

Синглет-триплетные псевдо ян-теллеровские центры в медных оксидах

© А.С. Москвин, Ю.Д. Панов

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

E-mail: alexandr.moskvin@usu.ru

(Поступила в Редакцию 26 марта 1998 г.

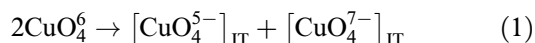
В окончательной редакции 20 апреля 1998 г.)

Одной из наиболее интересных особенностей дырочного CuO_4^5 -центра в допированных купратах является сложный характер основного состояния, обусловленный электронным псевдовыврождением. Дополнительная дырка, допированная в исходный CuO_4^6 -кластер с b_{1g} -дыркой, может занимать как то же самое гибридное $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ -орбитальное состояние, приводя к синглету Жанга–Райса $^1A_{1g}$, так и чисто кислородное состояние e_u , порождая синглетный или триплетный $^1,^3E_u$ термы с близкими энергиями. Проведен детальный анализ псевдоэффекта Яна–Теллера, обусловленного псевдовыврождением синглетных термов $^1A_{1g}$, 1E_u .

Интуитивные представления об особой роли ян-теллеровских (ЯТ) ионов (поляронов, центров) послужили отправной точкой пионерских исследований, приведших Мюллера и Беднорца к открытию в 1986 г. высокотемпературной сверхпроводимости [1]. К сожалению, прошедшие годы так и не завершились решающим прорывом в понимании этого явления. Во многом эта ситуация сложилась в результате недооценки роли эффекта Яна–Теллера, типичной для традиционного ”металлического” подхода к описанию электронной структуры оксидов, составляющего основу большинства популярных сценариев ВТСП. Вместе с тем за эти годы накопились многочисленные факты, прямо или косвенно свидетельствующие в пользу существования ян-теллеровских медь-кислородных центров со сверхсильными электронно-колебательными (вибрационными) корреляциями.

Отметим, что, говоря об эффектре Яна–Теллера в купратах, обычно имеют в виду либо устоявшееся представление о ЯТ-ионе $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$, которое восходит к известной задаче об эффекте Яна–Теллера для иона $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ в октаэдрическом или кубическом окружении [2], либо эффекты, связанные с предельным ангармонизмом колебаний апексного кислорода (двухъямный потенциал) [3,4]. Однако эти эффекты не носят универсального для широкого класса купратов характера и в большинстве случаев не имеют прямого отношения к их необычным свойствам.

Общим элементом кристаллической и электронной структуры различных медь-кислородных ВТСП-систем являются почти квадратные кластеры CuO_4 , образующие сверхпроводящие плоскости CuO_2 . Появление псевдоэффекта Яна–Теллера при дырочном или электронном допировании в плоскости CuO_2 составляет основу модели псевдо-ЯТ-центров, предложенной в работах [5–11]. В рамках этой модели медные оксиды на основе CuO_4 -кластеров рассматриваются как системы, неустойчивые относительно реакции диспропорционирования типа



с образованием системы полярных псевдо-ЯТ-центров CuO_4^{5-} (дырочный центр) и CuO_4^{7-} (электронный центр), отличающихся парой электронов, связанных в полностью заполненной молекулярной оболочке, — ”локальным бозоном” (биполяроном Андерсона) [6–8]. Фаза полярных центров может рассматриваться как система локальных бозонов, движущихся в решетке дырочных полярных ЯТ-центров, — обобщенный квантовый решеточный Бозе-газ. Низкий порог реакции диспропорционирования и ЯТ-природа полярных центров (в частности, энергия ЯТ-стабилизации и высокая поляризуемость) способствуют их устойчивости. Центрами зародышеобразования новой фазы полярных центров являются в общем случае локальные неоднородности потенциала, образуемые неизовалентным замещением ($\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} в $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ и $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ в $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$), межузельным кислородом в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, ионами кислорода и(или) кислородными вакансиями в CuO_x -цепочках в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, которые служат своеобразными ядрами зародыша или центра зарядовой неоднородности (СИ-центр).

В том, что касается сверхпроводимости, модель псевдо-ЯТ-центров, как и известная модель биполяронов Александрова–Мотта [12], фактически является вариантом модели локальных бозонов Шафрота. В отличие от биполяронов, имеющих довольно сложную структуру спаренных поляронов и движущихся в относительно простой жесткой решетке, локальные бозоны модели псевдо-ЯТ-центров имеют достаточно простую структуру пары электронов, образующих заполненную молекулярную оболочку, но движутся в сложной псевдо-ЯТ-решетке.

Согласно квантово-химическим расчетам, для однодырочного квадратного кластера CuO_4^6 основным является невырожденное состояние симметрии $b_{1g}(d_x^2-y^2)$. Ближайшие возбужденные состояния симметрии e_g , b_{2g} , a_{1g} , e_u , a_{2g} отделены значительной щелью $\sim 1.5\text{--}2.5\text{ eV}$, определяющей край полосы фундаментального поглощения $b_{1g} \rightarrow e_u$ в медных оксидах. Одна универсальная особенность спектра оптического поглощения оксидов на основе CuO_4^6 -кластеров — экситонно-зон-

ная структура полосы фундаментального поглощения в области 1.5–3.0 eV [13], связанной с переходом $b_{1g} \rightarrow e_u$, — заслуживает особого внимания. Дублетная структура перехода с переносом заряда из гибридного $\text{Cu}3d \rightarrow \text{O}2p$ -состояния b_{1g} в чисто $\text{O}2p$ кислородное e_u -состояние свидетельствует о существовании двух типов e_u -состояний: ”слабо-” и ”сильнокоррелированного”. Эта особенность e_u -состояний связана с относительно высокой для них плотностью $\text{O}2p$ -дырок и известной зависимостью $\text{O}2p$ -состояний кислорода от плотности дырок в $2p$ -оболочке. В работе [14] для описания такого корреляционного эффекта ”нежесткого анионного базиса” (nonrigid anionic background) предложено ввести два типа кислородных состояний (условно-локализованных и делокализованных, сильно- и слабокоррелированных), приписав их двум компонентам ”корреляционного псевдоспина” $s = 1/2$. Этот эффект приводит к своеобразному корреляционному расщеплению кислородных орбиталей и дублетной ”экситонно-зонной” структуре состояний, а также к формальному удвоению числа молекулярных орбиталей: в частности, появляются два типа ортогональных (!) b_{1g} - (верхний корреляционный подуровень) и b_{1g}^* - (нижний корреляционный подуровень) состояний, отличающихся значением проекции корреляционного псевдоспина. Рост концентрации $\text{O}2p$ -дырок при переходе $\text{CuO}_4^{6-} \rightarrow \text{CuO}_4^{5-}$ к дырочному кластеру приводит к резкому росту корреляционного e_u -расщепления в дырочных центрах CuO_4^{5-} и появлению псевдовырождения для конфигураций b_{1g}^{*2} и $b_{1g}^*e_u^*$ с образованием мультиплета близких термов: $(b_{1g}^{*2})^1A_{1g}$ (синглет Жанга–Райса) и $(b_{1g}^*e_u^*)^{1,3}E_u$, где b_{1g}^* и e_u^* — соответствующие нижние корреляционные подуровни. На рис. 1 схематически представлен энергетический спектр исходного (”однодырочного”) кластера CuO_4^{6-} и ”двухдырочного” кластера CuO_4^{5-} (дырочный полярный центр) с учетом корреляционного расщепления для чисто кислородных e_u -орбиталей. Также для центра CuO_4^{5-} наблюдается корреляционный эффект чисто электростатической природы [6], приводящий к дополнительному сближению термов $^1A_{1g}$ и $^{1,3}E_u$ конфигураций b_{1g}^{*2} и $b_{1g}^*e_u^*$ соответственно.

Итогом действия двух корреляционных эффектов является псевдовырождение в основном состоянии дырочного центра. Оптический портретом полярного центра является полоса поглощения $b_{1g}^{*2} \rightarrow b_{1g}^*e_u^*$ в среднем ИК-диапазоне (MIR-band). Такие полосы действительно наблюдаются в оксидах меди в области 0.1–0.5 eV и являются важным аргументом в пользу существования псевдо-ЯТ-центров [6].

