

НЕДИАГРАММНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛЯРИЗОВАННЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ CuL₃-СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ВТСП-КЕРАМИК

© П.В.Аврамов, С.Г.Овчинников

Институт физики им. Л.В.Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия
(Поступила в Редакцию 21 марта 1996 г.)

Влияние эффектов сильных электронных корреляций на поляризованные рентгеновские CuL₃-спектры поглощения исследовалось в рамках расширенной *p-d*-модели и приближения внезапного возмущения. Структура вакантных заповоротных одноэлектронных Cu_s- и Cu_d-состояний моделировалась в рамках метода самосогласованного поля X_α-рассеянных волн. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными для La_{2-x}Sr_xCuO₄ и YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

До настоящего времени механизм образования рентгеновских CuL₃-спектров поглощения ВТСП-керамик изучался либо в рамках классического одноэлектронного приближения методом многократного рассеяния (см., например, [1,2]), либо при помощи многоэлектронных расчетов, основанных на модели Андерсона [3]. Первый подход не позволяет описывать эффекты сильных электронных корреляций, которые, как было показано в [4], играют заметную роль в механизме образования этих спектров, второй же подход сильно упрощает картину поглощения, сводя спектр к одной белой линии, что не позволяет исследовать сложную заповоротную область.

В настоящее время существует достаточно много экспериментальных данных [3,5], указывающих на то, что в медьсодержащих ВТСП-оксидах механизмы образования CuL_{2,3}-спектров существенно отличаются от простой одноэлектронной картины, основанной на модели кристаллического поля. Эти отличия прежде всего выражаются в проявлении в спектрах электронных переходов в состоянии, отсутствующие в этой модели, — так называемых недиаграммных переходов. Эти особенности формируются или за счет различных эффектов сильных электронных корреляций, или же за счет рассеяния фотоэлектронов на возможных потенциальных барьерах, формируемых атомами окружения, и природой химической связи в исследуемых соединениях. Наиболее ярко эти отличия зафиксированы в работе [5] в CuL₃-спектре YBa₂Cu₃O_{7-δ} (рис. 1).

Авторы этой работы отнесли основной пик *A* белой линии при любых δ к переходу $\text{Cu}2p^63d^9 \rightarrow \text{Cu}2p^53d^{10}$, а пик *B* при $\delta = 0.07-0.30$ — к

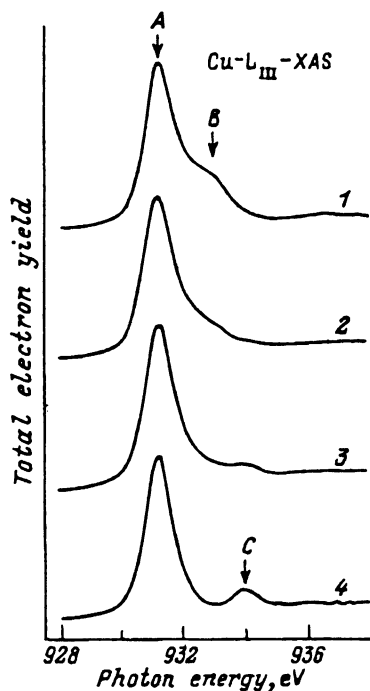


Рис. 1. Экспериментальный [5] спектр соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для различных δ .

δ : 1 — 0.07, 2 — 0.29, 3 — 0.72, 4 — 0.92.

переходу $\text{Cu}2p^63d^9\bar{L} \rightarrow \text{Cu}2p^53d^{10}\underline{L}$, т.е. к проявлению эффектов сильных электронных корреляций, что хорошо соответствует результатам теоретической работы [6], где в рамках модели Андерсона исследовались процессы рентгеновского поглощения остоного $2p$ -уровня меди соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В результате повешения δ (т.е. при уменьшении концентрации электронных вакансий) интенсивность пика B падает до нуля, а вместо него на расстоянии 2.8 eV проявляется пик C , который авторы, основываясь на энергетическом положении основного пика $\text{Cu}L_3$ -спектра соединения Cu_2O_3 [7], отнесли к проявлению ионов меди в состоянии окисления +1. Безусловно, такая интерпретация пика C заслуживает внимания, однако ни в [5], ни в [7] не была дана интерпретация механизма образования $\text{Cu}L_3$ -спектра одновалентной меди. Более того, в [7] не были приведены абсолютные силы осцилляторов поглощения $2p$ -орбиты меди ни в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ни в Cu_2O , что, безусловно, не позволяет корректно анализировать $\text{Cu}L_3$ -спектр сложной смешанной системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, формируемый суперпозицией спектров различных типов ионов меди в состояниях окисления +1, +2 и +3. Таким образом, складывается впечатление, что даже включение в рассмотрение многоэлектронных эффектов не может объяснить все особенности $\text{Cu}L_3$ -спектров медьсодержащих ВТСП-материалов.

Механизм образования рентгеновских $\text{Cu}L_3$ -спектров поглощения исследуемых соединений связан с возбуждением остоного $2p$ -уровня меди рентгеновским квантом и переходом электрона либо на связанное состояние d -типа, либо на s - или d -орбиту в положительной обла-

сти энергии с последующим уходом из системы. Поскольку волновая функция фотоэлектрона принадлежит материнской системе, становится возможным рассчитывать матричные элементы рентгеновских переходов в одноэлектронном приближении.

Как было показано в известной работе [6], в нелегированной системе (с одной электронной вакансией на формульную единицу) существует только один рентгеновский переход $2p^6 d_{x^2-y^2}^9 \rightarrow 2p^5 d^{10}$, несмотря на то что в начальном состоянии за счет гибридизации вакантных состояний существуют две конфигурации типа d^9 и две типа $d^{10} \underline{L}$. Роль многоэлектронных эффектов в легированных системах (с более чем одной вакансией на формульную единицу) за счет появления вкладов $\text{Cu}d^8$, $\text{Cu}d^9 \underline{L}$ и $\text{Cu}d^{10} \underline{L}\underline{L}$ конфигураций является гораздо более сильной. Это приводит к заметным отличиям $\text{Cu}L_3$ -спектров внедренных электронных состояний допированных соединений от спектров нелегированных, выражающимся в появлении shake-up-сателлитов [1,6,7] у белой линии.

