

Эффекты сильных электронных корреляций в рентгеновских и электронных спектрах ВТСП

(Обзор)

© П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: paul@post.krascience.rssi.ru

(Поступил в окончательном виде 15 ноября 1999 г.)

Анализируется современное осостояние теоретических и экспериментальных исследований электронной структуры ВТСП. Показано, что согласование теории и спектроскопического эксперимента в ряде случаев вызывает определенные затруднения из-за проявления в рентгеновских и электронных спектрах эффектов сильных электронных корреляций. Это объясняется тем, что до настоящего времени не была разработана реалистичная модель, в рамках которой были бы с единых позиций описаны как одноэлектронные, так и многоэлектронные механизмы образования спектров соединений, содержащих переходные и редкоземельные элементы. В работе особое внимание уделено модели внезапного возмущения, в терминах которой удалось описать и интерпретировать ряд рентгеновских и электронных спектров, формирующихся с участием как одноэлектронных, так и многоэлектронных эффектов.

Авторы благодарят Научный совет по проблеме ВТСП за поддержку в рамках государственной программы "Высокотемпературная сверхпроводимость".

Введение

Сейчас уже можно уверенно говорить, что открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) дало сильный толчок развитию многих областей как экспериментальной, так и теоретической физики. Наиболее ярко это проявилось в развитии электронной спектроскопии высокого разрешения и теории сильных электронных корреляций. Первые попытки понять особенности электронной структуры высокотемпературных сверхпроводников и связать их с природой ВТСП были сделаны практически сразу после открытия этих соединений [1]. Уже тогда стало ясно, что спектральные данные, полученные методами рентгеновской и электронной спектроскопии, не поддаются прямой и однозначной интерпретации. Это было связано не только со сложностью атомной и зонной структур ВТСП-материалов, но и с проявлением в спектрах эффектов сильных электронных корреляций (СЭК) [2–4].

Детальный анализ литературы, посвященной экспериментальным и теоретическим исследованиям высокотемпературных сверхпроводников, показывает, что к настоящему времени накоплена обширная информация об их электронной структуре. Эта информация была получена преимущественно экспериментальными способами — рентгеноэлектронной и фотоэлектронной спектроскопией, рентгеновской спектроскопией, рентгеновской эмиссионной спектроскопией и спектроскопией рентгеновского поглощения, спектроскопией в оптическом диапазоне.

Фотоэлектронная спектроскопия основных состояний позволила получить информацию о более общих характеристиках электронной структуры — степенях окисления меди и заселенностях многоэлектронных конфигураций, возникающих за счет проявления эффектов СЭК. Рент-

геновские спектры поглощения (XAS) также свидетельствуют о значительной роли СЭК в формировании особенностей электронной структуры ВТСП и, в частности, об их влиянии на электронную структуру вакантных электронных состояний.

Были проведены и теоретические одноэлектронные расчеты электронной структуры ключевых объектов, которые, как правило, не сопровождались теоретическим моделированием существующих спектроскопических экспериментов. В рамках разработанных до настоящего времени одноэлектронных теоретических представлений удалось адекватно описать только ряд особенностей физических экспериментов, в основном для металлических фаз.

С другой стороны, исследования многоэлектронных эффектов в ВТСП модельными методами (модель Андерсона, варианты модели Хаббарда, t - J -модель и др.) безусловно помогли понять в общих чертах роль эффектов СЭК. Однако в подобного рода подходах не было проведено теоретическое моделирование процессов одноэлектронного возбуждения системы, что не позволяет прямо сравнивать теорию с подавляющим большинством экспериментальных данных.

Фактически до настоящего времени складывалась лишь фрагментарная картина электронного строения ВТСП: часть эффектов исследовалась только в одноэлектронных подходах, другая же — только в модельных многоэлектронных. Это связано с тем, что до настоящего времени не была разработана реалистичная модель, позволяющая с единых позиций описывать большой массив экспериментальных данных, в которых бы проявлялись как одноэлектронные, так и многоэлектронные эффекты (к примеру, рентгеновские спектры поглощения и различные электронные спектры).

1. Основные сведения об электронной структуре высокотемпературных сверхпроводников

1.1. Электронные спектры сверхпроводников. Как показывает анализ литературы [3,5–13], наиболее часто исследовались $Cu2p$ -XPS-спектры меди, относительно легко измеряемые в ходе эксперимента. Анализ этих спектров важен для получения информации о валентном и зарядовом состояниях меди в соединениях. На рис. 1 представлены типичные $Cu2p$ -XPS спектры соединений CuO , $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($x = 0, 0.15$) и Cu_2O [3,5]. В отличие от спектра Cu_2O спектры CuO и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ имеют две интенсивных структуры, которые авторы относят к переходам в состояния $3d^{10}$ и $3d^9$. Сложная структура $3d^9$ -пика возникает из-за кулоновского взаимодействия $2p$ - и $3d$ -вакансий в конечном состоянии, что приводит к почти прямоугольной форме этой особенности у "хороших" (полученных при определенных условиях) образцов. При физической деградации исследуемого образца $3d^9$ -пик сначала становится асимметричным, а затем начинает терять интенсивность.

Сателлитная структура $Cu2p$ -XPS спектров широко использовалась для оценки зарядового распределения в основном состоянии [14,15]. Большинство оценок, сделанных в модели Андерсона, описанной в [16–22], с использованием экспериментальных данных показывают, что в оксидах CuO и $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ вес $3d^9$ -конфигурации не превышает 50–60% и что не наблюдается значительного вклада $3d^8$ -конфигурации.

В литературе также часто встречались работы с ошибочной интерпретацией $Cu2p$ -XPS-спектров, в большинстве делался вывод о значительном вкладе $Cu(+3)$ ионов в химическую связь. Наиболее интересными с теоретиче-

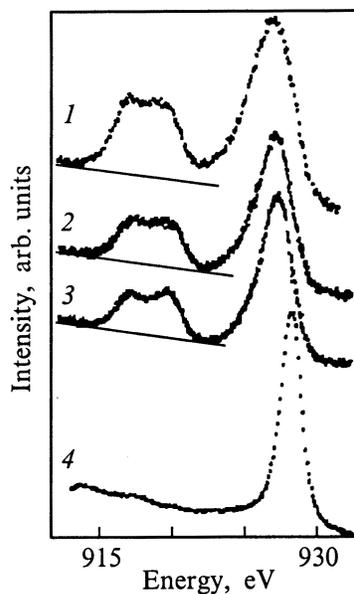


Рис. 1. $Cu2p_{3/2}$ -XPS-спектры [3,5] соединений CuO (1), $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (2), La_2CuO_4 (3) и Cu_2O (4).

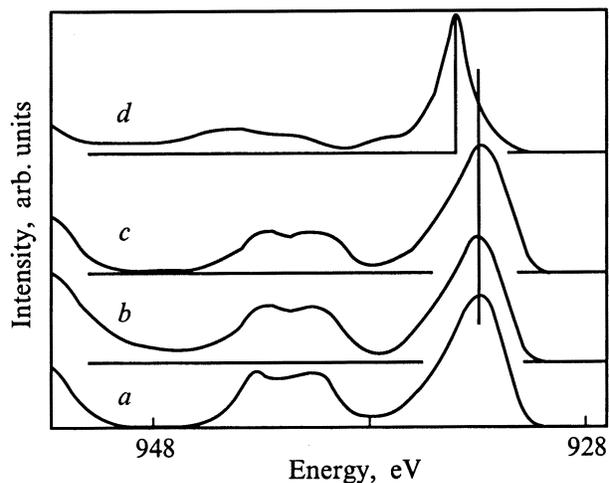


Рис. 2. $Cu2p_{3/2}$ -XPS-спектры [23] соединений CuO (a), La_2CuO_4 (b), $YBa_2Cu_3O_7$ (c) и $NaCuO_2$ (d). Полуширина линии Γ (eV): a — 3.25, b — 3.30, c — 3.20, d — 1.60.

ской точки зрения нам представляются спектры меди +3 соединения $NaCuO_2$ [23] (рис. 2), локальные структурные параметры которого для окружения меди (конкретно кластер CuO_4) близки к исследуемым ВТСП соединениям. Есть два основных отличия $Cu2p$ -XPS-спектра $NaCuO_2$ от спектров La_2CuO_4 и CuO : существенный сдвиг главного и сателлитного максимумов в коротковолновую область и появление дополнительного длинноволнового сателлита с энергией 937.5 eV.

Наличие во всех перечисленных выше рентгеноэлектронных спектрах сложной сателлитной структуры однозначно свидетельствует о том, что валентные электроны в ВТСП сильно коррелированы.

1.2. Рентгеновские спектры поглощения ВТСП-соединений. Наиболее изученными рентгеновскими спектрами поглощения (XAFS) ВТСП-соединений являются CuK -спектры. Они образуются при рентгеновском возбуждении $1s$ -электрона меди на вакантные $Cu p$ -орбиты. В оксидах меди не существует вакантных $Cu p$ -состояний до порога ионизации, поэтому во всех CuK -спектрах ВТСП-соединений и родственных им оксидах не существует интенсивных допороговых линий. Исторически [1] CuK -спектры поглощения прежде всего использовались для определения степени окисления меди в ВТСП. В частности, именно основываясь на анализе этих спектров, первоначально и был сделан ошибочный вывод о значительном участии $Cu(III)$ в формировании электронной структуры La_2CuO_4 . Позднее, основываясь на одноэлектронных расчетах, удалось понять природу основных пиков ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения [24–27]. В этих работах были выделены особенности, которые определялись рассеиванием фотоэлектрона как на ближайших атомах окружения [1,24], так и на последующих координационных сферах [25–27].

Следует особо отметить работу [26], в которой, основываясь на сравнении экспериментального спектра с результатом теоретических одноэлектронных расчетов поляризованных CuK -спектров расширенного кластера, был сделан вывод о том, что пик, лежащий на 7eV выше основного максимума в z -поляризованном спектре, по своей природе является многоэлектронным. Однако в [26] не было сделано каких-либо, пусть качественных, попыток оценить истинность данной гипотезы. CuK -спектры являются хорошо воспроизводимыми, поэтому с высокой точностью их можно использовать для получения разностных спектров при различных условиях и вариациях состава. В экспериментальной работе [28] авторы успешно использовали это свойство CuK -спектров, что позволило им впервые получить спектры двудырочных $\text{Cu}p$ -состояний допированных соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Следует особо подчеркнуть значимость этой работы, так как только в рамках такого подхода стало возможным выделить спектры, соответствующие внедренным электронным состояниям допированных центров.