Псевдовырождение в основном состоянии двухдырочного центра CuO_4^{5-} -термов с различной четностью, орбитальной и спиновой мультиплетностью порождает различные уникальные свойства медных оксидов, в том числе и многоплановый по своим проявлениям псевдоэффект Яна–Теллера. Целью данной работы является детальное исследование вибронной природы центра CuO_4^{5-} . Рассматривается задача о псевдоэффекте

Яна–Теллера в квадратном кластере CuO_4 на базе двухчастичных состояний псевдовырожденных термов $^1A_{1g}$ и 1E_u в широком интервале значений параметра начального электронного расщепления и констант вибронного взаимодействия. Рассмотрен адиабатический потенциал (АП) полярного кластера CuO_4 и туннельные состояния в случае сильного псевдоэффекта Яна–Теллера, а также получены выражения факторов вибронной редукции.

1. Адиабатический потенциал (АП)

В качестве электронного базиса в дальнейшем используются состояния $|\Gamma\gamma\rangle$ термов $^1A_{1g}$, 1E_u (рис. 1). Здесь $\Gamma\gamma = (A_{1g}, E_u^x, E_u^y)$ — неприводимое представление и его строка в группе симметрии D_{4h} квадратного кластера CuO_4 , по которому преобразуется орбитальная часть волновой функции. В линейном приближении на выбранном электронном базисе активными ЯТ-координатами являются колебательные моды симметрии $a_{1g}, b_{1g}, b_{2g}, e_u$.

Вибронное взаимодействие для изолированного 1E_u терма имеет хорошо известный вид $E - b_1 - b_2$ задачи [2], а синглетные термы $^1A_{1g}$ и 1E_u смешиваются вибронным взаимодействием

$$\langle A_{1g} | \hat{V}_{\text{vib}} | E_u^i \rangle = \sum_{e_u} V_e Q_{e_u}^i \quad (2)$$

с помощью активных колебательных мод $Q_{e_u^x}, Q_{e_u^y}$. Для квадратного кластера CuO_4 существуют три моды симметрии e_u , однако далее мы ограничиваемся только одной парой координат e_u -типа; соответствующую линейную вибронную константу обозначим через V_e .

Сумма электронного оператора \hat{V}_{el} , упругой энергии \hat{V}_Q и оператора вибронного взаимодействия \hat{V}_{vib} для синглетных состояний $^1A_{1g}, ^1E_u$ термов с начальным расщеплением Δ_{AE} (рис. 1) при соответствующем выборе начала отсчета $Q_{a_{1g}}$ координаты имеет вид

$$\hat{U}(Q) = \sum_i \frac{\omega_i^2 Q_i^2}{2} \hat{I} + \begin{pmatrix} -\Delta + V_z Q_z & V_e Q_x & V_e Q_y \\ V_e Q_x & V_\alpha Q_\alpha & V_\beta Q_\beta \\ V_e Q_y & V_\beta Q_\beta & -V_\alpha Q_\alpha \end{pmatrix}, \quad (3)$$

где индексы, различающие линейные вибронные константы и нормальные координаты, обозначены следующим образом: $a_{1g} \rightarrow z$, $e_u^x \rightarrow x$, $e_u^y \rightarrow y$, $b_{1g} \rightarrow \alpha$, $b_{2g} \rightarrow \beta$, а также введены величины $\Delta = \Delta_{AE} - V_z q_z^{(0)}$, $V_z = V_z^{A_{1g}} - V_z^{E_u}$, $q_i^{(0)} = V_i / \omega_i^2$.

Важная информация о системе может быть получена при исследовании листов АП $\varepsilon(Q)$, которые являются корнями характеристического уравнения для $\hat{U}(Q)$. Наиболее важно знать координаты минимумов Q^0 , их глубину, кривизну энергетической поверхности вблизи Q^0 и состав волновых функций в минимумах АП. Такая информация может быть получена в методе Опики–Прайса [15], где задача на собственные значения решается только для экстремумов АП. Условия реализации минимумов определенного типа находятся из анализа кривизны энергетической поверхности АП $\varepsilon(Q)$ вблизи Q^0 .

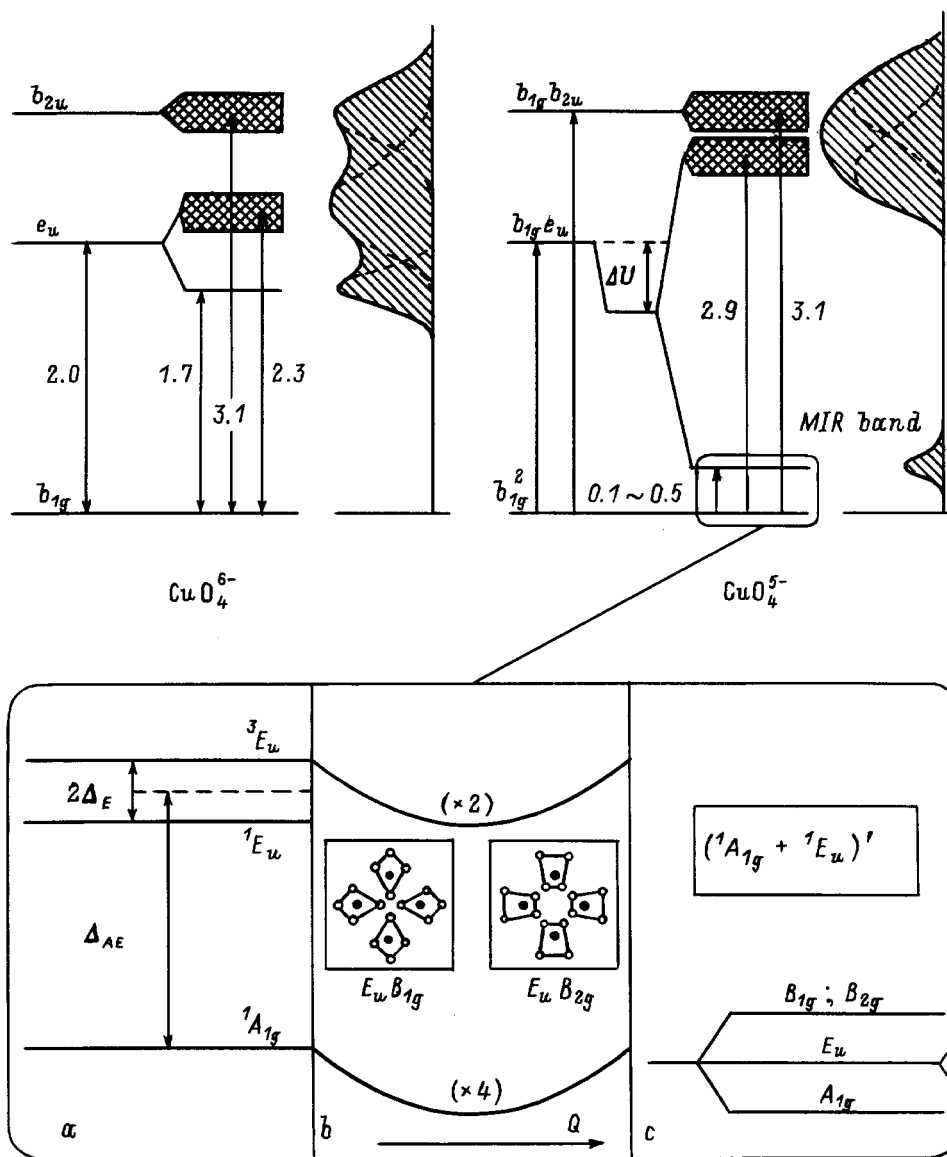


Рис. 1. Корреляционные эффекты в энергетическом спектре исходного CuO_4^{6-} и дырочного CuO_4^{5-} -центра с характерными численными величинами (eV) для оксидов типа CuO. Справа показано формирование фундаментального спектра поглощения для родительских и допированных оксидов с возникновением характерной MIR-полосы в последнем случае. В нижней части показан схематический вид энергетического спектра CuO_4^{5-} -центра: *a* — фрагмент исходного электронного спектра, *b* — сильный псевдоэффект ЯТ без учета спин-орбитального взаимодействия, *c* — туннельное расщепление основного состояния в случае сильного псевдоэффекта Яна-Теллера. На вставке показаны искажения CuO_4 -кластера, соответствующие различным минимумам АП.