Целью настоящей работы является расчет поляризованных $\text{Cu}L_3$ -спектров поглощения в ВТСП-соединениях. Для системы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ расчет проводился с учетом эффектов сильных электронных корреляций. Для учета этих эффектов мы используем точную диагонализацию гамильтониана многозонной $p-d$ -модели для CuO_4 кластера в рамках модели внезапного возмущения, что дает нам энергии и статические веса различных многоэлектронных конфигураций конечных состояний. Матричные элементы рентгеновских переходов $2p \rightarrow s(\epsilon)$, $d(\epsilon)$ рассчитывались для кластеров CuO_6^{10-} , CuO_6^{9-} , CuO_5^{8-} и CuO_5^{7-} неэмпирическим методом самосогласованного поля X_α -рассеянных волн (ССП X_α -РВ), позволяющим наиболее последовательно рассчитывать спектры поглощения в одноэлектронном приближении. Результирующие спектры синтезировались использованием формы линий, полученных методом СП X_α -РВ, и статистических весов и энергий конфигураций, полученных в многозонной $p-d$ -модели. Для всех типов кластеров исследовалась зависимость ряда особенностей в спектрах выше порога ионизации от формы одноэлектронного потенциала d -состояний.

1. Многоэлектронное описание рентгеновского спектра поглощения

1) Ф о р м а п р е д с т а в л е н и я с п е к т р а. Рассмотрим вид спектра поглощения в приближении внезапного возмущения, вызванного образованием внутренней $2p$ -дырки, более известном в одноэлектронных расчетах как модель Ларсона [8-11]. В медных ВТСП-оксидах необходимость учета многоэлектронных состояний возникает за счет сильного кулоновского взаимодействия остовой дырки с $3d$ -электронами меди. В многоэлектронном подходе гамильтониан многозонной $p-d$ -модели, описывающий валентное состояние меди и кислорода, может быть записан в дырочном представлении [12-14]:

$$H = H_d + H_p + H_{pp} + H_{pd},$$

$$H_d = \sum_r H_d(r),$$

$$H_d(r) = \sum_{\lambda\sigma} [(\varepsilon_{d\lambda} - \mu)d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + (1/2)U_d n_{r\lambda}^\sigma n_{r\lambda}^{-\sigma}] + \\ + \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_d n_{r1}^\sigma n_{r2}^{\sigma'} - J_d d_{r1\sigma}^+ d_{r1\sigma'} d_{r2\sigma}^+ d_{r2\sigma'} \right),$$

$$H_p = \sum_i H_p(i),$$

$$H_p(i) = \sum_{\alpha\sigma} [(\varepsilon_{p\alpha} - \mu)p_{i\alpha\sigma}^+ p_{i\alpha\sigma} + (1/2)U_p n_{i\alpha}^\sigma n_{i\alpha}^{-\sigma}] + \\ + \sum_{\sigma\sigma'} \left(V_p n_{i1}^{\sigma'} n_{i2}^{\sigma} - J_p p_{i1\sigma}^+ p_{i1\sigma'} p_{i2\sigma}^+ p_{i2\sigma'} \right),$$

$$H_{pd} = \sum_{i,r} H_{pd}(i, r),$$

$$H_{pd}(i) = \sum_{\alpha\lambda\sigma} \left(T_{\lambda\alpha} p_{i\alpha\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} + \text{h.c.} + V_{\lambda\alpha} n_{r\lambda}^\sigma n_{i\alpha}^{\sigma'} - J_{\lambda\alpha} d_{r\lambda\alpha}^+ d_{r\lambda\sigma} p_{i\alpha\sigma'}^+ p_{i\alpha\sigma} \right),$$

$$H_{pp} = \sum_{(i,j)} \sum_{\alpha\beta\sigma} (t_{\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^+ p_{j\beta\sigma} + \text{h.c.}), \quad (1)$$

где $\varepsilon_{p\alpha}$ и $\varepsilon_{d\alpha}$ — одночастичные энергии p - и d -дырочных орбиталей α и λ соответственно, U_p, U_d — хаббардовские корреляции, V_p, V_d — матричные элементы межатомного кулоновского отталкивания на одних и тех же и различных орбиталях кислорода и меди, J_p, J_d — обменные хундовские интегралы на атомах кислорода и меди, $T_{\lambda\alpha}$ и $t_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы p - d - и p - p -перескоков между ближайшими соседями, $V_{\lambda\alpha}$ и $J_{\lambda\alpha}$ — матричные элементы кулоновского и обменного взаимодействия между ближайшими соседями медь-кислород, μ — химический потенциал, вычисляемый самосогласованно и находящийся внутри диэлектрической щели для нелегированной системы. Очевидно, что качество результатов, получаемых в этой модели, будет зависеть от выбираемого базиса, поэтому необходимо учитывать, как минимум, $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбитали меди и p_s - и p_y -орбитали для всех атомов кислорода. Энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбитали выбиралась равной ε_d , тогда как энергия d_{z^2} -орбитали — равной $\varepsilon_d + \Delta_d$. Энергия p_{xy} -орбиталей выбиралась равной ε_p .

Первые два члена в (1) описывают внутриатомные взаимодействия, включая хаббардовские корреляции U_p и U_d , кулоновские межорбитальные взаимодействия и хундовский обмен. Последние два члена уравнений (1) соответствуют межатомным p - p - и p - d -перескокам и кулоновскому взаимодействию. Параметры гамильтониана (1) мы рассматриваем как эмпирические, они были определены при сопоставлении электронной структуры основного состояния La_2CuO_4 с оптическими и магнитными данными [15]

$$U_p = U_d = \infty, \quad V_p = 3 \text{ eV}, \quad V_d = 4.5 \text{ eV}, \quad J_p = J_d = 0.5 \text{ eV},$$

$$T_{\lambda\alpha} = 1.5\text{eV}, \quad t_{\lambda\alpha} = 0.2\text{eV}, \quad V_{\lambda\alpha} = 0.6\text{eV}, \quad J_{\lambda\alpha} = 0.2\text{eV},$$

$$\varepsilon_d = 0, \quad \Delta_d = 1.5\text{eV}, \quad \varepsilon_p = 2\text{eV}.$$

Для уменьшения числа параметров и без потери общности самые большие кулоновские матричные элементы внутри одной орбитали считаются бесконечно большими. Состояние двух дырок в ячейке CuO_4 может быть синглетным (синглет Жанга-Райса [16]) или триплетным, причем, как показано в [17], при сравнительно небольших изменениях параметров возможен кроссовер между синглетом и триплетом. В нашем случае при $\delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d = 2\text{eV}$ основным состоянием двух дырок является триплет, а при $\delta = 1.5\text{eV}$ — синглет.