Другим не менее экспериментально изученным спектром ВТСП-соединений является CuL_3 -спектр. Механизм образования рентгеновских CuL_3 -спектров поглощения связан с возбуждением остонового $2p$ -уровня меди рентгеновским квантом и переходом электрона или на связанное состояние d -типа или на s - или d -орбиту в положительной области энергии с последующим уходом из системы.

До настоящего времени механизм образования рентгеновских CuL_3 -спектров поглощения ВТСП изучался либо в рамках одноэлектронного приближения методом многократного рассеяния (см., например, [2,27]), либо при помощи многоэлектронных расчетов, основанных на модели Андерсона [29]. Первый подход не позволяет описывать эффекты сильных электронных корреляций, которые играют заметную роль в механизме образования этих спектров, второй же подход сильно загрубляет картину поглощения, сводя весь спектр к одной белой линии, что не позволяет исследовать сложную запороговую область. Тем не менее даже в рамках такой упрощенной многоэлектронной схемы образования CuL_3 -спектра поглощения удалось получить интересные результаты. В работе [29] моделирование белой линии (переход в связанные вакантные $\text{Cu}d$ -состояния из остоновых $\text{Cu}2p$ -орбит) CuL_3 -спектров поглощения проводилось как для однодырочных, так и для двудырочных конфигураций кластера CuO_4 в трехзонной $p-d$ -модели. Было показано, что допирование приводит к появлению заметной интенсивности в z -поляризованном спектре. Сравнение результатов работы [29] с результатами работы [30] показывает хорошее согласие теории с рентгеновским экспериментом, что подтверждает существенное увеличение плотности $\text{Cu}d_z$ -состояний в результате допирования.

В настоящее время существует достаточно много экспериментальных данных [29,31] указывающих на то, что

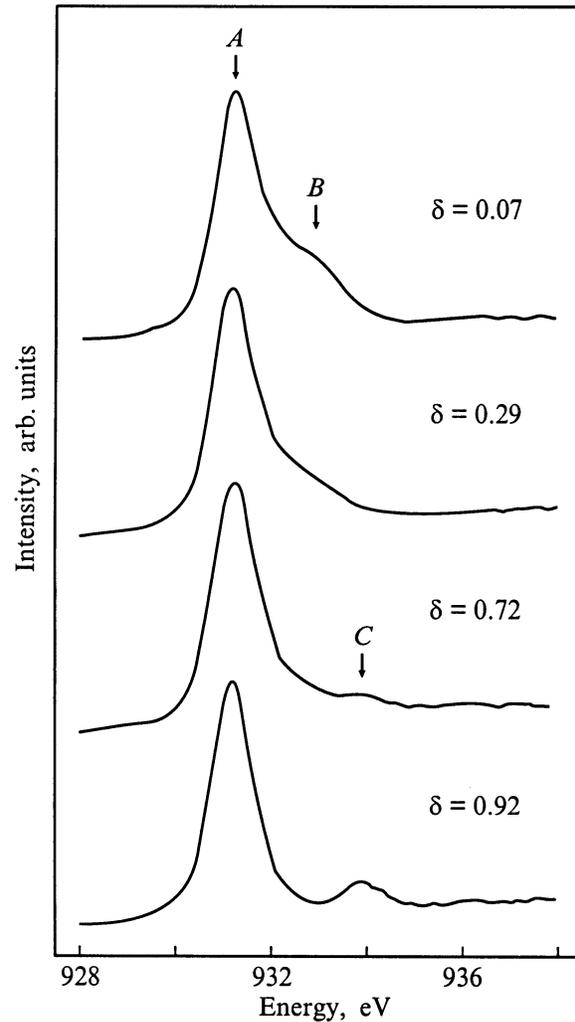


Рис. 3. Экспериментальные рентгеновские CuL_3 -спектры поглощения (XAS) [31] соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для различных δ .

в медьсодержащих ВТСП-оксидах механизмы образования $\text{CuL}_{2,3}$ -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. Такие переходы 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 [31] в CuL_3 -спектре $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (рис. 3).

Авторы работы [31] 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 переходу $\text{Cu}2p^63d^9L \rightarrow \text{Cu}2p^53d^{10}L$, формируемому с участием эффектов сильных электронных корреляций, что хорошо

соответствует результатам теоретической работы [32], где в рамках модели Андерсона исследовались процессы рентгеновского поглощения основного $2p$ -уровня меди соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. В результате повышения δ (т.е. при уменьшении концентрации электронных вакансий) интенсивность пика B падает до 0, а вместо него на расстоянии 2.8 eV проявляется пик C , который авторы, основываясь на энергетическом положении основного пика CuL_3 -спектра соединения Cu_2O [33], отнесли к проявлению ионов меди в состоянии окисления +1. Безусловно, такая интерпретация пика C заслуживает внимания, однако ни в работе [31], ни в [33] не была дана интерпретация механизма образования CuL_3 -спектра одновалентной меди. Более того, в [33] 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 CuL_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 CuL_3 -спектров медьсодержащих ВТСП-материалов.

Согласно [32], в недопированной 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 два типа d^{10} . Роль многоэлектронных эффектов в допированных системах (с более чем одной вакансией на формульную единицу) за счет появления вкладов $\text{Cu}d^8$, $\text{Cu}d^9$ и $\text{Cu}d^{10}$ конфигураций гораздо сильнее. Это приводит к заметным отличиям CuL_3 -спектров внедренных электронных состояний допированных соединений от спектров недопированных, выражающимся в появлении shake-up-сателлитов [2,32,33] у белой линии.

1.3. Рентгеновские спектры основных уровней. В настоящее время в литературе представлена обширная спектральная информация (см., например, [34,35]) по рентгеновским CuK_α -спектрам (переход с $\text{Cu}2p$ -орбиты на предварительно ионизованную рентгеновским квантом $\text{Cu}1s$ -орбиту). Большинство авторов как теоретических, так и экспериментальных работ, в которых исследовались эти спектры, интерпретируют ряд спектральных особенностей в терминах модели Андерсона или двузонной модели Хаббарда. Обычно описываются только механизмы образования спектров для однодырочной конфигурации и не учитывается вклад двухдырочной конфигурации, для которой эффекты корреляций принципиально важны.

В работах [36,37] исследовалось энергетическое смещение главного максимума CuK_α -спектров при переходе из несверхпроводящего в сверхпроводящее состояние ВТСП-оксидов, в том числе и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Было

показано, что только в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ происходит смещение главного максимума CuK_α -спектра на 0.35 eV за счет смены ведущей конфигурации. Теоретические спектры систем с одной дыркой детально описаны в работах [36,37]. Было показано, что в спектре существует слабоинтенсивный сателлит, отражающий плотность $\text{Cu}d^9$ -конфигураций и лежащий на 0.4 eV выше по энергии от основного максимума, отражающего плотность $\text{Cu}d^{10}$ -состояния в $1s$ - и $2p$ -дырочных конфигурациях. Как было показано в [37], сдвиг энергетического положения K_α -линии меди невозможно измерить, не выделяя вкладов сателлитной структуры. Таким образом, анализ этих спектров невозможно проводить без привлечения многоэлектронных подходов.

1.4. Одноэлектронные расчеты электронной структуры купратов. Уже первые попытки описать электронную структуру медьсодержащих ВТСП-материалов неэмпирическими кластерными и зонными одноэлектронными методами, как правило, сопровождались сравнением расчетов с фотоэлектронными или рентгеновскими эмиссионными спектрами этих соединений (см., например, [1–7,38–43]). Эти расчеты давали практически одну картину электронной структуры этих соединений образованной $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -орбитами (рис. 4, см., например, [44,45]).

Однако практически сразу стали видны и принципиальные ограничения их применимости при исследовании ВТСП-материалов.

1) Прежде всего, одноэлектронные расчеты давали нулевой магнитный момент на меди, тогда как экспериментально все недопированные ВТСП-соединения являются антиферромагнетиками с магнитным моментом на ионе

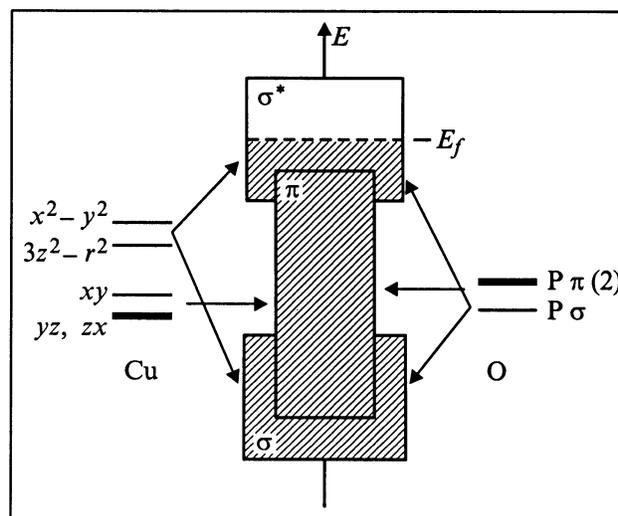


Рис. 4. Схематичная диаграмма электронных состояний $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -орбиталей CuO_2 -плоскости в терминах теории кристаллического поля и интерпретация в терминах ЛКАО расчетов, сделанных методами LDA [44,45]. Заштрихованные области означают занятые состояния. σ^* и π обозначают (анти)связывающие $pd\sigma$ -состояния.

меди $\mu \sim 0.5\mu_B$, а сами высокотемпературные сверхпроводники, хотя и не обладают дальним антиферромагнитным порядком, тем не менее проявляют сильные спиновые флуктуации [46].

2) Экспериментальные фотоэлектронные спектры примерно на 1–2 eV сдвинуты вниз по сравнению с зонными расчетами как для $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, так и для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

3) Одноэлектронные расчеты предсказывали металлический характер основного состояния недопированных оксидов типа La_2CuO_4 и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, тогда как в эксперименте они являются изоляторами.

4) В рамках одноэлектронных расчетов невозможно дать интерпретацию рентгеноэлектронным и рентгеновским спектрам основных уровней меди и кислорода из-за наличия в них сложной сателлитной структуры.

5) Сравнение теории и эксперимента показало, что в рамках простого одноэлектронного подхода не удастся описать ряд особенностей рентгеновских спектров поглощения меди.

В более поздних работах [47–49] была сделана попытка “модернизировать” одноэлектронный подход введением “коррекции потенциала вакантных состояний”. Фактически такая поправка на потенциал аналогична введению параметра U_d модели Хаббарда, которая будет рассматриваться далее.