Задача на собственные значения для \hat{V}_{vib} в экстремумах АП имеет вид

$$\begin{pmatrix} -\Delta - 2E_{\text{JT}}^z z^2 & -4E_{\text{JT}}^e zx & -4E_{\text{JT}}^e zy \\ -4E_{\text{JT}}^e zx & -2E_{\text{JT}}^\alpha (x^2 - y^2) & -4E_{\text{JT}}^\beta xy \\ -4E_{\text{JT}}^e zy & -4E_{\text{JT}}^\beta xy & 2E_{\text{JT}}^\alpha (x^2 - y^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z \\ x \\ y \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} z \\ x \\ y \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $E_{\text{JT}}^i = V_i^2/2\omega_i$ — характерная ЯТ-энергия, а через *z*, *x* и *y* обозначены коэффициенты разложения электронной

волновой функции в базисе $|A_{1g}\rangle$, $|E_u^x\rangle$, $|E_u^y\rangle$. Система (4) совместно с условием нормировки $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ допускает тринадцать решений, которые приведены в таблице; в последнем столбце приведены выражения для разложения поверхности АП вблизи экстремумов с точностью до квадратичных членов. По своим свойствам решения делятся на три группы.

1) Первая группа NJT состоит из одного решения. Волновые функции в экстремуме совпадают с $|A_{1g}\rangle$. Экстремум типа NJT будет минимумом на нижнем листе АП, $b < 0$ ($b = -\Delta + 4E_{\text{JT}}^e - 2E_{\text{JT}}^z$); при $(\Delta + 2E_{\text{JT}}^z) < 0$ минимум расположен на верхнем листе АП. В обоих

Координаты экстремумов АП и коэффициенты разложения электронных волновых функций в точках экстремумов

Тип	z	x	y	Q_z^0	Q_α^0	Q_β^0	Q_x^0	Q_y^0	$2\varepsilon(q) - 2\varepsilon_0^\sigma - \sum_i \omega_i^2 q_i^2$
NJT	1	0	0	$-q_z^{(0)}$	0	0	0	0	$-\omega_z^2 \eta_z (q_x^2 + q_y^2)$
JT $_\alpha$	0	0	1	0	$q_\alpha^{(0)}$	0	0	0	$-\omega_\alpha^2 \varkappa_\alpha q_y^2 - \omega_\beta^2 \lambda_\alpha q_\beta^2$
	0	1	0	0	$-q_\alpha^{(0)}$	0	0	0	$-\omega_\alpha^2 \varkappa_\alpha q_x^2 - \omega_\beta^2 \lambda_\alpha q_\beta^2$
JT $_\beta$	0	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$q_\beta^{(0)}$	0	0	$-\omega_\alpha^2 \varkappa_\beta q_2^2 - \omega_\alpha^2 \lambda_\beta q_\alpha^2$
	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0	$-q_\beta^{(0)}$	0	0	$-\omega_\alpha^2 \varkappa_\beta q_1^2 - \omega_\alpha^2 \lambda_\beta q_\alpha^2$
PJT $_\alpha$	c_α	0	d_α	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	0	$-q_e^{(0)} 2c_\alpha d_\alpha$	$-(\omega_e \nu_\alpha q_x + \omega_\beta \rho_\alpha q_\beta)^2$
	c_α	d_α	0	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$-q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	$-q_e^{(0)} 2c_\alpha d_\alpha$	0	$-(\omega_z \tau_\alpha q_z + \omega_\alpha \mu_\alpha q_\alpha - \omega_e \nu_\alpha q_y)^2$
	c_α	0	$-d_\alpha$	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	0	$q_e^{(0)} 2c_\alpha d_\alpha$	$-(\omega_e \nu_\alpha q_y + \omega_\beta \rho_\alpha q_\beta)^2$
	c_α	$-d_\alpha$	0	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$-q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	$q_e^{(0)} 2c_\alpha d_\alpha$	0	$-(\omega_z \tau_\alpha q_z - \omega_\alpha \mu_\alpha q_\alpha - \omega_e \nu_\alpha q_x)^2$
	c_α	0	0	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$-q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	0	0	$-(\omega_e \nu_\alpha q_x - \omega_\beta \rho_\alpha q_\beta)^2$
	c_α	$-d_\alpha$	0	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$-q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	$q_e^{(0)} 2c_\alpha d_\alpha$	0	$-(\omega_z \tau_\alpha q_z + \omega_\alpha \mu_\alpha q_\alpha + \omega_e \nu_\alpha q_y)^2$
	c_α	0	0	$-q_z^{(0)} c_\alpha^2$	$-q_\alpha^{(0)} d_\alpha^2$	0	0	0	$-(\omega_e \nu_\alpha q_y - \omega_\beta \rho_\alpha q_\beta)^2$
PJT $_\beta$	c_β	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_e \nu_\beta q_1 - \omega_\alpha \rho_\beta q_\alpha)^2$
	c_β	$\frac{d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$-q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$-q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_z \tau_\beta q_z + \omega_\beta \mu_\beta q_\beta - \omega_e \nu_\beta q_2)^2$
	c_β	$\frac{d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$-q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_e \nu_\beta q_2 - \omega_\alpha \rho_\beta q_\alpha)^2$
	c_β	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$-q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_z \tau_\beta q_z - \omega_\beta \mu_\beta q_\beta - \omega_e \nu_\beta q_1)^2$
	c_β	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$-q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_e \nu_\beta q_1 + \omega_\alpha \rho_\beta q_\alpha)^2$
	c_β	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$-q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_z \tau_\beta q_z + \omega_\beta \mu_\beta q_\beta + \omega_e \nu_\beta q_2)^2$
	c_β	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$-q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_e \nu_\beta q_2 + \omega_\alpha \rho_\beta q_\alpha)^2$
	c_β	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{-d_\beta}{\sqrt{2}}$	$-q_z^{(0)} c_\beta^2$	0	$-q_\alpha^{(0)} d_\beta^2$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$q_e^{(0)} \sqrt{2} c_\beta d_\beta$	$-(\omega_z \tau_\beta q_z - \omega_\beta \mu_\beta q_\beta + \omega_e \nu_\beta q_1)^2$

Примечание. Введены обозначения: $q_i^{(0)} = V_i/\omega_i^2$, $q_1 = (q_x + q_y)/\sqrt{2}$, $q_2 = (-q_x + q_y)/\sqrt{2}$, $q_i = Q_i - Q_i^0$, $c_\sigma = \sqrt{a_\sigma/(a_\sigma + b)}$, $d_\sigma = \sqrt{b/(a_\sigma + b)}$, $\eta_z = 4E_{JT}^e/(\Delta + 2E_{JT}^z)$, $\lambda_\sigma = E_{JT}^e/E_{JT}^\sigma$, $\varkappa_\sigma = 4E_{JT}^e/(-\Delta + 2E_{JT}^\sigma)$, $\nu_\sigma = \sqrt{E_{JT}^e a_\sigma / (E_{JT}^e a_\sigma + E_{JT}^\sigma b)}$, $\rho_\sigma = \sqrt{E_{JT}^e b / (E_{JT}^e a_\sigma + E_{JT}^\sigma b)}$, $\tau_\sigma = \sqrt{E_{JT}^z a_\sigma b / [E_{JT}^e (a_\sigma + b)^2]}$, $\mu_\sigma = \sqrt{E_{JT}^\sigma a_\sigma b / [E_{JT}^e (a_\sigma + b)^2]}$, $\nu_\sigma = (a_\sigma - b)/(a_\sigma + b)$, $\varepsilon_0^{\sigma, NJT} = -\Delta - E_{JT}^z$, $\varepsilon_0^{\sigma, JT} = -E_{JT}^\sigma$, $\varepsilon_0^{\sigma, PJT} = -E_{JT}^\sigma - (1/2)c_\sigma^2 a_\sigma$.