Для рассматриваемого кластера CuO_4 с двумя вакансиями полный двухчастичный базис в пределе $U_d = U_p = \infty$ содержит $2^2 \cdot C_6^2 = 60$ состояний. Поскольку спин является квантовым числом, матрица гамильтониана в этом базисе разбивается на четыре блока, один из которых соответствует синглетному состоянию (15×15), а три — триплетным состояниям (6×6 , 8×8 и 1×1). В результате точной диагонализации этих матриц мы получаем набор двухчастичных молекулярных состояний и их энергии с явным учетом сильных электронных корреляций. Отметим, что собственные состояния в двухдырочном кластере всегда являются смесью конфигураций d^8 , $d^9 \underline{L}$ и $d^{10} \underline{L}\underline{L}$. Более подробно многозонная pd -модель, включая описание метода точной диагонализации кластера в конфигурации $\text{Cu}d^9$, описана в [15].

Кулоновское взаимодействие дырок на $\text{Cu}3d$ - и $2p$ -орбиталях в конечном состоянии описывается добавлением к (1) члена

$$H_{c,d} = V_{c,d} \sum_{\lambda\sigma} d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} n_{c\sigma'}, \quad (2)$$

где $n_{c\sigma}$ — оператор числа вакансий в $2p$ -орбитали. Нужно отметить, что в процессе образования CuL_3 -спектров возможно появление конечных состояний из 0-дырочного сектора (переход $2p \rightarrow d(\varepsilon)$ в нелегированной системе), из однодырочного сектора (переходы $2p \rightarrow s(\varepsilon)$ в нелегированной системе, переходы $2p \rightarrow d(\varepsilon)$ в легированной) и двухдырочного сектора (переход $2p \rightarrow s(\varepsilon)$ в легированной системе).

Многоэлектронная волновая функция системы до образования дырки на основной $2p$ -орбитали меди может быть записана в виде

$$\Psi_{\text{in}} = \varphi_{2p}^6 \Psi_{\text{in},0}^{(pd)}, \quad (3)$$

где φ_{2p} — волновая функция $2p$ -электрона, $\Psi_{\text{in},0}^{(pd)}$ — волновая функция основного состояния системы валентных электронов меди и кислорода с энергией $E_{\text{in},0}^{(pd)}$, описываемых гамильтонианом (1) при условии $n_d + n_p + n_h = \text{const}$, где n_d и n_p — концентрации дырок в d -состояниях меди и p -состояниях кислорода, n_h — число дырок в ячейке, равное 1 или 2 в зависимости от степени легирования.

Волновая функция системы в конечном состоянии может быть записана в виде

$$\varphi_f^{(m)} = \varphi_{2p}^5 \varphi_{s,d} \Psi_{f,m}^{(pd)}, \quad (4)$$

где $\varphi_{s,d}$ — волновая функция фотоэлектрона в s - или d -состоянии, на которую переходит фотоэлектрон после возбуждения, с энергией $\varepsilon_{s,d}$, $\Psi_{f,m}^{(pd)}$ — функция терма с номером m системы p - и d -электронов в конечном состоянии с энергией $E_{f,m}^{(pd)}$. Здесь индекс m пробегает все возможные состояния гамильтониана $H + H_{s,d}$, рассчитанные для состояния с вакансией в $\text{Cu}2p$ -орбитали. Очевидно, что в результате процесса поглощения количество вакансий в валентной d -подзоне может уменьшиться на единицу, если переход произойдет на d -орбиталь с энергией, близкой к энергии вакантного связанного состояния, либо останется постоянным, если электрон перейдет в s -состояние или в d -состояние далеко за порогом ионизации. В данной работе считалось, что переход в s -состояния не меняет количества дырок в валентной зоне, а переход в d -состояния уменьшает его на единицу, при этом параметры модели не изменялись. Энергии начального и конечного состояний равны

$$E_{\text{in}} = 6\varepsilon_{2p} + E_{\text{in},0}^{(pd)}, \quad E_{f,m} = 5\varepsilon_{2p} + \varepsilon_{s,d} + E_{f,m}^{(pd)}, \quad (5)$$

а энергия поглощаемого рентгеновского кванта

$$\hbar\omega = \varepsilon_{s,d} - \varepsilon_{2p} + \Delta E_m, \quad \Delta E_m = E_{f,m}^{(pd)} - E_{\text{in},0}^{(pd)}. \quad (6)$$

Электронная структура оксидов меди хорошо описывается в дырочном представлении, в котором мы и будем находить волновые функции и собственные значения энергии в секторах гильбертова пространства с фиксированным числом дырок $n_h = 1, 2$ путем точной диагонализации гамильтониана (1) и (1)+(2).

В дырочном представлении энергия ΔE_m в (6) просто сменит знак

$$\Delta E_m^{(h)} = -\Delta E_m. \quad (7)$$

Вероятность поглощения рентгеновского кванта при переходе в s -состояние (в случае неизменности количества d -вакансий) будет равна

$$W_m = \left| \langle \Psi_{\text{in}} | \text{er} | \Psi_f^{(m)} \rangle \right|^2 = \left| \langle \varphi_{2p} | \text{er} | \varphi_s \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{\text{in},0}^{(pd)} | \Psi_{f,m}^{(pd)} \rangle \right|^2, \quad (8a)$$

а в случае перехода на d -орбиты (с уменьшением количества d -вакансий на единицу)

$$W_m = \left| \langle \Psi_{\text{in}} | \text{er} | \Psi_f^{(m)} \rangle \right|^2 = \left| \langle \varphi_{2p} | \text{er} | \varphi_s \rangle \right|^2 \left| \langle \Psi_{\text{in},0}^{(pd)} | d_{r\lambda\sigma} | \Psi_{f,m}^{(pd)} \rangle \right|^2. \quad (8b)$$

В случае отсутствия сильного кулоновского взаимодействия внутренней $2p$ -дырки с валентными вакансиями ($V_{pd} = 0$) состояния $\Psi_{\text{in},0}^{(pd)}$ и $\Psi_{f,m}^{(pd)}$ ортогональны, и последний сомножитель в (8a), (8b) равен $\delta_{m,0}$. В этом случае вероятность перехода определяется только матричным элементом $\langle \varphi_{2p} | \text{er} | \varphi_{s,d} \rangle$, который вычисляется в одноэлектронном методе.

