поблагодарить В.А. Дзюбу, совместно с которым выполнена атомная часть расчетов. Мы благодарны В.Г. Зелевинскому и В.Ф. Дмитриеву за стимулирующие обсуждения. Мы благодарны также И.В. Колоколову, А. Паташинскому, В.И. Беленичеру, Б.Я. Шапиро, М. Коэну, А.З. Зеттлю, Х. Вену, С. Жангу за консультации и разъяснения по современному теоретическому и экспериментальному состоянию высокотемпературной сверхпроводимости и антиферромагнетизму. Один из нас (О.П.С.) хотел бы поблагодарить Институт теоретической физики Калифорнийского университета, где была сделана часть этой работы, за гостеприимство и финансовую поддержку (Национальный научный фонд, грант № RN 82-17853, дополненный фондом НАСА).

## ЛИТЕРАТУРА

1. L.F. Mattheiss. Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 1028.  
L.F. Mattheiss and D.R. Hamann. Solid State Communications, N 5, 63 (1987) 395.  
S. Massida et al. Phys. Lett., A122 (1987) 198.
2. N.F. Mott. Proc. Phys. Soc. (London), A62 (1949) 416.
3. Amnon Aharony et al. Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 1330.
4. S. Horn et al. Phys. Rev., B36 (1987) 3895.  
J.C. Fuggle et al. Phys. Rev., B37 (1988) 123.
5. V.A. Dzuba, V.V. Flambaum, P.G. Silvestrov and O.P. Sushkov. Phys. Lett., A131 (1988) 461.
6. Ming Tang et al. Phys. Rev., B38 (1988) 897.  
V. Devjatov et al. Nuclear Instruments and Methods, to be published.
7. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. Параметры атомов и атомных ионов.—Москва, Энергоатомиздат, 1986, с.105.
8. L.F. Mattheiss. Phys. Rev., B5 (1971) 290.
9. G.W. Pratt and R. Goelho. Phys. Rev., 116 (1959) 281.  
R.N. Iskenderov et al. Soviet Physics—Solid State. 10 (1969) 2031.
10. K.P. Huber and G. Herzberg. Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand Reinhold Company. N.Y., 1979.
11. Ch.E. Moore. Atomic Energy Levels— v.2 (Washington, DC: US Govt. Printing Office, 1971).
12. B. Reihl, T. Riesterer, J.G. Bednorz and K.A. Müller. Phys. Rev., B35 (1987) 8804.
13. S.M. Heald, J.M. Tranquada, A.R. Modenbaugh and Youwen Xu. Phys. Rev., B38 (1988) 761.
14. G. Shirane et al. Phys. Rev. Lett., 59 (1987) 1613.  
K.B. Lyons et al. Phys. Rev. B37 (1988) 2353.  
Y. Eudoh et al. Phys. Rev. B37 (1988) 7443.  
R.T. Collins et al. Phys. Rev. B37 (1988) 5817.
15. V.V. Flambaum and O.P. Sushkov. To be published.



*О.П. Сушков, В.В. Фламбаум*

**К вопросу об электронной  
структуре высокотемпературных  
сверхпроводников.  
Нелегированная  $\text{CuO}_2$ -плоскость**

Ответственный за выпуск С.Г.Попов

---

Работа поступила 1 марта 1989 г.  
Подписано в печать 10.04. 1989 г. МН 10128  
Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 1,4 печ.л., 1,1 уч.-изд.л.  
Тираж 200 экз. Бесплатно. Заказ № 49

---

*Набрано в автоматизированной системе на базе фото-  
наборного автомата ФА1000 и ЭВМ «Электроника» и  
отпечатано на ротапринте Института ядерной физики  
СО АН СССР,  
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.*