В рамках этого приближения удалось качественно описать запрещенную щель, смещение фотоэлектронных спектров вниз по энергии и магнитный момент атомов меди в основном состоянии таких недопированных оксидов, как La_2CuO_4 , CaCuO_2 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. Природа электронных состояний потолка валентной зоны и дна зоны проводимости также была корректно описана и совпадала с наиболее достоверными экспериментальными и теоретическими данными. Однако, к сожалению, в данных работах не проводилось моделирования ни рентгеновских, ни фотоэлектронных спектров, а сравнение рассчитанных данных с экспериментом было сделано только косвенным способом, что не позволяет сделать окончательный вывод об адекватности такого подхода.

1.5. Учет сильных электронных корреляций. Как уже отмечалось выше, в одноэлектронном подходе не удалось описать особенности электронной структуры недопированных купратов и ряда их физических и спектральных свойств, обусловленных эффектами сильных электронных корреляций. Для их адекватного учета в литературе применялись два способа: первый — модельные расчеты в рамках моделей типа Хаббарда или Аднерсона и второй — ab initio подходы типа конфигурационного взаимодействия (КВ) или многоконфигурационного взаимодействия самосогласованного поля (МК ССП).

Наиболее простым и физически наглядным способом учета сильных электронных корреляций являются модельные расчеты. Самой простой моделью для этого

является модель сильной связи, которая описывает электронную структуру CuO_2 -плоскости и учитывает только атомные орбитали CuO_4 -кластера — две кислородные $p_{x,y}$ -занятые орбитали и одну полузаполненную $\text{Cu}d_{x^2-y^2}$ -орбиту. Соответствующий гамильтониан модели записывается в этом случае

$$H_{3bd}^0 = \varepsilon_d \sum_{i,\sigma} d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma} + \varepsilon_p \sum_{j,\sigma} p_{j\sigma}^+ p_{j\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{pd}^{ij} (d_{i\sigma}^+ p_{j\sigma} + \text{H.c.}) + \sum_{\langle j,j' \rangle \sigma} t_{pp}^{jj'} (p_{j'\sigma}^+ p_{j\sigma} + \text{H.c.}).$$

Здесь суммирование производится по номерам атомов в кластере, а знак $\langle i, j \rangle$ означает суммирование по номерам ближайших соседей, σ является спиновым индексом. В этой модели учитываются три зоны, которые содержат пять электронов, однако на практике эта модель записывается в дырочном представлении, в котором состояние $\text{Cu}3d^{10}2\text{O}2p^6$ считается вакуумным. В случае с одной вакансией вся электронная структура CuO_2 -плоскости сводится всего к одной хаббардовской зоне $\text{Cu}3d^9 2\text{O}2p^6$. В этой модели обозначения $d_{i\sigma}^+$ и $p_{j\sigma}^+$ являются стандартными и обозначают операторы рождения дырок на d - или p -орбитах меди и кислорода CuO_2 -плоскости. Величина щели переноса заряда Δ определяется разницей между энергиями p - и d -состояний кислорода и меди ($\Delta \equiv \varepsilon_p - \varepsilon_d$) и в дырочном представлении является величиной положительной. Величины интегралов перескока t_{pd}^{ij} и $t_{pp}^{jj'}$, являющиеся параметрами системы, определяются или исходя из экспериментальных данных, или из оценок, основанных на неэмпирических расчетах. Знаки этих параметров зависят от симметрии системы, а сами величины много меньше Δ ($t_{pd}^{ij}, t_{pp}^{jj'} \ll \Delta$).

В этой модели отсутствует одно из основных свойств сильно локализованных d -орбиталей меди — их сильное кулоновское взаимодействие, что учитывается в модели Эмири, которая является трехзонным аналогом однозонной модели Хаббарда

$$H_{3bd} = H_{3bd}^0 + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_j n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p + U_{pd} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i^d n_j^p,$$

где $n_{i\sigma}^d = d_{i\sigma}^+ d_{i\sigma}$ и $n_{j\sigma}^p = p_{j\sigma}^+ p_{j\sigma}$ являются плотностями $\text{Cu}3d$ - и $\text{O}2p$ -дырок соответственно. Величины U_d и U_p являются параметрами хаббардовского взаимодействия на одних и тех же орбитах меди и кислорода соответственно, величина U_{pd} описывает медькислородное взаимодействие. В дырочном представлении эти величины соответствуют отталкиванию и положительны по знаку. При этом U_d доминирует при формировании электронной структуры, что и подавляет переход $\text{Cu}3d^9 \rightarrow \text{Cu}3d^8$.

Предельный случай равенства нулю всех трех параметров хаббардовского взаимодействия ($U_d = U_p = U_{pd} = 0$) соответствует одноэлектронным расчетам, когда верхняя σ^* -зона (рис. 4) является дважды вырожденной (в терминах этой модели) и, следовательно, полузаполненной.

Увеличение параметра хаббардовского отталкивания U_d снимает вырождение σ^* -зоны с образованием нижней (*LHB*) заполненной и верхней (*UHB*) вакантной хаббардовских зон [50]. В случае, когда $U_d < \Delta$, электронная структура соответствует мотт-хаббардовскому изолятору, для которого характерно, что верхней заполненной зоной являются состояния Cud -типа, а когда $U_d > \Delta$ — диэлектрику с переносом заряда. В последнем случае нижняя хаббардовская зона становится ниже по энергии подзоны кислорода, что и приводит к переносу электронного заряда при минимальной энергии электронного возбуждения с подрешетки кислорода на медные центры.

Наличие магнетизма на отдельных медных центрах в недопированных купратах находит простое и естественное объяснение в трехзонной модели Хаббарда. Действительно, если d -зона меди расщеплена на две хаббардовские полосы, отвечающие возбуждениям $d^9 \rightarrow d^8$ и $d^{10} \rightarrow d^9$, то число остальных электронов в расчете на формулу четно и, таким образом, изолирующий характер соединений вполне понятен. Поскольку конфигурация d^9 отвечает магнитному иону, то и наличие магнетизма не вызывает трудностей [51,52].

Дальний антиферромагнитный порядок для таких соединений определяется спиновым суперобменом медных центров с одной вакансией и описывается с помощью унитарного преобразования трехзонной модели, приводящего к двумерной модели Гейзенберга [53],

$$H = J_{CC} \sum_{\langle i,j \rangle} (S_i S_j - 1/4 n_i^d n_j^d),$$

где J_{CC} — константа обменного спаривания, а S_i — оператор спина на медном центре

$$J_{CC} = (4t_{pd}^4/\Delta)(1/U_d + 2/(2\Delta + U_p)).$$

Нижние экспериментальные оценки этой константы дают $J_{CC} \cong 0.15$ eV.

Другим очевидным успехом применения моделей типа Хаббарда при исследовании недопированных высокотемпературных сверхпроводников явилось то, что в рамках этого подхода удалось качественно описать рентгеновские CuK_{α} - и рентгеноэлектронные $Cu2p$ -спектры ($Cu2p$ -XPS) этих соединений [52,54–57]. Однако большинство авторов этих работ описывали только механизмы образования спектров для однодырочной конфигурации, и не учитывали вклад двухдырочной конфигурации, для которых эффекты корреляций принципиально важны.

Решение этой задачи для двухдырочной конфигурации на одной структурной единице ВТСП впервые было сделано в работе [58]. Казалось бы, что для диэлектрика с переносом заряда дополнительная дырка должна располагаться в подзоне кислорода, которая следует сразу же после верхней хаббардовской зоны. Однако авторы работы [58] опровергли эту точку зрения. Они показали, что ковалентное смешивание атомных состояний меди и кислорода (в зонной теории (рис. 4) это соответствует π -подзоне преимущественно кислородной природы) формирует триpletное и синглетное (*ZRS*-синглет

Жанга-Райса) состояния $Cu3d^9O2p^5$ за счет хаббардовского расщепления занятых состояний в одноэлектронной π -подзоне. По их данным, синглет оказывается наивысшим занятым состоянием (в электронном представлении) и первым заполняется дополнительной вакансией, образуемой процессом допирования.

В терминах однозонной модели Хаббарда это означает, что и синглет Жанга-Райса и $Cu3d^{10}$ -вакуумное состояние являются однократно вырожденными и ведут себя подобно верхней и нижней хаббардовским зонам, что позволяет их описать полузаполненной эффективной моделью Хаббарда

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle}^{nm} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \text{H.c.}) - t' \sum_{\langle i,j \rangle \sigma}^{nmn} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \text{H.c.}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow},$$

где $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$ — электронная плотность со спином σ , а $U \approx \Delta$. В дополнение к интегралу перескока между ближайшими соседями t ($= 430$ meV) в этой модели добавляется интеграл перескока с центрами следующей координационной сферы ($t' = -70$ meV) [53].

В единичном кластере CuO_4 единственным кислородным состоянием, смешивающимся с d -состоянием меди, является полностью симметричная комбинация $P_{B\sigma}^+ = 1/2 \sum_i P_{i\sigma}^+$. Оставшиеся три кислородных состояния $P_{NB\alpha\sigma}^+$ являются несвязывающими. В полузаполненном состоянии мы имеем одну вакансию со спином вниз на рассматриваемый кластер. Добавление еще одной дырки (что соответствует процессу допирования) и приводит к проблеме двух дырок на четырех состояниях, взаимодействующих с состояниями меди.

Это приводит к возникновению пяти (по количеству базисных волновых функций) конфигураций: конфигурации Cud^8O2p^6 , которой соответствует состояние $|d_{j\uparrow}^+ d_{j\downarrow}^+\rangle$, $Cud^{10}O2p^4$, которой соответствует состояние $|P_{B\uparrow}^+ P_{B\downarrow}^+\rangle$, первому типу конфигураций Cud^9O2p^5 , которым соответствует синглетное $|S\rangle = (|P_{B\uparrow}^+ d_{j\downarrow}^+\rangle + |d_{j\uparrow}^+ P_{B\downarrow}^+\rangle)/\sqrt{2}$ и tripletное состояния $|T\rangle = (|P_{B\uparrow}^+ d_{j\downarrow}^+\rangle - |d_{j\uparrow}^+ P_{B\downarrow}^+\rangle)/\sqrt{2}$. Ко второму типу конфигураций Cud^0O2p^5 относятся состояния, сформированные несвязывающими кислородными состояниями типа $|P_{NB\alpha\uparrow}^+ d_{j\downarrow}^+\rangle$.

Диагонализация гамильтониана этой модели является тривиальной и в случае диэлектрика с переносом заряда основным состоянием является синглет Жанга-Райса, тогда как triplet по энергии лежит выше на 2–4 eV и не играет никакой роли в низкотемпературной физике явления. Синглет Жанга-Райса в этой модели представляется как эффективная бесспиновая дырка,двигающаяся на двумерной решетке спинов в подпространстве дважды занятых состояний.