Параметры рассчитываемых кластеров ВТСП-материалов

Оксид	Литературная ссылка	Кластер	Точечная группа	Расстояние Cu-O, а.е.	Параметр α [23]	Радиус сфер, а.е.
YBaCuO	[22]	CuO ₅ ⁸⁻	C _{4v}	3.674	Cu = 0.707	Cu = 2.59
				4.344	O = 0.744	O ₁ = 2.48
YBaCuO	[22]	CuO ₅ ⁷⁻	C _{4v}	3.674	III = 0.7444	O ₂ = 3.40
				4.344	II = 0.735	III = 6.58
					Cu = 0.707	Cu = 2.59
LaCuO	[21]	CuO ₆ ¹⁰⁻	D _{4h}	3.579	O = 0.744	O ₁ = 2.05
				4.588	III = 0.7444	O ₂ = 2.45
					II = 0.735	III = 7.04
LaSrCuO	[21]	CuO ₆ ⁹⁻	D _{4h}	3.579	Cu = 0.707	Cu = 2.14
				4.588	O = 0.744	O ₁ = 2.05
					III = 0.7444	O ₂ = 2.45
					II = 0.735	III = 7.04

Однако из-за кулоновского взаимодействия (2) состояния валентных p - и d -электронов (дырок) до и после фотоионизации неортогональны. Поэтому не только основной терм, но и различные возбужденные термы конечного состояния вносят вклад в спектр поглощения.

Обозначим интенсивности рентгеновского $2p$ -поглощения, рассчитанные с учетом многоэлектронных эффектов и только в одноэлектронном подходе соответственно $I_{XAS}(\omega)$ и $I_{XAS}^{(0)}(\omega)$. Введем также величину $I_m(\Delta E)$ — спектр электронных p - d -переходов в валентной зоне, определяемый последними сомножителями в (8а), (8б). Спектр I_m состоит из набора δ -функций, интенсивность главного пика пропорциональна многоэлектронным матричным элементам формул (8а), (8б) с $\Psi_{f,0}$, а сателлиты, отстоящие от главного пика на энергию $E_{f,m}^{(pd)} - E_{f,0}^{(pd)}$, имеют интенсивность, определяемую матричными элементами с волновыми функциями $E_{f,m}^{(pd)}$ более высоко лежащих конфигураций с $t \neq 0$.

С учетом введенных обозначений из (8а), (8б) следует, что

$$I_{XAS}(\hbar\omega) = \sum_m I^{(0)}(\hbar\omega - \Delta E_m^{(h)}) I_m(\Delta E_m^{(h)}). \quad (9)$$

Таким образом, полный спектр поглощения является произведением двух спектров: дискретного спектра I_m переходов t внутри системы p - и d -электронов (дырок) и одноэлектронного спектра $I^{(0)}$ переходов $2p \rightarrow s(\varepsilon)$, $d(\varepsilon)$ как до, так и за порогом ионизации.

2) Одноэлектронный расчет CuL_3 -спектров поглощения. В настоящее время наиболее последовательным методом, применяющимся для расчета рентгеновских спектров поглощения nd -металлов вблизи порога ионизации в одноэлектронном подходе, является метод самосогласованного поля X_α -рассеянных волн (ССП X_α -РВ) [18]. В данной работе для расчета электронной структуры кластеров CuO_6^{10-} , CuO_6^{9-} ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) и CuO_5^8 , CuO_5^{7-} ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), соответствующих состояниям меди +2 и +3, использовался программный комплекс X_α -OMEGA [19], а для расчета электронных волновых функций и интенсивностей рентгеновских переходов $\text{Cu}2p \rightarrow \text{Cu}(\epsilon)$, $\text{Cu}d(\epsilon)$ в дишольном приближении во всей области энергий использовалась программа X_α -CONTINUOUS [20]. Параметры рассчитываемых кластеров выбирались согласно межъядерным расстояниям [21,22]. Параметры кластеров приведены в таблице.

Характерной особенностью метода СПП X_α -РВ наряду с использованием обычного слэтеровского приближения на обменно-корреляционный член $V_{\text{ex}} = -6\alpha[(3/8\pi)\rho(r)]^{1/3}$ (где α — слэтеровская константа обменного взаимодействия, выбираемая для каждого типа атомов согласно работе [23], а $\rho(r)$ — полная электронная плотность в точке r) является использование так называемого МТ-приближения формы потенциала, формируемого ядерным и электронным зарядами. Это приближение заключается в том, что все пространство молекулы или кластера разбивается на три типа областей: атомные сферы (тип 1), в центре которых находятся ядра атомов, с радиусами, выбираемыми по процедуре Нормана [24], межсферная область (тип 2) и внешняя сфера (тип 3), центр и радиус которой выбираются из условий минимизации междсферной области и касания атомных сфер. Внутри областей типов 1 и 3 потенциал сферически усредняется, а во второй области выбирается постоянным. Это приближение, на наш взгляд, достаточно грубое, однако оно позволяет в рамках техники рассеянных волн использовать очень широкий базис (вплоть до $l = 12$) и рассчитывать электронные волновые функции и, следовательно, интенсивности рентгеновских переходов как до, так и за порогом ионизации.