случаях имеет место слабый псевдоэффект Яна–Теллера, когда из-за слабости вибронного взаимодействия по сравнению с Δ не происходит искажения кластера CuO_4 с изменением симметрии. За счет вибронного взаимодействия происходит лишь перенормировка частоты локальной e_u -моды (см. таблицу).

2) Вторая группа JT_i ($i = \alpha, \beta$) состоит из четырех решений, аналогичных результатам $E-b_1-b_2$ задачи. Волновая функция в экстремумах АП состоит из функций E_u -типа. В дальнейшем мы будем называть "сильной" σ ту ромбическую моду, у которой ЯТ-энергия больше, а "слабой" σ' — ромбическую моду с меньшей ЯТ-энергией: $E_{JT}^\sigma > E_{JT}^{\sigma'}$ ($\sigma, \sigma' = \alpha, \beta$); в случае $E-b_1-b_2$ задачи E_{JT}^σ является энергией ЯТ-стабилизации. Из четырех экстремумов только пара JT_α будет минимумами, которые расположены на нижнем листе АП, если $a_\sigma < 0$ ($a_\sigma = \Delta + 4E_{JT}^e - 2E_{JT}^\sigma$), или на среднем листе АП, если $(\Delta - 2E_{JT}^\sigma) > 0$. Отметим, что пара решений $JT_{\sigma'}$ соответствует седловым точкам, а при $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{\sigma'}$ существует эквипотенциальный желоб минимумов. Волновые функции в минимумах ортогональны друг другу. Частота σ -моды не изменяется, а частота σ' -моды перенормируется вибронным взаимодействием (см. таблицу).

Необходимо отметить, что тип (B_{1g} или B_{2g}) основной ЯТ-моды играет принципиальную роль в физике медных оксидов. Он определяется конкуренцией вибронных параметров для $\text{Cu}3d-O2p$ - и $O2p-O2p$ -связей, минимизирующих B_{1g} - или B_{2g} -моду соответственно.

Для e_u -колебаний решения JT_i соответствуют слабому псевдоэффекту Яна–Теллера: за счет вибронного взаимодействия происходит только перенормировка частот локальных e_u -колебаний. Если сильной является α -мода, то координаты минимумов определяют искажение кластера CuO_4 в виде ромба, вытянутого либо вдоль x -, либо вдоль y -оси (рис. 2, а). Соответственно происходит смягчение одной из локальных мод: или e_u^x -моды, или e_u^y -моды (см. таблицу); но поскольку оба минимума эквивалентны, частоты локальных e_u -мод остаются двукратно вырожденными. Для случая сильной β -моды с прямоугольным искажением кластера в точках минимумов АП (рис. 2, б) происходит перенормировка e_u -моды, сонаправленной этому искажению.

3) Третья группа PJT_i ($i = \alpha, \beta$) состоит из восьми решений и соответствует наиболее сложному случаю сильного псевдоэффекта Яна–Теллера. В этом случае волновые функции в экстремумах являются гибридом $A_{1g}-E_u$ -состояний, причем коэффициенты линейной

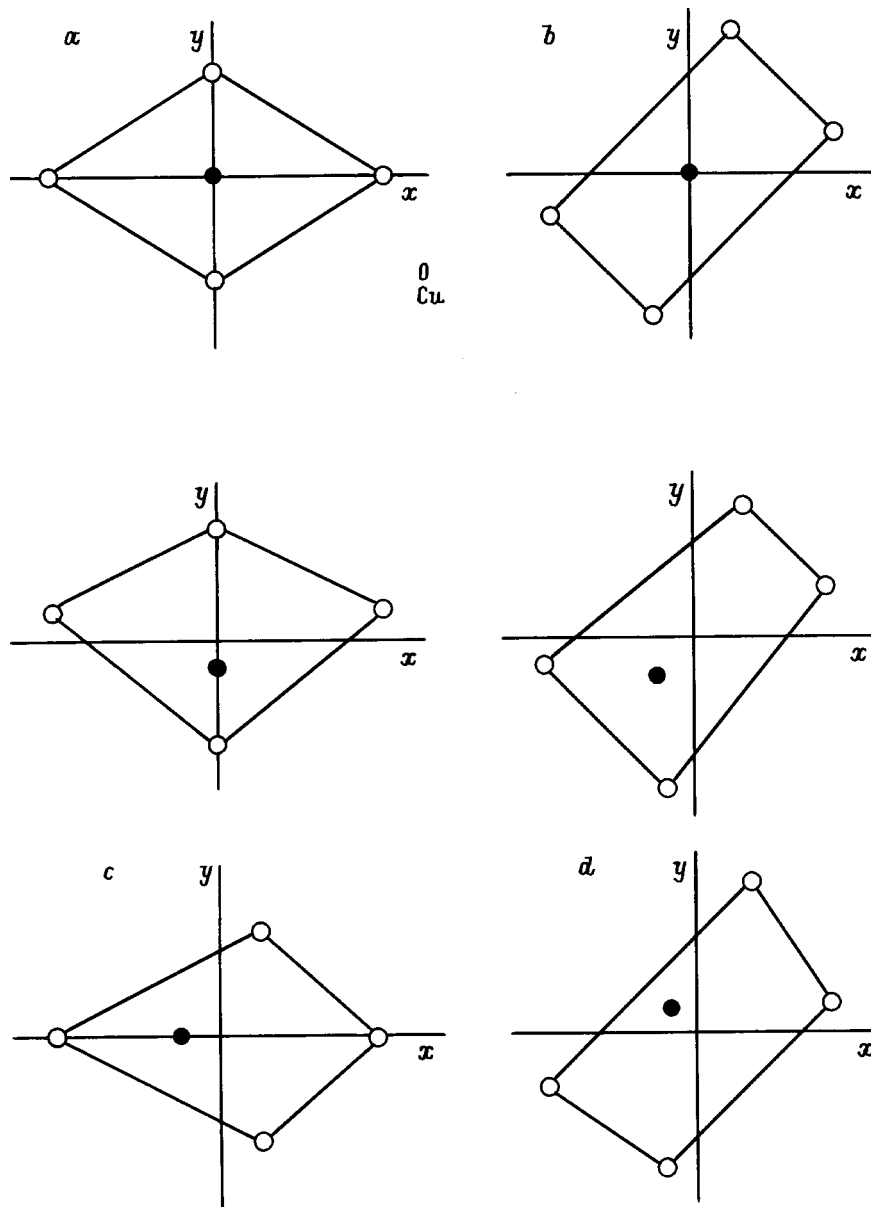


Рис. 2. Иллюстрация возможного искажения кластера CuO_4 . a — в минимуме $J\Gamma_\alpha$; b — в минимуме $J\Gamma_\beta$; c — в минимуме PJT_α , дипольный момент может быть направлен вдоль одной из диагоналей ромба; d — в минимуме PJT_β ; возможные направления дипольного момента развернуты относительно направлений для минимумов PJT_α на угол $\phi = \pi/4$.

комбинации зависят от начального расщепления Δ и ЯТ-энергий. Из восьми экстремумов только четверка PJT_σ (σ — сильная ромбическая мода) будет минимумами, если $a_\sigma > 0$ и $b > 0$. Все минимумы PJT_σ эквивалентны и находятся на нижнем листе АП. Волновые функции в точках минимумов неортогональны друг другу, что характерно для ситуации сильного псевдоэффекта Яна–Теллера.

Искажение кластера CuO_4 с ненулевым квадрупольным моментом сопровождается сонаправленным искажением e_u -типа, приводящим к возникновению дипольного момента. Варианты искажения кластера в этом случае показаны на рис. 2, c, d . В результате σ -мода смеши-

вается с сонаправленной ей e_u -модой и a_{1g} -модой, что порождает три локальные гибридные моды, а σ' -мода гибридизуется с оставшейся e_u -модой и порождает еще две локальные гибридные моды. Коэффициенты смешивания мод пропорциональны соответствующим вибронным константам, а частоты новых локальных мод могут быть найдены из соответствующих выражений для разложения поверхности АП вблизи экстремумов (см. таблицу). Поскольку минимумы эквивалентны, локальные частоты во всех четырех минимумах совпадают.