Другим подходом, позволяющим учитывать сильные электронные корреляции, являются многоконфигурационные *ab initio* расчеты (МК ССП и КВ). Такие расчеты

оксидных систем с Cu(II) прежде всего демонстрируют сильную локализацию электронов потолка валентной зоны (см., например, [59,60]), что подтверждает применимость моделей типа Хаббарда. Наиболее детальной представляется работа [60], в которой было показано, что процесс ионизации как остовных, так и валентных орбиталей сопровождается сильным экранирующим эффектом, что и приводит к возникновению многоэлектронных shake down спутников в электронных спектрах, связанных с переносом заряда от занятых $O2p$ -орбит на вакантные $Cu3d\sigma$ -орбиты.

Из работ, посвященных Ab initio МК ССП исследованию допированных меднооксидных систем (формально Cu(III)) следует особо отметить [61]. В этой работе электронная структура соединений La–Se–Cu–O и Nd–Ce–Cu–O была рассчитана многоконфигурационным вариационным методом в кластерном приближении. В качестве объектов расчета выбирались кластеры CuO_6 , CuO_4 , Cu_2O_{11} и Cu_2O_7 . Было показано, что основное состояние допированного дырками кластера CuO_6 меняется от $^1A_{1g}$ до $^3B_{1g}$ при изменении межъядерного расстояния медь-апический кислород для концентрации дырок, близкой к сверхпроводящей. Основное состояние электронно-допированного кластера CuO_4 в этих расчетах имело симметрию $^3B_{1g}$, а допирующий электрон оказался на $Cu4z$ -орбите. Авторам удалось корректно описать антиферромагнитное упорядочение в кластерах Cu_2O_{11} и Cu_2O_7 , причем было показано, что допирование приводит к разрушению антиферромагнетизма как в p - (кластер Cu_2O_{11}), так и в n -типа (кластер Cu_2O_7) системах, хотя механизмы этих процессов различны.

1.6. Многоэлектронная модель CuO_2 -плоскости. В многоэлектронном подходе гамильтониан многозонной $p-d$ -модели, описывающий валентное состояние меди и кислорода, может быть записан в дырочном представлении [62–64]

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

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

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

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

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

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

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

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

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 орбитах 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 взаимодействий между ближайшими соседями медь-кислород; μ — химический потенциал, вычисляемый самосогласованно и находящийся внутри диэлектрической щели для недопированной 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} -орбиты меди, а также p_x - и p_y -орбиты для всех атомов кислорода. Энергия $d_{x^2-y^2}$ -орбиты выбиралась равной ε_d , тогда как энергия d_{z^2} -орбиты — $\varepsilon_d + \Delta_d$. Энергия p_{xy} -орбит 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 (1) соответствуют межатомным $p-p$ - и $p-d$ -перескокам и кулоновскому взаимодействию. Параметры гамильтониана (1) рассматриваются как эмпирические, они были определены при сопоставлении электронной структуры основного состояния La_2CuO_4 с оптическими и магнитными данными [65]

$$V_p = 3 \text{ eV} \quad \text{и} \quad V_d = 4.5 \text{ eV},$$

$$J_p = J_d = 0.5 \text{ eV}, \quad T_{\lambda\alpha} = 1.5 \text{ eV} \quad \text{и} \quad t_{\lambda\alpha} = 0.2 \text{ eV},$$

$$V_{\lambda\alpha} = 0.6 \text{ eV} \quad \text{и} \quad J_{\lambda\alpha} = 0.2 \text{ eV},$$

$$\varepsilon_d = 0, \quad \Delta_d = 1.5 \text{ eV}, \quad \varepsilon_3 = 2 \text{ eV}.$$

Зависимость результатов от выбора U_p и U_d будет обсуждаться далее. Если не оговорено особо, U_p и U_d считаются бесконечно большими.

1.7. Основное состояние CuO_4 -кластера. Рассмотрим локальные состояния, когда перескоки между элементарными ячейками отсутствуют. На рис. 5 изображены локальные базисы модели Хаббарда (а) и многозонной $p-d$ -модели (б), причем в этом случае показана лишь часть возбужденных состояний с $n = 1$ и $n = 2$ [65,66] для конкретной ячейки, где рождается квазичастица. Потолок валентной зоны в дырочном представлении модели Хаббарда (рис. 5, а) в терминах многоэлектронного метода состоит только из двух

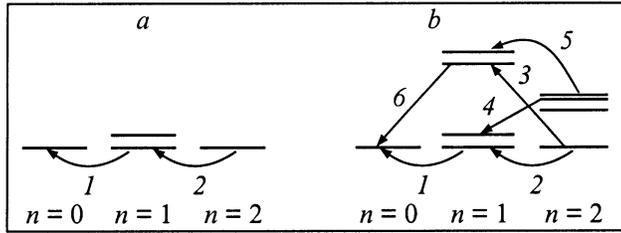


Рис. 5. Локальные базисы однозонной модели Хаббарда (а) и многозонной $p-d$ -модели (б). Показана лишь часть возбужденных термов в однодырочном и дырочном секторах гильбертова пространства в случае многозонной модели. Стрелками показаны процессы уничтожения квазичастиц.

квазичастиц [67], соответствующих верхней и нижней хаббардовским зонам с энергиями

$$\Omega_+ = E_0(2, S) - E_0(1) = E_0(1) + U$$

и

$$\Omega_- = E_0(1) - E_0(0) = E_0(1),$$

где $E_0(0)$, $E_0(1)$ и $E_0(2, S)$ — энергии основных термов кластера из 0-, 1- и 2-частичных секторов гильбертова пространства. Терм $S = 1/2$ энергии $E_0(1)$ является вырожденным по спину, тогда как $E_0(2, S)$ может быть как синглетом ($S = 0$), так и триплетом ($S = 1$). Дисперсия в системе $\Omega_S \rightarrow \Omega_S(k)$ появляется из-за межкластерных перескоков. Законы дисперсии различны для разных S и, следовательно, по этой причине рентгеновские спектры должны быть различны для систем с различным спином.

В многозонной модели число различных переходов между уровнями с изменением числа электронов/дырок на один резко увеличивается (рис. 5, б). Естественным математическим языком, описывающим введенные локализованные частицы, является представление операторов Хаббарда

$$X^{pq} = |p\rangle \langle q|,$$

построенных на полном наборе локальных многоэлектронных состояний. Здесь, как это уже отмечалось выше, используется состояние одной ячейки, т.е. многоэлектронные молекулярные орбитали.

В терминах трехзонной $p-d$ -модели, в случае, когда $T_{\lambda\alpha} \ll \Delta$, U_p, U_d , где $T_{\lambda\alpha}$ — параметр $p-d$ -перескока, а $\Delta = \varepsilon_d - \varepsilon_p$ — энергия переноса заряда, для эффективного обменного интеграла J_{Cu-O} можно записать [53]

$$J_{Cu-O} = 8T_{\lambda\alpha}^2 (1/(\Delta + U_p) + 1/(U_d - \Delta)).$$

Очевидно, что в пределе $U_p = U_d = \infty$ значение обменного интеграла J_{Cu-O} равно 0, а синглет и триплет являются вырожденными. Конечные же значения U_p и U_d приводят к большим значениям J_{Cu-O} . При типичных параметрах $U_d = 10$ eV, $U_p = 6$ eV, $T_{\lambda\alpha} = 1-1.5$ eV и $\Delta = 2-3$ eV, $J_{Cu-O} = 2$ eV. Таким образом, для корректной оценки эффективного обменного интеграла необходимо учитывать конечность параметров межатомного кулоновского отталкивания U_p и U_d .

Состояние двух дырок в CuO_4 -ячейке может быть синглетным (синглет Жанга-Райса [58]) или триплетным [68]. При построении спектров энергии синглета (ε_S) и триплета (ε_T) рассчитывались точной диагонализацией кластера CuO_4 при $U_p = U_d = \infty$. При сравнительно небольших изменениях параметров возможен кроссовер между синглетом и триплетом и параметр расщепления $\Delta\varepsilon = \varepsilon_T - \varepsilon_S$ меняет свой знак. В нашем случае при $\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d = 2$ eV основным состоянием двух дырок является триплет ($\varepsilon_T = -0.93$, $\varepsilon_S = -0.82$), а при $\Delta = 1.5$ eV — синглет ($\varepsilon_T = -1.52$, $\varepsilon_S = -1.54$).

Учет конечности параметров хаббардовского отталкивания приводит к несколько иной картине. На рис. 6 [69] представлены результаты расчета, проведенные в многозонной $p-d$ -модели при $U_d = 12$ eV, $U_p = 8$ eV, $T_{\lambda\alpha} = 1.5$ eV и $\Delta = 3$ eV (кривая 1). Эта кривая соответствует минимальному набору параметров, условно названному "трехзонная модель + d_{z^2} -орбиталь", так как все параметры, не входящие в трехзонную модель, приравнены к 0. Этот набор явно показывает влияние d_{z^2} -орбиты, когда ее энергия понижается до реальных величин.

При понижении Δ_d влияние межорбитального кулоновского взаимодействия возрастает, что учтено в кривой 2, для расчета которой мы приняли $V_d = 4.5$ eV. Набор параметров для кривой 3 содержит все параметры, используемые нами для полного расчета слоя CuO_2 .

Как видно, при сближении энергий $d_{x^2-y^2}$ - и d_{z^2} -орбит происходит уменьшение обменного расщепления $\Delta\varepsilon$. Виртуальные переходы в невырожденные орбитальные

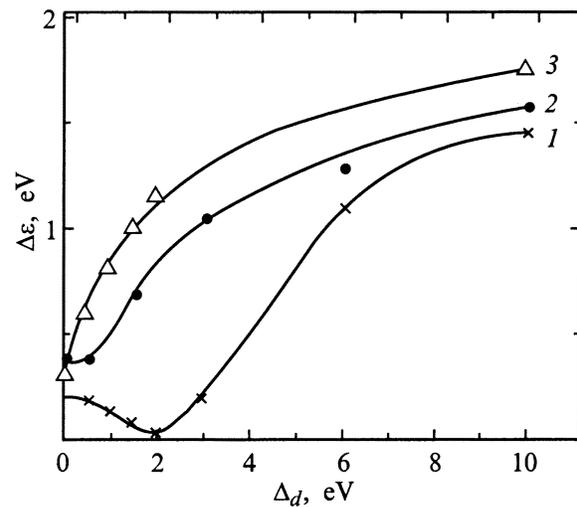


Рис. 6. Зависимость энергии расщепления $\Delta\varepsilon = \varepsilon_t - \varepsilon_s$ между триплетным и синглетным состояниями двух дырок в кластере CuO_4 от параметра кристаллического поля $\Delta_d = \varepsilon_{d_{z^2}} - \varepsilon_{d_{x^2-y^2}}$. Параметры модели равны в eV: 1 — $U_d = 12$, $U_p = 8$, $\Delta = 3$, $T_{\lambda\alpha} = 1.5$, все остальные параметры равны 0, 2 — аналогично (1), исключая $V_d = 4.5$; 3 — $U_d = 12$, $U_p = 8$, $\Delta = 2$, $T_{\lambda\alpha} = 1.5$, $t_{\alpha\beta} = 0.2$, $V_d = 4.5$, $V_p = 3$, $V_{pd} = 0.6$, $J_p = J_d = 0.5$, $J_{pd} = 0.2$.