3) Синтез результирующих поляризованных CuL_3 -спектров. Дипольные правила отбора в поляризованных CuL_3 -спектрах определяются интегралом по трем угловым гармоникам

$$|(Y_{l_c m_c}(r)|Y_{l_\gamma m_\gamma}(r)|Y_{l_f m_f}(r)|^2, \quad (10)$$

где $Y_{l_c m_c}(r)$ описывает начальное остовное $2p$ -состояние, $Y_{l_\gamma m_\gamma}(r)$ описывает поляризованное фотонное поле, а $Y_{l_f m_f}(r)$ — угловая гармоника конечного вакантного состояния s - или d -типа. Значение этих интегралов отлично от нуля только в случае $m_c + m_\gamma + m_f = 0$ [25]. Тогда, согласно [1], z -поляризованный CuL_3 -спектр будет выражаться как

$$I_z = 2/3I_{2,0} + I_{2,1}, \quad (11a)$$

а xy -поляризованный спектр как

$$I_{xy} = I_{2,2} + 1/6I_{2,0} + 1/2I_{2,1}. \quad (11b)$$

Форма конечных спектров, учитывающих как плотность вакантных одноэлектронных состояний и степень легирования соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, так и эффекты сильных корреляций в легированных и нелегированных ячейках, синтезировалась сложением контуров одноэлектронных спектров по формулам (9), (11a) и (11b) с учетом соотношения (10). Так, xy -поляризованный спектр нелегированного La_2CuO_4 формировался одноэлектронным переходом из конфигурации $\text{Cu}d^9$ в единственно возможную конфигурацию $\text{Cu}d^{10}$ с интенсивностью 0.3428 и энергией 2.03 eV с использованием одноэлектронных контуров компонент спектра, рассчитанных для кластера CuO_6^{10-} методом ССП X_α -РВ. Поляризованные спектры ячеек с двумя вакансиями в триплетном основном состоянии более сложны: так, xy -компонента формируется переходами из основного двухдырочного состояния в четыре конфигурации конечного состояния с вакансией в $\text{Cu}2p$ -остовной орбитали из однодырочного сектора с весами 0.0560, 0.2241, 0.0037 и 0.0285, а z -компонента — с весами 0.2238, 0.0000, 0.0148 и 0.0000. Энергии этих четырех конфигураций соответственно равны 1.9405, 2.1424, 9.8151 и 10.3131 eV. Формы компонент этого спектра рассчитывалась методом ССП X_α -РВ для кластера CuO_6^{9-} , моделирующего в одноэлектронном приближении состояние меди +3. Интегральная интенсивность поляризованных допороговых линий зависит только от заполнения соответствующих вакантных d -орбиталей ($x^2 - y^2$ или z) в начальном состоянии согласно правилам отбора по Δm (11a) и (11b), а количество многоэлектронных переходов зависит от количества конфигураций в конечном состоянии. В нашей модели мы не учитывали орторомбического искажения CuO_2 -плоскости, что приводит к отсутствию белой линии в z -компоненте в спектрах недопированного соединения в нашей модели из-за отсутствия вклада d_{z^2} -орбитали в начальное состояние, тогда как появление ее в спектрах допированного соединения описывается как смешивание состояний $d^8(d_{x^2-y^2} + d_{z^2})$ и $d^9L(d_{z^2})$ с весами $(0.38)^2$ и $(-0.46)^2$ соответственно.

$\text{Cu}L_3$ -спектры синглетного состояния синтезировались по той же методике. Интенсивности переходов в конечные конфигурации в xy -поляризованном спектре составили 0.222, 0.001, 0.042 и 0.000, а в z -поляризации — 0.000, 0.005, 0.000 и 0.002, энергии конфигураций равны 2.139, 2.280, 10.363 и 10.956 eV соответственно. Как видно, в синглетном состоянии плотность связанных вакантных d_{z^2} -состояний практически равна нулю.

Спектр легированного соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ с $x = 0$ строился из спектра La_2CuO_4 с весом 0.8 и спектра (синглетного или триплетного) LaSrCuO_4 с соответствующими весами.

Подчеркнем, что приведенные здесь веса и энергии различных многоэлектронных конфигураций получены с использованием фиксированных ранее значений параметров гамильтониана (1) [15], эти параметры не рассматривались как подгочные и не варьировались в данной работе.

2. Обсуждение результатов

1) С о е д и н е н и е $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. На рис. 2, *a* изображены экспериментальные $\text{Cu}L_3$ -векторы La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ [1] в xy -поляризации, на рис. 2, *b* показаны теоретические xy -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 , LaSrCuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ в случае, когда основным двухдырочным состоянием является триплет, а на рис. 2, *c* представлены теоретические xy -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 , LaSrCuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ в случае, когда основным двухдырочным состоянием является синглет.

На рис. 3, *a* изображены экспериментальные $\text{Cu}L_3$ -спектры La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ [1] в z -поляризации, на рис. 3, *b* — теоретические z -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 , LaSrCuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ в случае, когда основным двухдырочным состоянием является триплет, а на рис. 3, *c* — теоретические z -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 , LaSrCuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ в случае, когда основным двухдырочным состоянием является синглет.

В xy -поляризации как экспериментального, так и теоретического спектра нелегированного соединения La_2CuO_4 (рис. 2) отсутствуют какие-либо недиаграммные линии до порога ионизации. Однако в экспериментальном z -поляризованном спектре (рис. 3) видна достаточно интенсивная белая линия, полностью отсутствующая в теоретическом спектре. Это отличие связано с тем, что в данной работе не учитывалось орторомбическое искажение CuO_2 -плоскости, которое, как было показано в работе [26], приводит к подобному эффекту. Форма линии запороговой части спектров как в z -, так и в xy -поляризации, как это отмечалось ранее в одноэлектронном подходе [2], описывается удовлетворительно.

Основным отличием экспериментальных спектров легированного соединения от спектров нелегированного является резкое увеличение интенсивности белой линии в z -поляризации (рис. 3). Отсутствие белой линии в теоретическом z -поляризованном спектре легированного соединения в синглетном основном состоянии и присутствие ее в триплетном (рис. 3) говорит о том, что основным состоянием в ячейках с двумя электронными вакансиями является триплет. Белая линия в этом случае формируется переходом из основного состояния в конечное состояние с $\text{Cu}2p$ -вакансией и существенным заполнением d_{z^2} -состояний в орбитах $d^8(d_{x^2-y^2} + d_{z^2})$ и $d^9L(d_{z^2})$ (веса 0.38^2 и $(-0.46)^2$ соответственно), с энергией перехода 1.94 eV и интенсивностью 0.2238. Интенсивность перехода, соответствующего белой линии, в z -поляризации для второй по энергии конфигурации равна нулю.