Условия существования на нижнем листе АП минимумов того или иного типа определяются величинами

$$a_\sigma = \Delta + 4E_{JT}^e - 2E_{JT}^\sigma, \quad b = -\Delta + 4E_{JT}^e - 2E_{JT}^\sigma. \quad (5)$$

Минимумы будут иметь тип *a*) NJT, если $a_\sigma > 0$ и $b < 0$; *b*) JT_σ , если $a_\sigma < 0$ и $b > 0$; *c*) PJT_σ , если $a_\sigma > 0$ и $b > 0$; *d*) NJT и JT_σ , если $a_\sigma < 0$ и $b < 0$.

Сечение области параметров Δ , E_{JT}^σ и E_{JT}^e при некотором значении E_{JT}^e и $E_{JT}^{z,0}$ изображено на рис. 3, *a*. При $\Delta \rightarrow +\infty$ нижний $^1A_{1g}$ -терм хорошо изолирован, и соответствующий ему лист АП имеет тривиальный минимум NJT. При $\delta \rightarrow -\infty$ нижним является 1E_u -терм, и имеет место обычная $E - b_1 - b_2$ задача с двумя минимумами JT_σ на нижнем листе АП. При сближении термы $^1A_{1g}$ и 1E_u начинают взаимодействовать с помощью e_u -моды, и ее частота перенормируется. В зависимости

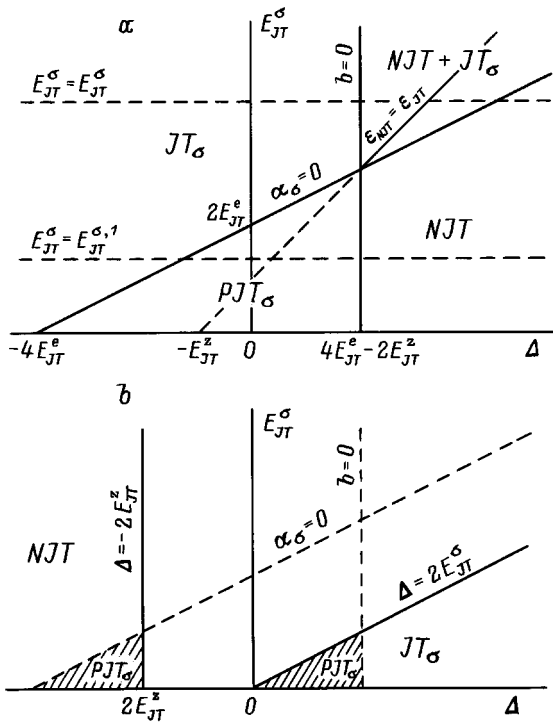


Рис. 3. *a*) Диаграмма состояний нижнего листа АП на плоскости параметров (Δ, E_{JT}^σ) при фиксированных E_{JT}^z и E_{JT}^e . Показаны границы областей с различным типом минимумов нижнего листа АП ($a_\sigma = 0$ и $b = 0$). Линии $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{z,1}$ и $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{z,2}$ соответствуют различной относительной интенсивности вибронного взаимодействия с σ - и e_u -модой. *b*) Диаграмма состояний верхних листов АП на плоскости параметров (Δ, E_{JT}^σ) при фиксированных E_{JT}^z и E_{JT}^e . В области параметров, лежащей левее линии $\Delta = -2E_{JT}^z$, на верхнем листе АП существует NJT-минимум; на среднем листе АП есть только тривиальный неаналитический минимум. В области параметров, лежащей правее линии $\Delta = 2E_{JT}^\sigma$, на среднем листе АП существуют минимумы JT_σ , на верхнем листе АП есть только тривиальный неаналитический минимум. Если $E_{JT}^z < 2E_{JT}^e$, то существуют области параметров, в которых одновременно с минимумом PJT_σ на нижнем листе АП существует минимум NJT верхнего листа или минимумы JT_σ среднего листа. Сосуществование минимумов всех трех типов на разных листах АП невозможно. В области параметров между линиями $\Delta = -2E_{JT}^z$ и $\Delta = 2E_{JT}^\sigma$ на верхнем и среднем листах АП имеются только тривиальные неаналитические минимумы.

от величины E_{JT}^σ сближение термов будет сопровождаться либо возникновением четырех PJT_σ -минимумов, либо возникновением трех минимумов ($NJT + JT_\sigma$). На рис. 3, *a* этим двум возможностям соответствуют линии $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{z,1}$ и $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{z,2}$.

При движении вдоль линии $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{z,1}$ от $-\infty$ до $+\infty$ кривизна JT_σ -минимумов вдоль e_u -направлений уменьшается и обращается в нуль при $a_\sigma = 0$. При этом каждый из двух минимумов JT_σ превращается в седловую точку с образованием двух минимумов PJT_σ (один из JT_σ -минимумов распадается по координате Q_1 , другой — по Q_2). Далее между линиями $a_\sigma = 0$ и $b = 0$ значение ромбической координаты PJT_σ -минимумов уменьшается до нуля на линии $b = 0$. Значение e_u -координаты минимумов сначала растет, затем уменьшается до нуля, достигая максимума на линии $\Delta = (E_{JT}^z - E_{JT}^\sigma)$. Координата Q_z растет линейно ($\sim a_\sigma$) от нуля до $-q_z^{(0)}$ на линии $b = 0$, где четыре минимума PJT_σ сливаются в один минимум NJT. Далее при $\Delta \rightarrow +\infty$ термы A_{1g} и E_u взаимодействуют все менее интенсивно, и перенормированная частота стремится к своему начальному значению.

Минимумы PJT_σ появляются при достаточно эффективном взаимодействии термов A_{1g} и E_u посредством e_u -моды. Если $E_{JT}^\sigma > (4E_{JT}^e - E_{JT}^z)$ (например, $E_{JT}^\sigma = E_{JT}^{z,2}$, рис. 3, *a*), то взаимодействие с помощью σ -моды существенно более эффективно. В этом случае при $b = 0$ на нижнем листе АП наряду с JT_σ -минимумами появляется минимум NJT-типа. На линии $\Delta = (E_{JT}^z - E_{JT}^\sigma)$ все три минимума имеют одинаковую энергию. Далее JT_σ -минимумы все более уплотняются, не меняя своего положения, а при $a_\sigma = 0$ остается только минимум NJT.

На рис. 3, *b* представлена также диаграмма состояний верхних листов АП.

2. Туннельное расщепление

Наиболее сложный и интересный случай сильного псевдоэффекта Яна–Теллера может быть рассмотрен в рамках туннельного гамильтониана [16], когда движение системы представляет собой локализованные колебания в минимумах АП, сопровождаемые туннелированием между ними. При этом предполагается, что глубина минимумов АП больше характерного упругого кванта, а частота туннелирования мала.

Рассмотрим задачу о минимизации функционала полной энергии $E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{T}_Q + \hat{V}_{el} + \hat{V}_Q + \hat{V}_{vib}, \quad (6)$$

где \hat{T}_Q — кинетическая энергия ядер, а пробная функция

$$\Psi = \sum_{M=1}^4 c_M \varphi_M^{(\sigma)} \chi_M^{(\sigma)}, \quad (7)$$

где $\varphi_M^{(\sigma)}$ и $\chi_M^{(\sigma)}$ — электронная и колебательная волновые функции, центрированные в минимуме $PJT_\sigma^{(M)}$.