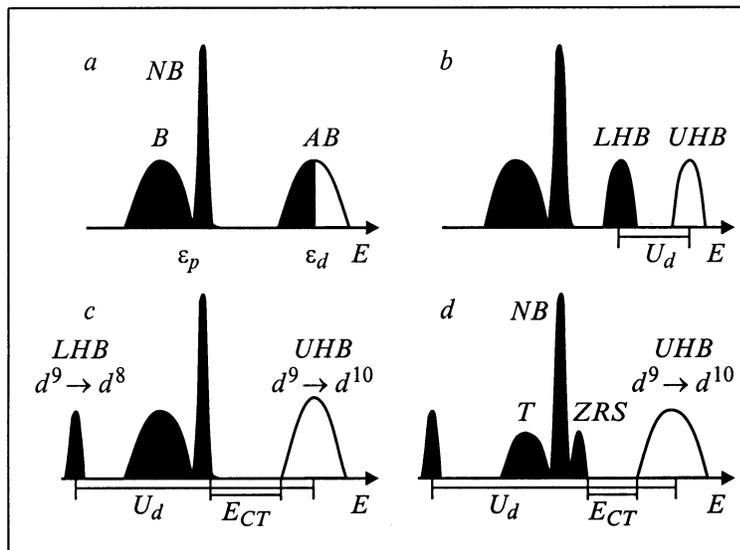


Рис. 7. Классификационная схема [50] (*a–c*) Заанена–Заватского–Аллена одночастичных спектров соединений переходных металлов: *a* — металл, *b* — мотт-хаббардовский изолятор, *c* — изолятор с переносом заряда (*CTI*), *d* — *CTI*-изолятор с жанг-райсовским синглет-триплетным расщеплением. Закрашенные области означают занятые состояния, (*N*)[*A*]*B* — (не)[анти]связывающие состояния, *L(U)HB* — нижние (верхние) хаббардовские зоны, *ZRS* — синглет Жанга–Райса, *T* — триплет, *E_{CT}* — ренормализованную щель с переносом заряда, *E* — энергию.

состояния приводят к антиферромагнитному обмену и стабилизируют синглет, тогда как виртуальные переходы в вырожденные состояния приводят к ферромагнитному обмену и стабилизируют триплетное состояние, что происходит при повышении плотности состояний прямо пропорционально степени вырождения на поверхности Ферми (критерий Стонера).

Таким образом, переход от трехзонной к многозонной *p–d*-модели с конечными значениями хаббардовских корреляций приводит к уменьшению $\Delta\epsilon$ от 2–4 eV в первом случае до 0.1–0.1 eV во втором. Введение же в многозонную модель других малых параметров может привести к инверсии синглетного и триплетных состояний. К примеру, это могут быть параметры кислород-кислородных перескоков $t_{\lambda\alpha}$ [68], межатомные кулоновские и обменные *p–d*-интегралы V_{pd} и J_{pd} или учет апических кислородов.

1.8. Общие представления об электронной структуре ВТСП-оксидов. Таким образом, на основе анализа перечисленных выше сведений, полученных различными экспериментальными и теоретическими методами, в настоящее время сформировались следующие представления об электронной структуре ВТСП [53].

Хаббардовское отталкивание снимает вырождение с верхней полузаполненной одноэлектронной зоны σ^+ (рис. 4, рис. 7, *a*), расщепляя ее на нижнюю и верхнюю хаббардовские полосы в зависимости от соотношений параметров t_{pp} , t_{pd} , U_d и Δ (рис. 7, *b, c*). Таким образом, по классификации Заанена–Заватского–Аллена [50] существуют три варианта электронной

структуры (рис. 7): *a*) металл *d*-типа для $U_d = 0$. Этот случай обсуждался в разделе, посвященном одноэлектронным расчетам; *b*) мотт-хаббардовский изолятор при $t_{pp}, t_{pd} < U_d \ll \Delta$; *c*) изолятор с переносом заряда при $t_{pp}, t_{pd} < \Delta < U_d$.

Экспериментальные данные по резонансной фотоэлектронной спектроскопии, позволяющей выделять парциальные вклады *O2p*- и *Cu3d*-состояния, говорят, что электронная структура ВТСП соответствует изолятору с переносом заряда. Измерения [70–72] показали, что параметр U_d трехзонной модели Хаббарда для соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ много больше параметра Δ . Авторы этих работ, сравнивая свои экспериментальные данные с результатами кластерных расчетов, оценили значения U_d , лежащие в промежутке от 7.3 до 10.5 eV.

Точно также хаббардовское отталкивание действует и на одноэлектронную π -подсистему, расщепляя ее на триплетное и синглетное состояния. Согласно [58], последнее состояние является наивысшим по энергии занятым состоянием для недопированных ВТСП и в терминах модели Хаббарда является аналогом *UHB*, тогда как триплет лежит ниже по энергии и соответствует *LHB*.

Случай *d* этого рисунка и соответствует электронной структуре недопированного центра, рассчитанного в модели Хаббарда, которая рассматривалась выше. Пик *ZRS* соответствует жанг-райсовскому синглету, который, следуя результатам [58], является основным состоянием двухдырочных состояний.

2. Модель внезапного возмущения и схема расчета спектральных характеристик

2.1. Теоретические основы рентгеновской спектроскопии (модель внезапного возмущения). Процессы образования рентгеновских (абсорбционных и эмиссионных) и рентгеноэлектронных спектров характеризуются тем, что они являются одноэлектронными и однофотонными, т.е. электронная система взаимодействует с одним рентгеновским квантом, при этом один электрон с какой-либо орбитальной или валентной орбиты переходит в высоковозбужденное состояние. Другие процессы, которые идут параллельно или вслед за этим (допустим оже-процессы), не только заметно отличаются по энергии переходов, что позволяет легко отделять их друг от друга, но и различаются по природе эмитируемых или поглощаемых частиц. Рассматриваемые процессы взаимодействия рентгеновского излучения с веществом характеризуются, прежде всего, тем, что в них выполняется закон сохранения энергии, причем все каналы образования и распада, возникающих высоковозбужденных рентгеновских состояний, известны.

В основу теории взаимодействия рентгеновского излучения с веществом с начала 30-х годов легко пришло приближение внезапного возмущения, которое тогда было успешно применено для рассмотрения процессов в электронной оболочке атома, сопровождающих α -, β^- - и β^+ -распады ядер, K -захват и механизмы кратной ионизации атомов [73–77]. Позднее это приближение было распространено на все случаи неупругого взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

Суть модели внезапного возмущения заключается в том, что в результате какого-либо взаимодействия гамильтониан системы меняется мгновенно [78,79] по сравнению с общим временем протекания процесса или жизни системы. Действительно, для процессов K -захвата и β -распада это так: время жизни возбужденного состояния электронной системы с вакансией на $1s$ -орбите, с которой и падает электрон на ядро, оцененное по экспериментальным ширинам рентгеновских линий ($\Delta E = \Gamma \approx 1 \text{ eV}$) и соотношению неопределенностей Гейзенберга, порядка $\tau^* = \Delta t > \hbar/\Delta E \approx 10^{-15} \text{ s}$, тогда как время "падения" электрона на ядро τ_K , оцениваемое как отношение эффективного радиуса орбиты R_{1s} ($\sim 0.1 \text{ e.e.}$) к эффективной скорости ν_{1s} электрона на этой орбите, получаемой из теоремы вириала (кинетическая энергия электрона $\sim 10^3 - 10^4 \text{ eV}$), будет порядка $\sim 10^{-19} - 10^{-18} \text{ s}$, что безусловно существенно меньше времени жизни (10^{-15} s) ионизованного возбужденного состояния с изменившимся на единицу зарядом ядра. Таким образом, для K -захвата действительно можно считать, что гамильтониан системы меняется "внезапно" по сравнению с временем жизни конечного высоковозбужденного состояния с электронной вакансией на $1s$ -сос-

тоянии. Изменение заряда ядра в процессе β -распада происходит еще быстрее из-за существенно меньшего, по сравнению с размерами электронных оболочек, радиуса атомного ядра.

Применимость модели внезапного возмущения для рентгеновской спектроскопии внутренних уровней (к примеру K_α -спектрам, образующимся за счет переходов с $2p$ -состояний на предварительно ионизованное $1s$ -состояние, энергия переходов для элементов середины периодической системы $\sim 10^4 \text{ eV}$) тоже достаточно обосновано. Обычно такие спектры измеряются при энергиях возбуждения больших, чем энергия K -уровня E_K в 3–5 раз, так как в этом случае интенсивность линии перестает зависеть от энергии возбуждения, что связано с природой вакантных запороговых состояний с энергиями порядка 10^4 eV . Следовательно, можно положить, что энергия возбуждающего фотона $\hbar\omega \gg E_K$. В модели внезапного возмущения считается, что удаление из атома $1s$ -электрона приводит к настолько быстрому изменению потенциала для $2p$ -электронов, что для этого случая применима модель внезапного возмущения, так что время выхода $1s$ -электрона за пределы L -оболочки будет малым по сравнению с периодом $2p$ -электронов

$$r_{2p}/\nu_{1s} \ll 2\pi r_{2p}/\nu_{2p},$$

здесь r_{2p} — радиус орбиты $2p$ -электронов, равный, к примеру для меди, 0.25 a.e. Оценки, сделанные с использованием теоремы вириала (с учетом того, что энергия возбуждающей линии $\sim 10^4 - 10^5 \text{ eV}$) дают для элементов середины периодической таблицы $\nu_{1s} \sim 3 \cdot 10^9 - 10^{10} \text{ cm/s}$, а $\nu_{2p} \sim 5 \cdot 10^7 - 10^8 \text{ cm/s}$. Таким образом, условие внезапности для процесса перемешивания $1s$ -электрона в пределах $2p$ -оболочки выполняется.