Наша модель удовлетворительно описывает малоинтенсивный длинноволновый сателлит в xy -поляризации, формируемый первой по энергии конфигурацией конечного состояния с основной $2p$ -вакансией (интенсивность перехода 0.0560) и зафиксированный в экспериментальном спектре (рис. 3) с энергией, лежащей на 0.4 eV ниже белой линии [1]. Белая линия в xy -поляризации в триплетном состоянии формируется второй по энергии конфигурацией с энергией перехода, равной 2.14 eV, и интенсивностью 0.2241. Интенсивности переходов в две последующие высокоэнергетические конфигурации с энергиями переходов 9.82 и 10.31 eV в этих спектрах практически равны нулю, поэтому белые

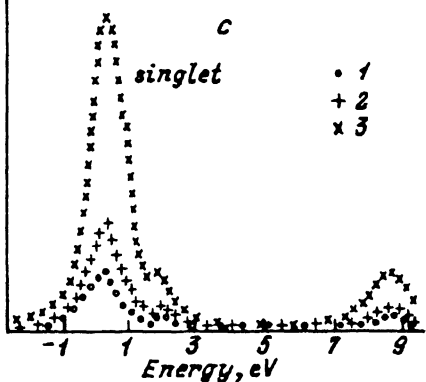
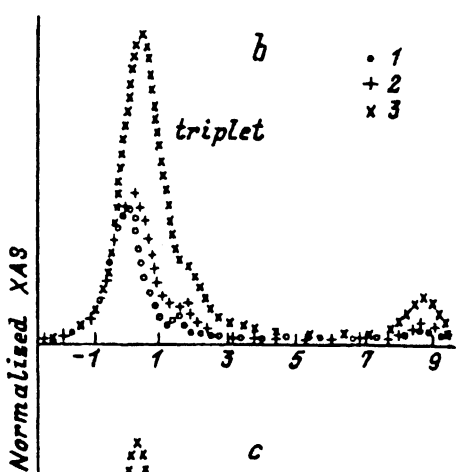
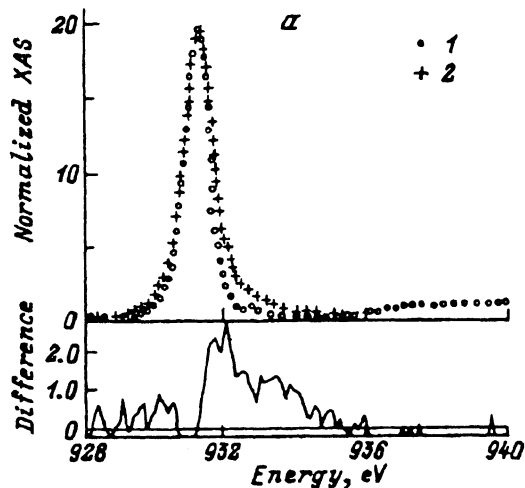


Рис. 2. Экспериментальные CuL_3 -спектры La_2CuO_4 (1) и $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ (2) [1] в xy -поляризации (а), теоретические xy -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $LaSrCuO_4$ (2) и $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ (3) в случае, когда основным двухдырочным состоянием является триплет (б), и теоретические xy -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $LaSrCuO_4$ (2) и $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ (3) в случае, когда основным двухдырочным состоянием является синглет (с). $E \parallel ab$.

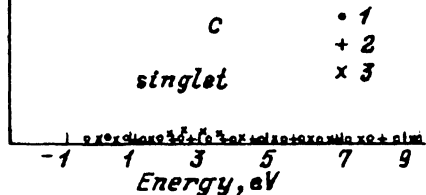
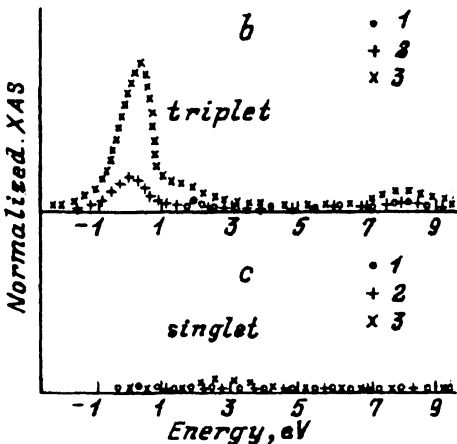
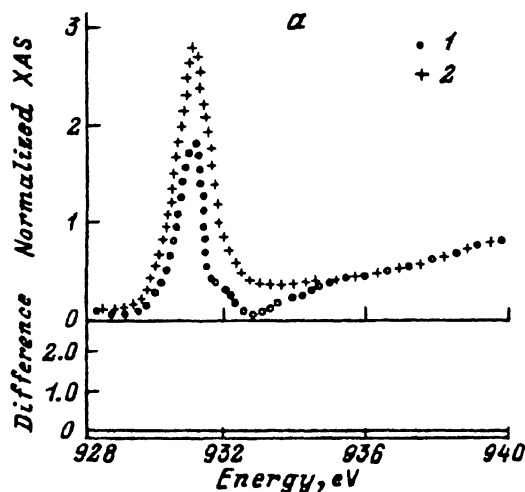


Рис. 3. Экспериментальные CuL_3 -спектры La_2CuO_4 (1) и $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ (2) [1] в z -поляризации (а), теоретические z -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $LaSrCuO_4$ (2) и $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ (3) в случае, когда основным двухдырочным состоянием является триплет (б), теоретические z -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $LaSrCuO_4$ (2) и $La_{1.92}Sr_{0.08}CuO_4$ (3) в случае, когда основным двухдырочным состоянием является синглет (с). $E \parallel c$.

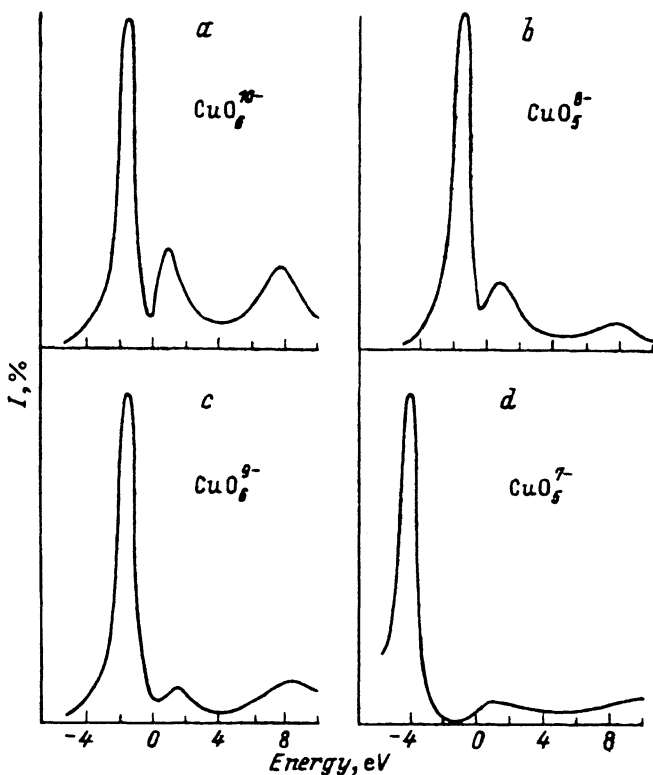


Рис. 4. Одноэлектронные CuL_3 -спектры кластеров CuO_6^{10-} и CuO_6^{9-} (а), CuO_5^{8-} и CuO_5^{7-} (б).