Варьирование $E|\Psi\rangle$ приводит к матричному уравнению вида

$$\begin{pmatrix} H & H_q & H_d & H_q \\ H_q & H & H_q & H_d \\ H_d & H_q & H & H_q \\ H_q & H_d & H_q & H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & S_q & S_d & S_q \\ S_q & 1 & S_q & S_d \\ S_d & S_q & 1 & S_q \\ S_q & S_d & S_q & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где в силу эквивалентности минимумов РТТ $_{\sigma}$ в матрицах гамильтониана \hat{H} (6) и перекрытия присутствуют по три типа матричных элементов. Уравнение (8) позволяет определить туннельные состояния и туннельные уровни энергии. Собственные векторы (8) имеют вид

$$\begin{aligned} \mathbf{c}_1 &= \frac{1}{2}(1, 1, 1, 1), & \mathbf{c}_2 &= \frac{1}{2}(1, -1, 1, -1), \\ \mathbf{c}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\sin\theta, \cos\theta, \sin\theta, -\cos\theta), \\ \mathbf{c}_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\cos\theta, \sin\theta, -\cos\theta, -\sin\theta). \end{aligned} \quad (9)$$

Векторы \mathbf{c}_3 и \mathbf{c}_4 вырождены, что оставляет произвол в выборе фазы θ . При $\theta = 0$

$$\begin{aligned} |\Psi_{A_{1g}}\rangle &= c_{\sigma}|A_{1g}\rangle\chi_{a_{1g}} + \frac{d_{\sigma}}{\sqrt{2}}\{|E_u^{(1)}\rangle\chi_{e_u^{(1)}} + |E_u^{(2)}\rangle\chi_{e_u^{(2)}}\}, \\ |\Psi_{\Sigma}\rangle &= -c_{\sigma}|A_{1g}\rangle\chi_{\Sigma} - \frac{d_{\sigma}}{\sqrt{2}}\{|E_u^{(1)}\rangle\chi_{e_u^{(1)}} - |E_u^{(2)}\rangle\chi_{e_u^{(2)}}\}, \\ |\Psi_{E_u^{(1)}}\rangle &= c_{\sigma}|A_{1g}\rangle\chi_{e_u^{(1)}} + \frac{d_{\sigma}}{\sqrt{2}}|E_u^{(1)}\rangle\{\chi_{a_{1g}} + \chi_{\Sigma}\}, \\ |\Psi_{E_u^{(2)}}\rangle &= c_{\sigma}|A_{1g}\rangle\chi_{e_u^{(2)}} + \frac{d_{\sigma}}{\sqrt{2}}|E_u^{(2)}\rangle\{\chi_{a_{1g}} - \chi_{\Sigma}\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где функции $\{|E_u^{(1)}\rangle, |E_u^{(2)}\rangle\}$ имеют вид $\{|E_u^x\rangle, |E_u^y\rangle\}$ для $\sigma = \alpha$ или $\{|E_u^x\rangle, |E_u^y\rangle\}/\sqrt{2}, (-|E_u^x\rangle + |E_u^y\rangle)/\sqrt{2}$ для $\sigma = \beta$. Симметризованные комбинации колебательных функций

$$\begin{aligned} \chi_{a_{1g}} &= \frac{1}{2}(\chi_1^{(\sigma)} + \chi_2^{(\sigma)} + \chi_3^{(\sigma)} + \chi_4^{(\sigma)}), \\ \chi_{e_u^{(1)}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_2^{(\sigma)} - \chi_4^{(\sigma)}), \\ \chi_{\Sigma} &= \frac{1}{2}(-\chi_1^{(\sigma)} + \chi_2^{(\sigma)} - \chi_3^{(\sigma)} + \chi_4^{(\sigma)}), \\ \chi_{e_u^{(2)}} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_1^{(\sigma)} - \chi_3^{(\sigma)}), \end{aligned} \quad (11)$$

и симметрия Σ вибронной и колебательной волновых функций совпадает с симметрией σ -моды. Выражения для туннельных уровней энергии имеют вид

$$\begin{aligned} E_{A_{1g}} &= \frac{H + 2H_q + H_d}{1 + 2S_q + S_d}, & E_{E_u} &= \frac{H - H_d}{1 - S_d}, \\ E_{\Sigma} &= \frac{H - 2H_q + H_d}{1 - 2S_q + S_d}. \end{aligned} \quad (12)$$

Картина туннельного спектра представлена на рис. 4. Туннельные расщепления связаны с частотами туннельных переходов между искаженными конфигурациями кластера CuO_4 , и в случае глубоких минимумов частоты тунnelирования становятся много меньше характерных фононных частот. Отметим, что в случае псевдоэффекта Яна–Теллера симметрия основного вибронного состояния и исходного нижнего электронного состояния может не совпадать в противоположность случаю обычного эффекта Яна–Теллера (закон Хэма) [17]. Как видно из рис. 4, существуют области с $\delta < 0$ (электронный терм ${}^1A_{1g}$ лежит выше терма 1E_u) и $E_{A_{1g}} < E_{E_u}$. В случае псевдоэффекта Яна–Теллера вибронное взаимодействие смешивает различные электронные термы в отличие от обычного эффекта Яна–Теллера, когда электронные функции принадлежат вырожденному уровню. Но в целом в нашем случае трансформационные свойства нижних вибронных состояний те же, что и у функции исходного электронного базиса: Σ -уровень всегда лежит выше A_{1g} - и E_u -уровней [18].

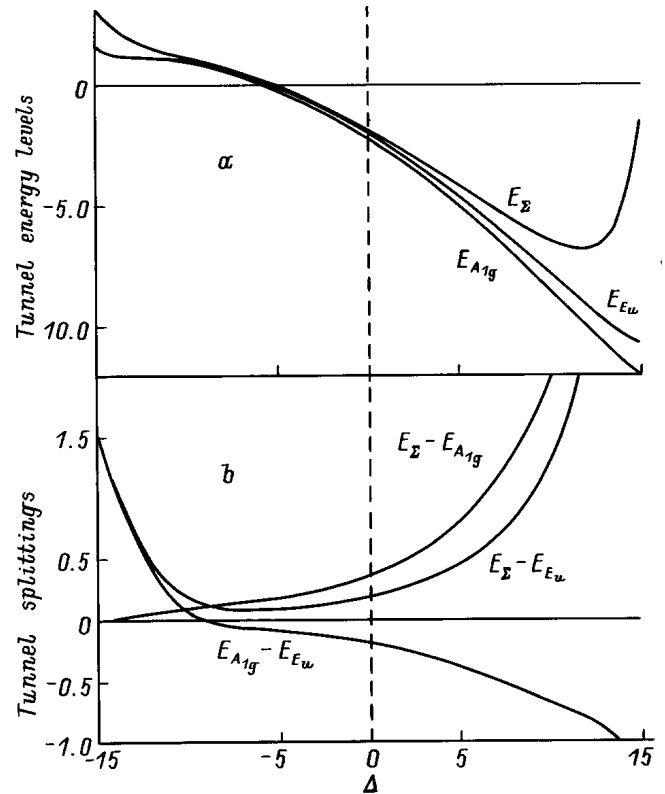


Рис. 4. Зависимость нижних туннельных уровней (a) и величин туннельного расщепления (b) от Δ при $k_e = 3$, $k_{\sigma}/k_e = 0.5$, $k_{\sigma'}/k_{\sigma} = 0.5$, $k_z = 0$ (где $k_i = \sqrt{2E_{JT}^i/\hbar\omega_i}$). В качестве единиц энергии взята величина характерного упругого кванта. Возрастание на краях интервала возможных значений Δ энергии туннельных состояний связано с непригодностью выбранного базиса в случае мелких минимумов.

3. Факторы вибронной редукции

При рассмотрении вибронных эффектов используют понятие факторов вибронной редукции, которые равны отношению приведенного матричного элемента электронного оператора на волновых функциях основного вибронного уровня и на исходных электронных волновых функциях. В случае псевдоэффекта Яна–Теллера вибронный приведенный матричный элемент в общем случае будет линейной комбинацией электронных приведенных матричных элементов.

В схеме сильной связи вибронная волновая функция имеет вид

$$\Psi_{\Gamma\gamma} = \frac{1}{N_{\Gamma}} \sum_{\Gamma_1} c(\Gamma\Gamma_1) \times \sum_{\gamma_1\gamma_2} \varphi_{\Gamma_1\gamma_1} \chi_{\Gamma_2\gamma_2} \langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 | \Gamma\gamma \rangle, \quad (13)$$

где $\Gamma_2 \in \Gamma \times \Gamma_1$, N_{Γ} — множитель нормировки, $c(\Gamma\Gamma_1)$ — амплитуда вибронной функции Γ , порождаемой электронным представлением Γ_1 , $\chi_{\Gamma_2\gamma_2}$ — линейная комбинация колебательных функций эквивалентных минимумов, $\langle \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 | \Gamma\gamma \rangle$ — коэффициент Клебша–Гордана.