Однако более детальное рассмотрение процесса образования даже таких высокоэнергетических рентгеновских спектров внутренних уровней порождает ряд определенных трудностей. Безусловно, эффективный заряд ядра для $2p$ -оболочки Z_{2p} изменяется мгновенно, однако сама $2p$ -оболочка должна чувствовать процесс вылета электрона за пределы самой электронной системы, т.е. на расстояние примерно 2 a.e. , что как минимум на порядок (до $10^{-17} - 10^{-18} \text{ s}$) увеличивает время воздействия процесса рентгеновского возбуждения на систему и становится сопоставимым с периодом $2p$ -электронов ($\sim 10^{-17} \text{ s}$). Более того, формальное рассмотрение такого процесса¹ неизбежно приводит к тому, что мы должны к начальному гамильтониану системы добавлять зависящее от времени возмущение. Следовательно, исходя из принципов квантовой механики, в данном процессе не должен выполняться закон сохранения энергии.

¹ Фактически считается, что фотоэлектрон уже не принадлежит рассматриваемой системе, следовательно, его выход за пределы электронной системы вносит в нее возмущение, зависящее от времени или, в терминологии рентгеновской спектроскопии, приводит к зависящему от времени процессу "релаксации" электронных уровней.

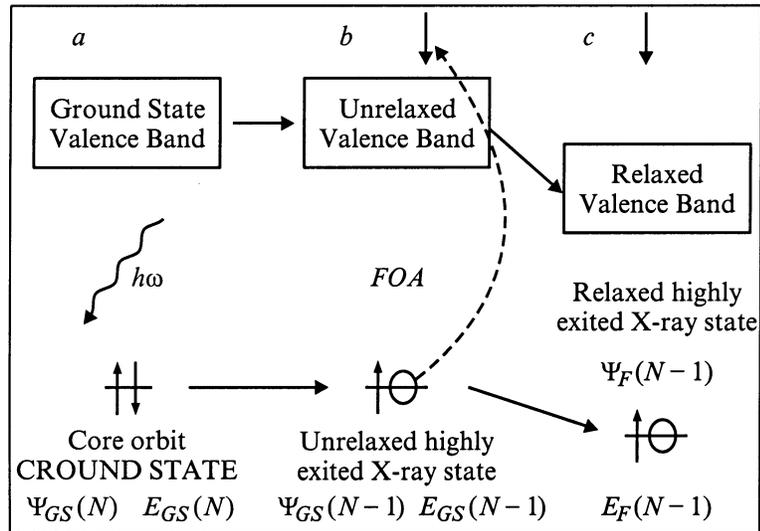


Рис. 8. Схематичное изображение процесса возбуждения электронной системы рентгеновским квантом. *a* — основное состояние системы перед поглощением рентгеновского кванта $\hbar\omega$; *b* — конечное состояние электронной системы в приближении замороженных орбиталей (FOA), описываемое волновой функцией Ψ_0^* и энергией E_0^* с дыркой на основном уровне, фотоэлектроном в континууме и с нерелаксированной валентной полосой; *c* — конечное квазистационарное состояние электронной системы с подстроенной на рентгеновскую дырку электронной системой, описываемое волновой функцией Ψ^* и энергией E^* .

Именно здесь и возникает скрытый парадокс применимости в такой формулировке модели внезапного возмущения для теории рентгеновской спектроскопии: с одной стороны, конечный по времени процесс вылета электрона из системы порождает зависящее от времени возмущение, что должно приводить к невыполнению закона сохранения энергии, а с другой — физика рентгеновского эксперимента такова, что в процессе образования этих спектров не излучаются и не поглощаются какие-либо другие частицы (кванты или электроны), не участвующие в каналах образования или распада рентгеновских состояний и, следовательно, закон сохранения энергии выполняется точно.

Для валентной оболочки период электронов, оцененный по эффективному радиусу ($R_{\nu s} \approx 3$ а.е.) и ее энергии ($E_{\nu s} \approx 5$ эВ), порядка $5 \cdot 10^{-16}$ с, что по порядку близко к времени жизни (10^{-15} с) высоковозбужденного рентгеновского состояния, т.е. за время существования электронов валентной оболочки как бы не успевают эффективно "обернуться" вокруг ядра. Именно этот факт и привел к тому, что традиционно в рентгеновской спектроскопии считается [80], что переход электронной системы под действием рентгеновского кванта из основного состояния (с волновой функцией $\Psi_{GS}(N)$ и энергией $E_{GS}(N)$) в квазистационарное конечное высоковозбужденное с рентгеновской дыркой на основной орбитали состояние (волновая функция $\Psi_F(N-1)$, энергия $E_F(N-1)$) осуществляется через некоторое переходное "нерелаксированное" высоковозбужденное состояние ($\Psi_{GS}(N-1)$ и $E_{GS}(N-1)$). При этом образовавшаяся дырка на основной орбитали уже существует, но остальная электронная

система еще не "подстроилась" (не релаксировала — в терминологии рентгеновской спектроскопии) (рис. 8). В этой схеме подразумевается, что время перестройки валентной электронной оболочки τ_r больше времени действия возмущения, или, что тоже самое в данном процессе, времени вылета электрона из основной оболочки $\tau_c = a/v \approx a/\sqrt{2\hbar\omega/m_e}$, где a — эффективный путь пролетаемый электроном до выхода из системы, которой примерно равен 2–3 а.е., v — скорость его вылета, $\hbar\omega$ — энергия поглощаемого кванта.

Современные методики исследования вещества, в основу которых положено возбуждающее излучение в рентгеновском диапазоне, нацелены, прежде всего, на изучение валентной области электронной структуры вещества, эффективный радиус которой составляет 2–5 а.е. Эти методики (в частности, спектроскопия рентгеновского поглощения, рентгеновская эмиссионная спектроскопия и ряд других методик, которые фиксируют различные каналы возникновения и распада высоковозбужденных рентгеновских состояний) используют уже существенно меньшие энергии возбуждений — порядка 10^3 – 10^2 эВ, которые часто близки соответствующим порогам ионизации основных уровней. Оценим теперь время выхода электрона из системы на расстояние (~ 10 а.е.), на котором фотоэлектрон уже перестает возмущающе воздействовать на электронную структуру рентгеновского катиона. Будем считать, что энергия E_i основного состояния, с которого выбивается электрон, равна 1000 эВ (2*p*-состояние меди), а энергия возбуждающего излучения $\hbar\omega$ соответствует порогу ионизации и, следовательно, тоже равна 1000 эВ.

До момента поглощения рентгеновского кванта для остоного состояния точно выполняется теорема вириала, следовательно, $E_i = T_i + V$, $E_i = -T_i$. Процесс поглощения в начальный момент времени не изменяет потенциальной энергии системы (сохраняется заряд ядра и распределение электронного заряда), а приводит к тому, что полная энергия электрона в начальный момент времени $E_f(t=0)$ становится равной 0 ($E_i + \hbar\omega$). При таких условиях кинетическая энергия фотоэлектрона в начальный момент времени $T_f(t=0) = -2E_i$, а на бесконечности, при $t \rightarrow \infty$, будет равна 0. Следовательно, можно оценить эффективные скорости выхода фотоэлектрона в начальный ($\nu_p(t_0) = 2.5 \cdot 10^8$ cm/s) и конечный ($\nu_p(t_\infty) = 0$) моменты времени. Соответственно средняя скорость вылета будет составлять 10^8 cm/s, а время вылета фотоэлектрона на расстояние порядка 10 а.е. ($5 \cdot 10^{-8}$ cm) $\tau_p = 5 \cdot 10^{-16}$ s.

В настоящее время активно развиваются такие рентгеновские методики, в которых эффективное время ухода электрона из системы может существенно (на порядки) превышать сделанную оценку: так, в спектроскопии рентгеновского поглощения часты случаи, когда фотоэлектрон претерпевает многоцентровое рассеяние (XANES-область рентгеновских спектров поглощения) на атомах ближайшего окружения, аномально долго живет вблизи поглощающего атома за счет существования высокого положительно-го барьера вакантных электронных состояний с большим l (спектры гигантского резонанса лантаноидов и актиноидов) или же чувствует рентгеновскую дырку как положительный точечный заряд на расстоянии порядка десятков атомных единиц (рентгеновские экситоны).

Таким образом, мы видим, что для механизмов образования спектров, которые отражают структуру валентных состояний, время жизни рентгеновских высоково-збужденных состояний, время вылета фотоэлектрона из системы и период электронов валентной оболочки по порядку величин близки.

Однако, несмотря на эти рассуждения, модель вне-запного возмущения продемонстрировала свою эффек-тивность при рассмотрении всех типов рентгеновских процессов. Процесс поглощения рентгеновского кван-та приводит к изменению полной энергии системы на энергию кванта $\hbar\omega$, следовательно энергия конечного высоково-збужденного состояния $E_f = (E_i + \hbar\omega) = \text{const}$. Таким образом, видно, что при взаимодействии рентге-новских квантов с веществом закон сохранения энергии выполняется точно.

Учитывая то, что $E_f = (E_i + \hbar\omega) = \text{const}$, запишем теперь волновую функцию конечного состояния в виде

$$\Psi_F^n(x, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_F^n t\right) \Phi_F^n(x),$$

которая является решением временного уравнения Шре-дингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_F^n(x, t)}{\partial t} = H \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_F^n t\right) \Phi_F^n(x),$$

где H — гамильтониан системы. Аналогично можно представить и начальное (основное) состояние системы

$$\Psi_{GS}(x, t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{GS} t\right) \Phi_{GS}(x).$$

Согласно принципам квантовой механики вероятность дипольного перехода из начального в конечное состояние будет выражаться формулой

$$\begin{aligned} I_F^n(x, t) &\approx \left| \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} E_{GS} t\right) \Phi_{GS}^*(x) r \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_F^n t\right) \Phi_F^n(x) dx \right|^2 \\ &= \left| \left(\exp\left(\frac{i}{\hbar} E_{GS} t\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_F^n t\right) \right) \right. \\ &\quad \left. \times \int \Phi_{GS}^*(x) r \Phi_F^n(x) dx \right|^2. \end{aligned}$$

Полные энергии начального и конечных состояний очень большие (для атомов и молекул $E_{GS} \approx E_F^n \approx 10^4 - 10^5$ eV, а для твердых тел, для которых эффективное простран-ство, в котором происходит взаимодействие электро-магнитного излучения с веществом, может включать в себя порядка 10 атомов, $E_{GS} \approx E_F^n \approx 10^5 - 10^6$ eV). Таким образом, в начальный момент времени временной множитель как для начального, так и для конечного по времени состояний равен 1. В нулевой момент времени выполняется так же и условие непрерывности волновой функции

$$\exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{GS} t(t=0)\right) \Phi_{GS}(x) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_F^n t(t=0)\right) \Phi_F^n(x),$$

$$\Phi_{GS}(x)_{(t=0)} \equiv \Phi_F^n(x)_{(t=0)}.$$

Следовательно, для вероятностей дипольных перехо-дов мы получаем традиционную формулу

$$I_F^n(x) = \left| \int \Phi_{GS}^*(x) r \Phi_F^n(x) dx \right|^2.$$

Таким образом, единственный процесс при образова-нии рентгеновских спектров, который протекает "мгно-венно", — это взаимодействие рентгеновского кванта с остовным электроном. Следовательно, мы может запи-сать гамильтониан высоково-збужденного рентгеновского состояния в модели внезапного возмущения как

$$H_{ex} = H_0 + H_{c,d}, \quad (2)$$

где H_0 — гамильтониан невозмущенной системы (1), а $H_{c,h}$ — член описывающий взаимодействие остовой дырки с остальной электронной системой

$$H_{c,d} = V_{c,h} \sum d_{r\lambda\sigma}^+ d_{r\lambda\sigma} n_c,$$

где $n_c = \sum_{\sigma} n_{c\sigma}$ оператор числа рентгеновских вакансий на остовой орбите.