линии, относимые к ним, практически не проявляются в запороговых областях этих спектров. Запороговая часть этих спектров в основном формируется суперпозицией линий первых двух конфигураций. Малое энергетическое расщепление между ними и большие (по сравнению с белой линией) полуширины особенностей приводят только лишь к небольшому заплыванию спектров в положительной области. В отличие от работы [4] в наших расчетах зафиксирована заметная интенсивность s -состояний в запороговой области (энергия пика около 8 eV), что мы связываем прежде всего с кластерным эффектом. Природа слабовыраженного плеча в теоретических спектрах с энергией примерно 2 eV в обеих поляризациях является одноэлектронной и будет обсуждаться далее.

2) С о е д и н е н и е $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Как было показано выше, в CuL_3 -спектре соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ наибольший интерес представляет коротковолновый сателлит, отстоящий на 2.8 eV от белой линии при значении δ , близком к единице. В этом случае ($\delta \approx 1$) в системе отсутствуют двухдырочные высококоррелированные электронные состояния, поэтому моделирование электронной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ проводилось только в одноэлектронном кластерном подходе ССП X_α -РВ для кластеров CuO_6^{8-} и CuO_5^- . Спектр кластера CuO_5^{8-} соответствует степени окисления +2 иона меди второго ти-

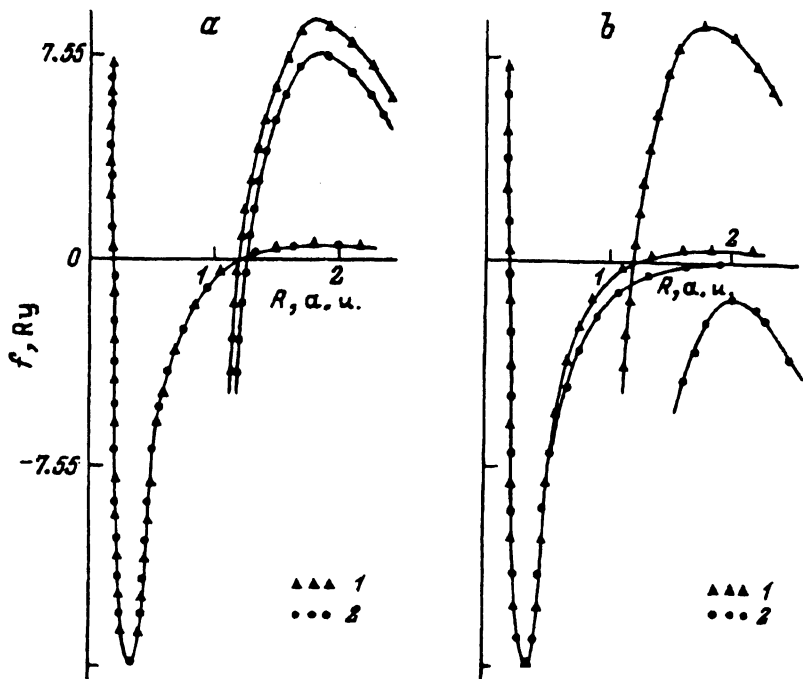


Рис. 5. Одноэлектронные потенциалы $Cu d$ -состояний кластеров CuO_5^{10-} (1) и CuO_5^{9-} (2) (а), CuO_5^{8-} (1) и CuO_5^{7-} (2) (б).

па в кислорододефицитном соединении $YBa_2Cu_3O_6$, а спектр кластера CuO_5^- — степени окисления +3 иона меди второго типа, наблюдаемой в соединении $YBa_2Cu_3O_7$. Формально состояние окисления ионов меди второго типа в последнем случае равно +2.5, однако, учитывая хорошо известный факт [1,27], что один центр легирования в ВТСП-соединениях действует на два иона меди, мы считали, что кластер CuO_5^- хорошо описывает электронную структуру меди в при $\delta \approx 0$.

На рис. 4 приведены теоретические CuL_3 -спектры этих кластеров. Интерпретация соответствующих экспериментальных спектров (рис. 1), данная авторами работы [5], приводилась выше. Как хорошо видно, в спектрах обоих кластеров присутствует интенсивное коротковолновое плечо, отстоящее от белой линии на 2.8 eV и аналогичное пику C в экспериментальных спектрах соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (рис. 1) с большим δ . Так же как и в эксперименте, переход от одной вакансии на одну формульную единицу к двум вакансиям (что эквивалентно уменьшению заряда кластера на единицу при неизменности атомного окружения меди или же $CuO_5^{8-} \rightarrow CuO_5^{7-}$) приводит к резкому снижению интенсивности этого пика. С уменьшением δ (т.е. при увеличении концентрации электронных вакансий) интенсивность пика C падает и вместо него возникает интенсивный сателлит B , который, согласно [5], и связан с проявлением сильных электронных корреляций. Объяснение возникновения пика C при переходе к кислорододефицитным системам, на наш взгляд, можно получить из анализа одноэлектронных

Cu*d*-потенциалов. Как видно (рис. 5), потенциалы Cu*d*-состояний кластеров CuO₆¹⁰⁻ и CuO₅⁸⁻, соответствующих состоянию меди +2, имеют горб в положительной области аналогично потенциалу *f*-электронов в редкоземельных элементах [27]. Наличие такого барьера в потенциале приводит к появлению квазистационарных электронных состояний в положительной области энергии, которые в свою очередь проявляются в спектрах поглощения как высокоинтенсивные недиаграммные линии (спектры гигантского резонанса в лантаноидах) [28].