Применяя теорему Вигнера–Экарта для вибронного матричного элемента, получим

$$\langle \Psi_{\Gamma} | \hat{V}_{\tilde{\Gamma}} | \Psi_{\Gamma'} \rangle = \sum_{\Gamma_1\Gamma'_1} K_{\tilde{\Gamma}} \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' \\ \Gamma_1 & \Gamma'_1 \end{pmatrix} \langle \varphi_{\Gamma_1} | \hat{V}_{\tilde{\Gamma}} | \varphi_{\Gamma'_1} \rangle, \quad (14)$$

где

$$K_{\tilde{\Gamma}} \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' \\ \Gamma_1 & \Gamma'_1 \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{g_{\Gamma}g_{\Gamma'}}}{N_{\Gamma}N_{\Gamma'}} (-1)^{\Gamma+\tilde{\Gamma}+\Gamma_1} c(\Gamma\Gamma_1)c(\Gamma'\Gamma'_1) \times \sum_{\Gamma_2} (-1)^{\Gamma_2} \langle \chi_{\Gamma_2}^2 \rangle \begin{bmatrix} \Gamma & \tilde{\Gamma} & \Gamma' \\ \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma'_1 \end{bmatrix}. \quad (15)$$

Здесь $\begin{bmatrix} \dots \\ \dots \end{bmatrix}$ — 6 Γ -символ точечной группы G [19],

$\langle \chi_{\Gamma_2}^2 \rangle$ — интеграл нормировки колебательной функции. Фактор $(-1)^{\Gamma}$ равен единице для всех представлений группы D_{4h} , кроме $(-1)^{A_{2g}} = -1$ [20]. В случае эффекта Яна–Теллера формула (15) дает известный результат для фактора вибронной редукции [21]. Из (15) следует, что

$$K_{\tilde{\Gamma}} \begin{pmatrix} \Gamma & \Gamma' \\ \Gamma_1 & \Gamma'_1 \end{pmatrix} = (-1)^{\Gamma+\Gamma'+\Gamma_1+\Gamma'_1} K_{\tilde{\Gamma}} \begin{pmatrix} \Gamma' & \Gamma \\ \Gamma'_1 & \Gamma_1 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Для рассматриваемой задачи $\Gamma_1, \Gamma'_1 = A_{1g}, E_u$, $\Gamma, \Gamma', \Gamma_2, \Gamma'_2 = A_{1g}, \Sigma, E_u$. Ненулевые матричные элементы будут иметь операторы симметрии $\tilde{\Gamma} = A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}, E_u$. На рис. 5, а приведены зависимости от Δ факторов вибронной редукции. Видно, что операторы симметрии Σ' сильно подавлены. При усилении вибронного взаимодействия факторы вибронной редукции стремятся к своим предельным значениям

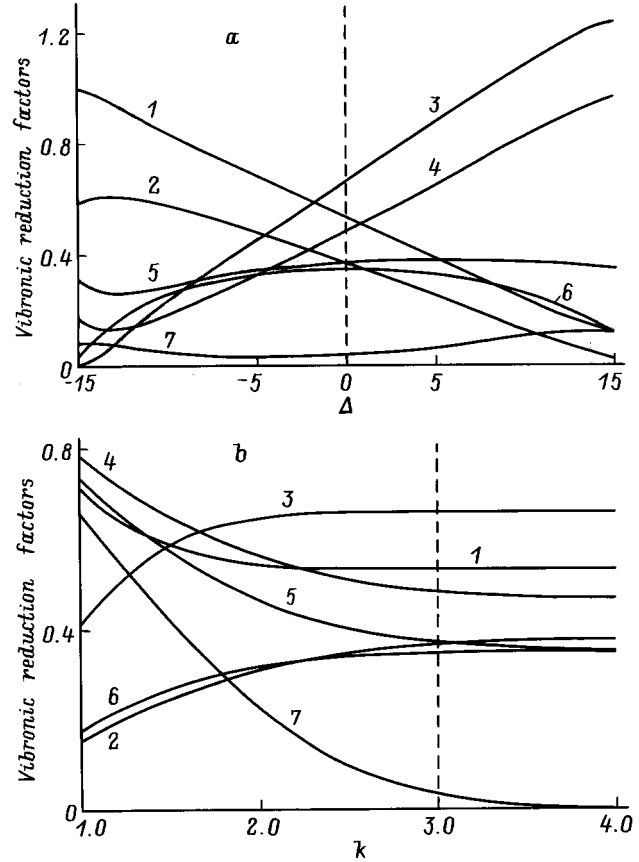


Рис. 5. Факторы вибронной редукции как функция Δ при $k_e = 3$, $k_{\sigma}/k_e = 0.5$, $k_{\sigma'}/k_{\sigma} = 0.5$, $k_z = 0$ (где $k_i = \sqrt{2E_{JT}^i/\hbar\omega_i}$) (а) и как функции параметра k при $k_e = k$, $k_{\sigma}/k_e = 0.5$, $k_{\sigma'}/k_{\sigma} = 0.5$, $k_z = 0$ (б). Числа у кривых: 1 — $K_{A_{1g}} \begin{pmatrix} E_u & E_u \\ E_u & E_u \end{pmatrix}$, 2 — $K_{A_{1g}} \begin{pmatrix} A_{1g} & A_{1g} \\ E_u & E_u \end{pmatrix}$, 3 — $K_{A_{1g}} \begin{pmatrix} E_u & E_u \\ A_{1g} & A_{1g} \end{pmatrix}$, 4 — $K_{A_{1g}} \begin{pmatrix} A_{1g} & A_{1g} \\ A_{1g} & A_{1g} \end{pmatrix}$, 5 — $K_{E_u} \begin{pmatrix} A_{1g} & E_u \\ A_{1g} & E_u \end{pmatrix}$, 6 — $K_{E_u} \begin{pmatrix} A_{1g} & E_u \\ E_u & A_{1g} \end{pmatrix}$, 7 — $K_{\Sigma'} \begin{pmatrix} E_u & E_u \\ E_u & E_u \end{pmatrix}$.

(рис. 5, б), которые могут быть получены из формулы (15) заменой $N_{\Gamma} \rightarrow 1$, $\langle \chi_{\Gamma_2}^2 \rangle \rightarrow 1$.

Компоненты внешнего электрического поля, параллельные плоскости CuO_4 -кластера ($E \perp C_4$), будут индуцировать электродипольные переходы между туннельными состояниями симметрии A_{1g} и E_u . Приведенный вибронный матричный элемент E_u -оператора имеет вид

$$\langle \Psi_{A_{1g}} | \hat{V}_{E_u} | \Psi_{E_u} \rangle = \frac{c_{\sigma}d_{\sigma}}{N_{A_{1g}}N_{E_u}} \left(\langle \chi_{A_{1g}}^2 \rangle + \langle \chi_{E_u}^2 \rangle \right) \times \langle A_{1g} | \hat{V}_{E_u} | E_u \rangle. \quad (17)$$

При значительном вибронном взаимодействии ($N_{\Gamma} \rightarrow 1$, $\langle \chi_{\Gamma_2}^2 \rangle \rightarrow 1$) и при $c_{\sigma} = d_{\sigma} = 1/\sqrt{2}$ матричный элемент электродипольного перехода не перенормируется.

Для E_u -состояний отличен от нуля орбитальный зеемановский вклад, связанный с z -компонентой магнит-

ного поля, что можно описать с помощью известного эффективного спин-гамильтониана для некрамерсова дублета [22]. Вибронное взаимодействие приводит к существенной перенормировке приведенного матричного элемента z -компоненты орбитального момента

$$\langle \Psi_{E_u} | \hat{V}_{A_{2g}} | \Psi_{E_u} \rangle = \frac{\sqrt{2} d_{\sigma}^2 S_q^n}{N_{E_u}^2} \langle E_u | \hat{V}_{A_{2g}} | E_u \rangle. \quad (18)$$

Фактор вибронной редукции в этом случае пропорционален интегралу перекрытия S_q^n колебательных состояний в соседних ямах АП. При усилении вибронного взаимодействия $S_q^n \rightarrow 0$, что приводит к полному замораживанию орбитального момента.