Из этих утверждений однозначно следует, что состояние, описываемого $\Psi_{GS}(N-1)$ и $E_{GS}(N-1)$ не существует, что под действием рентгеновского кванта основное стационарное состояние (Ψ_{GS} и E_{GS}) переходит в конечное для рассматриваемого процесса квазистационарное состояние (Φ_F и E_F) с временем жизни τ^* через переходное состояние ($\Phi_T(N, t)E_T(N, t)$), время жизни которого равно времени τ_c — вылета основного электрона из системы, а значит, время перестройки электронной системы $\tau_r = \tau_e$. Изменение энергий электронных оболочек под действием релаксации на рентгеновскую дырку составляет порядка 1–10 eV, тогда как полная энергия возбуждения системы $\hbar\omega \sim 1000$ eV, т.е. энергия релаксации валентной оболочки при рентгеновских процессах является малым возмущением системы.

2.2. Влияние эффектов сильных электронных корреляций на форму спектров. В медных ВТСП-оксидах необходимость учета многоэлектронных состояний при изучении рентгеновских и электронных спектров возникает за счет сильного кулоновского взаимодействия основной дырки с $Cu3d$ -электронами меди. Рассмотрим вид спектра поглощения в приближении внезапного возмущения, вызванного образованием внутренней $1s$ - или $2p$ -дырки, более известном в одноэлектронных расчетах как модель Ларсона [81–84]. Взаимодействие вакантных электронных состояний с рентгеновскими остоными $2p$ - и $1s$ -вакансиями описывается кулоновскими матричными элементами $V_{c,d}^p = 7.5$ и $V_{c,d}^s = 7$ eV соответственно.

Нужно отметить, что в процессе образования рентгеновских спектров поглощения возможно появление конечных состояний без дырок на меди (переходы $2p \rightarrow d^{10}$, $d^{10}\underline{L}$, $d^{10}\underline{L}s(\varepsilon)$, $d^{10}\underline{LL}s(\varepsilon)$ или $1s \rightarrow d^{10}\underline{L}$, $d^{10}\underline{LL}$), с одной (переходы $2p \rightarrow d^9s(\varepsilon)$, $d^9\underline{L}s(\varepsilon)$, d^9 или $1s \rightarrow d^9$, $d^9\underline{L}$) и двумя дырками на меди ($2p \rightarrow d^8s(\varepsilon)$ и $1s \rightarrow d^8$).

Многоэлектронная волновая функция системы до образования дырки на остоной орбите меди может быть записана в виде

$$\psi_{in} = \varphi_c^n \psi_{in,0}^{(pd)}, \quad (3)$$

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

Волновая функция системы в конечном состоянии без изменения количества вакансий в валентной оболочке (исключая процесс образования белой линии CuL_3 -спектра, который происходит с уменьшением количества $Cu3d$ -вакансий на 1) и с одним фотоэлектроном в континууме s -, p - или d -природы далеко за порогом ионизации

может быть записана в виде

$$\Psi_f^{(m)} = \varphi_c^{n-1} \varphi_l \psi_{f,m}^{(pd)}, \quad (4)$$

где φ_l — волновая функция фотоэлектрона в l -состоянии, на которую переходит фотоэлектрон после возбуждения, с энергией ε_l , $\psi_{f,m}^{(pd)}$ — 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 $(1+2)H + H_{c,d}$, рассчитанные для состояния с вакансией в остоной орбите.

Энергии начального и конечного состояний соответственно равны

$$E_{in} = n\varepsilon_c + E_{in,0}^{(pd)}, \quad E_{f,m} = (n-1)\varepsilon_c + \varepsilon_l + E_{f,m}^{(pd)}, \quad (5)$$

где $E_{f,m}^{(pd)}$ — это энергия m -го терма конечного высоковозбужденного состояния. Энергия поглощаемого рентгеновского кванта без учета сильных электронных корреляций и анализа процесса формирования белой линии CuL_3 -спектра равна

$$\hbar\omega_0 = \varepsilon_l - \varepsilon_c,$$

а энергия того же поглощаемого рентгеновского кванта с учетом сильных электронных корреляций равна

$$\hbar\omega = \varepsilon_l - \varepsilon_c + \Delta E_m, \quad \Delta E_m = E_{f,m}^{(pd)} - E_{in,0}^{(pd)}. \quad (6a)$$

Таким образом, мы можем представить энергию поглощаемого кванта в одноэлектронном приближении в виде: $\hbar\omega_0 = \hbar\omega - \Delta E_m$.

Процесс рентгеновского поглощения описывается гамильтонианом

$$H_{X=ray} = \sum_k I^{(0,k)} C^+ I_k.$$

где $I^{(0,k)} = |\langle \varphi_c | \mathbf{er} | \varphi_k \rangle|^2$ — одноэлектронный дипольный матричный элемент, c^+ — оператор рождения дырки на остоной орбите, и I_k — оператор уничтожения дырки в валентной оболочке или континууме. Таким образом, интенсивность рентгеновского перехода в случае, когда количество d -дырок остается постоянным (переходы на s - или p -орбиты), равна

$$I_m(\hbar\omega) = |\langle \psi_{in} | \mathbf{er} | \psi_f^{(m)} \rangle|^2 = |\langle \varphi_c(\varepsilon_c) | \mathbf{er} | \varphi_l(\varepsilon_l) \rangle|^2 \times |\langle \psi_{in,0}^{(pd)}(E_{in,0}^{(pd)}) | \psi_{f,m}^{(pd)}(E_{f,m}^{(pd)}) \rangle|^2. \quad (7)$$

В случае отсутствия сильного кулоновского взаимодействия внутренней дырки с валентными вакансиями ($V_{c,d} = 0$) состояния $\psi_{in,0}^{(pd)}(E_{in,0}^{(pd)})$ и $\psi_{f,m}^{(pd)}(E_{f,m}^{(pd)})$ ортогональны и последний множитель $I^{(c,m)}(\Delta E_m) = |\langle \psi_{in,0}^{(pd)}(E_{in,0}^{(pd)}) | \psi_{f,m}^{(pd)}(E_{f,m}^{(pd)}) \rangle|^2$ в (7) равен $\delta_{m,0}$. В этом случае вероятность перехода определяется только матричным элементом $I^{(0,l)}(\hbar\omega_0) = \langle \varphi_c(\varepsilon_c) | \mathbf{er} | \varphi_l(\varepsilon_l) \rangle$, который вычисляется в одноэлектронном методе.

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.

Механизм образования белой линии $\text{CuL}_{2,3}$ -спектра является более сложными из-за уменьшения количества дырок в d -оболочке. Волновую функцию в этом процессе можно представить в виде

$$\Psi_f^{(m)} = \varphi_c^{n-1} \psi_{f,m}^{(pd)}(n_h - 1), \quad (8)$$

где $\psi_{f,m}^{(pd)}(n_h - 1)$ обозначает многоэлектронную волновую функцию из $(n_h - 1)$ сектора гильбертова пространства. В этом случае энергия конечного состояния равна

$$E_{f,m} = (n - 1)\varepsilon_c + E_{f,m}^{(pd)}(n_h - 1), \quad (9)$$

а энергия поглощаемого рентгеновского кванта —

$$\hbar\omega = -\varepsilon_c + \Delta E_m. \quad (10)$$

Одноэлектронные энергии ε_d d -орбит начального и конечного состояний включаются в этом случае в многоэлектронные энергии $E_{in}^{(pd)}$ и $E_{f,m}^{(pd)}$, для подобного рода процессов они брались из одноэлектронных X_α -расчетов и примерно равны -2 – -3 eV.

Если бы не было сильного кулоновского взаимодействия (без релаксации всей электронной системы на рождение рентгеновской дырки), энергии начальных и конечных d -оболочек можно было бы представить соответственно в виде $E_{in}^0 = n\varepsilon_c + (10 - n_h)\varepsilon_d$ и $E_f^0 = (n - 1)\varepsilon_c + (10 - n_h + 1)\varepsilon_d$. Таким образом, энергия одноэлектронного перехода в этом случае равна

$$E_f^0 - E_{in}^0 = \hbar\omega_0 = \varepsilon_d - \varepsilon_c.$$

Для этого случая мы можем записать следующее выражение:

$$\hbar\omega_0 = \hbar\omega - \Delta E_m.$$

Интенсивность белой линии (с уменьшением количества d -дырок на 1), таким образом, можно представить в виде

$$I_m(\hbar\omega) = |\langle \psi_{in} | \mathbf{er} | \psi_f^{(m)} \rangle|^2 = |\langle \varphi_c(\varepsilon_c) | \mathbf{er} | \varphi_d(\varepsilon_d) \rangle|^2 \times |\langle \psi_{in,0}^{(pd)}(E_{in,0}^{(pd)}) | d_{r\lambda\sigma} | \psi_{f,m}^{(pd)}(E_{f,m}^{(pd)}, n_h - 1) \rangle|^2. \quad (11)$$

Так же как и в (7), мы обозначаем одноэлектронную часть $I^{(c,m)}(\Delta E_m)$ и многоэлектронную — $I^{(0,l)}(\hbar\omega_0)$.

Суммируя по всем возможным многоэлектронным переходам, уравнения (7) и (11) можно преобразовать в уравнение, описывающее весь спектр

$$I(\hbar\omega) = \sum_m I_m(\hbar\omega) = \sum_m I^{(0,l)}(\hbar\omega - \Delta E_m) I^{(c,m)}(\Delta E_m). \quad (12)$$

Таким образом, полный спектр поглощения $I(\hbar\omega)$ состоит из набора одноэлектронных спектров, интенсивность основной линии которого пропорциональна многоэлектронному фактору $I^{(c,m)}(\Delta E_m)$ из (7), (11) с $m = 0$, и сателлитов, отделенных от основной линии энергией, равной $\Delta E_m = E_{f,m}^{(pd)} = E_{in,0}^{(pd)}$, с интенсивностью, определяемой многоэлектронными факторами (7), (11) с $m \neq 0$. Как видно, рентгеновский спектр поглощения сильнокоррелированной электронной системы является дискретной сверткой двух спектров: дискретного спектра $I^{(c,m)}(\Delta E_m)$ переходов внутри системы p - и d -электронов (дырок) и одноэлектронного спектра $I^{(0,l)}(\hbar\omega - \Delta E_m^{(h)})$ переходов из $1s$ - и $2p$ -остовных орбит на вакантные электронные состояния как до, так и за порогом ионизации.