Однако в отличие от *f*-состояний потенциал Cu*d*-электронов чувствителен к особенностям атомного окружения и химической связи. Так, сравнение расчетных данных для кластеров меди +2 (CuO₆¹⁰⁻ и CuO₅⁸⁻) с данными для кластеров меди +3 (CuO₆⁹⁻ и CuO₅⁷⁻), что эквивалентно переходу от одной вакансии на формульную единицу к двум, показывает, что происходит понижение положительного барьера потенциала (рис. 5), существенно более сильно выраженное в кластере CuO₅⁷⁻, что в свою очередь приводит к сильному уменьшению интенсивности порогового сателлита. Относительно небольшое изменение высоты барьера в кластере CuO₆⁹⁻, на наш взгляд, является причиной того, что при уменьшении степени легирования *x* в соединении La_{2-*x*}Sr_{*x*}CuO₄ структура, аналогичная пику *C* в иттриевой керамике, не выделяется в запороговой области, как это происходит в системе YBa₂Cu₃O_{7- δ} . Таким образом, нельзя исключать тот факт, что в CuL₃-спектрах ВТСП-соединений с большой концентрацией ионов Cu²⁺ могут наблюдаться линии, обусловленные положительным барьером в Cu*d*-потенциалах, который порождает высокую плотность квазистационарных Cu*d*-состояний вблизи порога ионизации. Повышение степени окисления меди приводит к понижению барьера и в свою очередь к сильному падению интенсивности пика, отражающего плотность квазистационарных состояний в положительной области энергии.

Таким образом, на основании теоретических расчетов мы можем сделать следующие выводы.

1) Процесс легирования La₂CuO₄ приводит к увеличению плотности вакантных Cu*d*_{*z*2}-орбиталей. Основным состоянием двух вакансий на одну формульную единицу в соединениях типа La_{2-*x*}Sr_{*x*}CuO₄ является триплет, который хорошо описывает как *xy*-, так и *z*-поляризованные CuL₃-спектры этого соединения. Белую линию *z*-поляризованного спектра формирует первая конфигурация конечного состояния с основной Cu2*p*-дыркой, а *xy*-спектра — вторая возбужденная относительно основного состояния конфигурация с энергией 0.2 eV.

2) Влияние эффектов сильных электронных корреляций на запороговую часть спектров мало из-за незначительного энергетического расщепления первых двух конфигураций конечного состояния и большой естественной полуширины пиков в этой спектральной области.

3) В CuL₃-спектрах соединения YBa₂Cu₃O_{7- δ} интенсивность пика, лежащего на 2.8 eV выше белой линии, отражает высоту потенциально-го барьера Cu*d*-состояний, который резко уменьшается при повышении степени окисления меди.

Авторы благодарят Научный совет по проблеме ВТСП за поддержку в рамках проекта 95027 Государственной программы «Высокотемпературная сверхпроводимость» и Международный научный фонд за поддержку в рамках проекта JD6100.

Список литературы

- [1] M. Pompa, C. Li, A. Bianconi, A. Congiu Castellano, S. Della Longa, A.M. Flank, P. Lagarde, D. Udron. *Physica C* **184**, 51 (1991).
- [2] P.V. Avramov, S.Ph. Rusankin, G.M. Zhidomorov. *Phys. Rev.* **B46**, 6495 (1992).
- [3] Y. Seino, A. Kotani, A. Bianconi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 815 (1990).
- [4] M. Pompa, P. Castricci, C. Li, D. Udron, A.-M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yosida, S. Della Longa, A. Bianconi. *Physica C* **184**, 102 (1991).
- [5] O. Strbel, G. Kaindl, A. Kolodziejczyk, W. Shafer, R. Kiemel, S. Loorsch, S. Kemmler-Sack. *J. Magn. Magn. Mater.* **76 & 77**, 97 (1988).
- [6] Y. Seino, K. Okada, A. Kotani. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 1384 (1990).
- [7] A. Bianconi, A.C. Castellano, M. de Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank, A. Marcelli. *Solid State Commun.* **63**, 1009 (1987).
- [8] S. Larson. *Chem. Phys. Lett.* **32**, 401 (1974).
- [9] S. Larson. *Chem. Phys. Lett.* **40**, 362 (1976).
- [10] S. Larson. *Phys. Scripta* **21**, 558 (1980).
- [11] S. Larson, M. Braga. *Chem. Phys. Lett.* **48**, 596 (1977).
- [12] V.J. Emery. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
- [13] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams. *Solid State Commun.* **62**, 681 (1987).
- [14] Yu.B. Gaididei, V.B. Loktev. *Phys. Stat. Sol. (b)* **174**, 147 (1988).
- [15] С.Г. Овчинников. *ЖЭТФ* **102**, 127 (1992).
- [16] F.C. Zhang, T.M. Rice. *Phys. Rev.* **B37**, 3559 (1988).
- [17] S.G. Ovchinnikov. *Mod. Phys. Lett.* **B5**, 531 (1991).
- [18] F.W. Kutzler, C.R. Natoli, D.K. Misimer, S. Doniach, K.O. Hodson. *J. Chem. Phys.* **73**, 3274 (1980).
- [19] С.Ф. Рузанкин. *ЖСХ* **20**, 953 (1979).
- [20] С.Ф. Рузанкин, В.И. Неманова, А.В. Кондратенко. *ЖСХ* **27**, 162 (1986).
- [21] J.D. Jorgensen, H.-B. Schutter, D.G. Hinks. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024 (1987).
- [22] P. Bordet, C. Chailont, J.J. Capponi, J. Chenares, M. Maresio. *Nature* **327**, 687 (1987).
- [23] K. Schwarz. *Phys. Rev.* **B5**, 2466 (1972).
- [24] J.G. Norman. *J. Chem. Phys.* **61**, 4630 (1974).
- [25] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория.* Гос. Изд-во физ.-мат. лит. М. (1963).
- [26] С.Г. Овчинников. *ФТТ* **35**, 3, 617 (1993).
- [27] U. Fano, J. Cooper. *Rev. Mod. Phys.* **40**, 441 (1976).
- [28] Т.М. Зимкина, А.С. Шулаков, А.Р. Брайко. *ФТТ* **23**, 7, 2006 (1981).