4. Обсуждение результатов

Выше был представлен детальный анализ псевдоэффекта Яна–Теллера для электронных состояний ${}^1A_{1g}$ и 1E_u термов дырочного или электронного CuO_4 -центра в допированных купратах. Нами не рассматривались проблемы, связанные с появлением псевдо-ЯТ-центров, в частности эффекты сильной межцентровой связи, обусловленной наличием общего кислорода, и связь с поворотными модами CuO_4 -кластера (tilting, buckling). Псевдо-ЯТ-центры ответственны за многочисленные проявления ближнего и дальнего кооперативного ЯТ-упорядочения, наблюдаемые в купратах; некоторые из них были рассмотрены ранее [10,23].

Важная проблема связана с влиянием псевдо-ЯТ-центров на кинетику локальных бозонов и сверхпроводимость. В целом это составляет предмет отдельного обсуждения, хотя некоторые эффекты вибронной редукции и изотопический эффект были кратко рассмотрены ранее [8].

В заключении перечислим ряд экспериментальных факторов, которые, на наш взгляд, подтверждают предложенный выше сценарий псевдо-ЯТ-центров в купратах: 1) появление MIR-полос в спектрах поглощения для всех купратных ВТСП-систем [6]; 2) обнаружение синглет-триплетного псевдовыврождения вблизи основного состояния для дырочных центров по данным ЯКР [24]; 3) обнаружение по данным ЭПР медь-кислородного ЯТ-центра с низколежащим триплетным состоянием в соединении $\text{LaSrAl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$, изоструктурном $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [25,26]; 4) наблюдение аномально сильного ангармонизма низкотемпературного теплового движения иона меди в составе гибридной медь-кислородной Q_{e_u} -моды с помощью "метода максимума энтропии" [27]; 5) наблюдение ферроэлектрических аномалий [28]; 6) необычный характер изотоп-эффекта по меди в сверхпроводящих купратах [8]; 7) наблюдение характерных фононных аномалий [4,10,29,30]; 8) обнаружение туннельных парамагнитных центров [7].

Туннельный парамагнитный эффект является следствием необычной синглет-триплетной структуры псевдо-ЯТ-центра с локализацией различных спиновых состо-

яний в различных минимумах АП. Спиновая динамика и релаксация для туннельных парамагнитных центров аномально сильно зависит от величины и ориентации внешнего магнитного поля. Эти центры могут быть сравнительно легко переведены в метастабильное состояние. Существование туннельных парамагнитных центров в зародышах фазы псевдо-ЯТ-центров рассматривалось в [7] как причина аномалий намагнитченности и магнитострикции в оксиде CuO . Возможно, необычные магниторезонансные свойства купрата Eu_2CuO_4 [31] имеют ту же природу.

В данной работе мы не претендуем на исчерпывающий обзор всех экспериментальных свидетельств псевдо-ЯТ-природы CuO_4 -кластеров в допированных купратах и на их сравнение с нашей моделью; это составляет предмет отдельного обсуждения. В то же время следует отметить, что модель псевдо-ЯТ-центров основывается на большом количестве экспериментальных фактов. Результаты данной работы следует рассматривать как первый шаг к построению теории псевдо-ЯТ-решетки в допированных купратах.

Авторы выражают благодарность М.В. Еремину, Б.И. Кочелаеву, С.Ю. Шашкину, А.Е. Никифорову, А.С. Овчинникову, В.Я. Митрофанову и А.Я. Фишману за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Muller. *Z. Phys.* **B64**, 2, 189 (1986); K.A. Muller. *Physica* **C282–287**, 3 (1997).
- [2] И.Б. Берсукер, В.З. Полингер. Вибрационные взаимодействия в молекулах и кристаллах. Наука, М. (1983). 336 с.
- [3] M. Georgiev, M. Borissov. *Phys. Rev.* **B39**, 16, 11 624 (1989); L. Mihailov, M. Georgiev, A. Manov, A. Vavrek, M. Dimitrova, M. Borissov. *Physica* **C235–240**, 2, 2377 (1994).
- [4] Н.М. Плакида. Высокотемпературные сверхпроводники. Международная программа образования, М. (1996). 288 с.
- [5] А.С. Москвин. Письма в ЖЭТФ **58**, 5, 342 (1993).
- [6] А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов. *ЖЭТФ* **105**, 4, 967 (1994).
- [7] А.С. Москвин, И.Б. Крынецкий, Р. Шимчак, Ю.Д. Панов, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов. *ФТТ* **39**, 3, 474 (1997).
- [8] А.С. Москвин, Ю.Д. Панов. *ЖЭТФ* **111**, 2, 644 (1997).
- [9] A.S. Moskvin. *Physica* **C282–287**, 2, 1807 (1997).
- [10] А.С. Москвин, А.С. Овчинников, О.С. Ковалев. *ФТТ* **39**, 11, 1948 (1997).
- [11] A.S. Moskvin. *Physica B*, in press.
- [12] A.S. Alexandrov, N.F. Mott. *Polarons and Bipolarons*. World Scientific, Singapore (1995). 169 p.
- [13] M.J. Rice, Y.R. Wang. *Phys. Rev.* **B36**, 16, 8794 (1988).
- [14] J.E. Hirsch, S. Tang. *Phys. Rev.* **B40**, 4, 2179 (1989).
- [15] U. Opik, M.H.L. Pryce. *Proc. Roy. Soc.* **A238**, 425 (1957).
- [16] И.Б. Берсукер. *ЖЭТФ* **43**, 4(10) 1315 (1962).
- [17] F.S. Ham. *Phys. Rev.* **138**, 4, 1727 (1965).
- [18] G.F. Koster. *Phys. Rev.* **109**, 1, 227 (1958).
- [19] Д.Т. Свиридов, Ю.Ф. Смирнов, В.Е. Троицкий. *Кристаллография* **9**, 6, 807 (1964).

- [20] М. Хамермеш. Теория групп и ее применение к физическим проблемам. Мир, М. (1966). 587 с.
- [21] R. Englman, M. Caner, S. Toaff. *J. Phys. Soc. Jap.* **29**, 2, 306 (1970).
- [22] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс. Наука, М. (1972). 672 с.
- [23] М.Д. Каплан, Д.И. Хомский. Письма в ЖЭТФ **47**, 12, 631 (1988); М.А. Иванов, В.Я. Митрофанов, А.Я. Фишман, А.А. Фогиев. ФНТ **19**, 4, 364 (1993).
- [24] Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.A. Martindale, E. Moshopoulou, J.D. Thompson. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 10, 2069 (1996).
- [25] Т.А. Иванова, Е.Ф. Куковицкий, Е.Н. Набиулина, В.Е. Петрашень, А.Е. Усачев, Ю.В. Яюлоков, В.В. Зеленцов. Письма в ЖЭТФ **57**, 1, 60 (1993).
- [26] A.S. Moskvin, Yu.D. Panov. *Magnetic Resonance in Solids* **2**, 1, 2 (1998).
- [27] M. Takata, E. Nishibori, T. Takayama, M. Sakata, K. Kodama, M. Sato, C.J. Howard. *Physica* **C263**, 1–2, 176 (1996).
- [28] V. Muller, C. Hucho, K. de Groot, D. Winau, D. Maurer, K.M. Rieder. *Solid State Commun.* **72**, 10, 997 (1989).
- [29] L. Pintschovius, W. Reichardt. *Physical Properties of High Temperature Superconductors IV* / Ed. D.M. Ginzberg. World Scientific, Singapore (1994). 295 p.
- [30] S. Lupi, M. Capizzi, P. Calvani, B. Ruzicka, P. Maselli, P. Dore, A. Paolone. *Phys. Rev.* **B57**, 2, 1248 (1998).
- [31] D.C. Vier, S. Schultz, C. Rettori, D. Rao, S.B. Oseroff, M. Tovar, Z. Fisk, S.-W. Cheong. *J. Appl. Phys.* **69**, 10, 4872 (1991).