2.3. Одноэлектронная модель расчета рентгеновских спектров поглощения. Проблема выбора кластера ВТСП для расчета одноэлектронной картины и спектров этих соединений была решена достаточно давно [27]. Одноэлектронные контуры рентгеновских спектров поглощения как до, так и за порогом ионизации были исследованы методом самосогласованного поля X_α -рассеянных волн (ССП X_α -РВ) [85]. В настоящее время уже хорошо известно, где этот метод дает корректные результаты, а где его применение приводит к ошибкам. В данной работе для расчета электронной структуры кластеров CuO_6^{10-} , CuO_6^9 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$), соответствующих формальным состояниям меди $+2$ и $+3$, использовался программный комплекс X_α -OMEGA [86], а для расчета электронных волновых функций и интенсивностей одноэлектронных рентгеновских переходов в дипольном приближении во всей области энергий использовалась программа X_α -CONTINUOUS [87]. Параметры рассчитываемых кластеров выбирались согласно межъядерным расстояниям [88,89].

2.4. Форма конечных спектров. Форма конечных спектров, учитывающая как плотность вакантных одноэлектронных состояний и степень допирования соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, так и эффекты сильных корреляций в допированных и недопированных ячееках, синтезировалась сложением контуров одноэлектронных спектров по формулам (12). xu -поляризованный CuL_3 -спектр недопированного 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 СПП X_α -РВ. Поляризованные спектры ячеек с двумя вакансиями в триплетном основном состоянии более сложны: так xu -компонента формируется переходами из основного двухдырочного состояния в четыре конфигурации конечного состояния с вакансией в $\text{Cu}2p$ -остовной орбите 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 соот-

ветственно равны 1.9405, 2.1424, 9.8151 и 10.3131 eV. Форма 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 -орбит ($x^2 - y^2$ или z^2) в начальном состоянии согласно правилам отбора по Δm , а количество многоэлектронных переходов зависит от количества конфигураций в конечном состоянии. В нашей модели не учитывалось орторомбическое искажение CuO -плоскости, что приводит к отсутствию белой линии в z -компоненте в спектрах недопированного соединения в нашей модели из-за отсутствия вклада d_{z^2} -орбиты в начальное состояние, тогда как появление ее в спектрах допированного соединения описывается как замешивание состояний d^8 ($d_{x^2-y^2} + d_{z^2}$) и $d^9 L(d_{z^2})$ с весами $(0.38)^2$ и $(-0.46)^2$ соответственно.

CuL_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 — 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 0.

Форма CuK -спектров синтезировалась аналогичным образом по формулам (7) и (12). Так, спектр недопированного La_2CuO_4 формировался из одноэлектронного спектра конфигурации $\text{Cu}d^{10}\underline{L}$ с весом 0.765 и энергией 2.7 eV и одноэлектронного спектра конфигурации $\text{Cu}d^9$ с весом 0.235 и энергией 10.6 eV. Спектр LaSrCuO_4 с синглетным двухдырочным основным состоянием также формировался из спектров двух конфигураций: $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ с весом 0.849 и энергией 2.3 eV и $\text{Cu}d^9\underline{L}$ с весом 0.144 и энергией 12.1 eV. Спектр LaSrCuO_4 с триплетным основным состоянием двух дырок формировался из спектров трех конфигураций: $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ с весом 0.630 и энергией 3.425 eV, $\text{Cu}d^9\underline{L}$ ($x^2 - y^2$ -природы), с весом 0.151 и энергией 11.7 eV и $\text{Cu}d^9\underline{L}$ (z^2 -природы) + $\text{Cu}d^8$, с весом 0.219 и энергией 16.5 eV.

2.5. Приближение малой концентрации (модель независимых центров). В допированном кристалле $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ одна часть ячеек содержит одну дырку, другая — две дырки. Спектры таких частично допированных сверхпроводников строились в приближении, что высококоррелированные двухдырочные состояния, которые порождаются допирующими атомами, не взаимодействуют друг с другом из-за малой их концентрации. Таким образом, веса однодырочных и двухдырочных компонент в спектрах соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.2$) брались в соответствии со степенью допирования. К примеру, спектр $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ строился из спектра La_2CuO_4 с весом 0.8 и спектра (синглетного или триплетного) LaSrCuO_4 с весами = 0.2. Полуширины лоренцовского и гауссова уширения CuK_α - и $\text{Cu}2p$ -XPS-спектров выбирались равными 0.3 eV.

3. Проявление эффектов сильных электронных корреляций в рентгеновских и электронных спектрах

3.1. $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений типа La_2CuO_4 . Как уже отмечалось в разделе I, мультиплетная структура спектров оксидов меди в конфигурации $\text{Cu}d^9$ в терминах многоэлектронной теории Андерсона хорошо понята и детально описана (например в работе [58]). Тем не менее хотелось бы напомнить типичные экспериментальные $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений Cu_2O , CuO , La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (рис. 1) [3,5] и NaCuO_2 (рис. 2) [23].

На рис. 9 представлены $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры однодырочной конфигурации (a) и двухдырочной конфигурации (b), рассчитанные в расширенной $p-d$ -модели. Согласно расчетным данным, основные максимумы в этих двух спектрах соответствуют проявлению Cu^{+1} . Так, в однодырочной конфигурации (рис. 9, a) заселенность конфигурации $\text{Cu}d^{10}\underline{L}$ составляет $(0.91)^2$, а заселенность конфигурации $\text{Cu}d^9 - 0.42^2$. В двухдырочной конфигурации заселенность $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ даже немного увеличивается $(0.92)^2$, вес конфигурации $\text{Cu}d^8$ пренебрежимо мал $(0.05)^2$, а веса двух конфигураций $\text{Cu}d^9\underline{L}$ составляют $(0.37)^2$ и $(0.11)^2$.

Как видно, добавление одной дырки приводит также к появлению еще одного коротковолнового сателлитного максимума в области 18 eV, связанного с переходами в две конфигурации $\text{Cu}d^9\underline{L}$ с весами $(0.12)^2$ и $(0.81)^2$

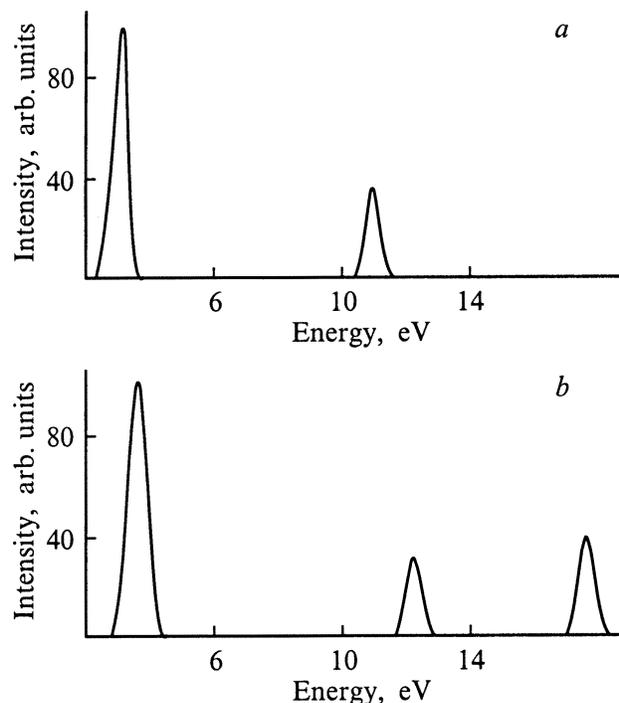


Рис. 9. Теоретические $\text{Cu}2p$ -XPS-спектры соединений La_2CuO_4 (a) и LaSrCuO_4 (b) без учета спин-орбитального расщепления $\text{Cu}2p$ -орбиты.

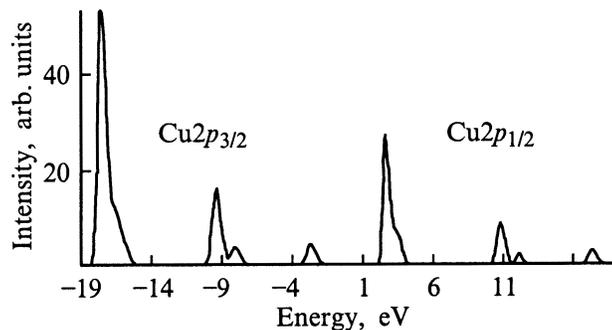


Рис. 10. Теоретический $\text{Cu}2p$ -XPS-спектр соединения $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, построенный с учетом спин-орбитального расщепления $2p$ -орбиты меди ($\Delta_\epsilon = 20 \text{ eV}$) в приближении независимых центров.

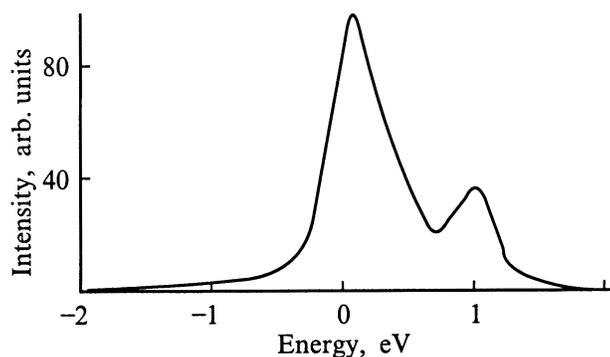


Рис. 11. Теоретический $\text{Cu}K_\alpha$ -спектр двухдырочной конфигурации, соответствующей соединению LaSrCuO_4 .

и $\text{Cu}d^8$ -конфигурации с весом $(0.56)^2$. Таким образом, эти расчетные данные качественно подтверждают как некоторый рост коротковолновой части $3d^9$ -пика при допировании La_2CuO_4 , так и появление дополнительного сателлита в спектре соединения NaCuO_2 . Очевидно, что большие отличия по энергетическому положению пиков в NaCuO_2 связаны прежде всего с тем, что в NaCuO_2 практически полностью отсутствуют конфигурации $\text{Cu}d^8$ [90], а за формированием главного максимума ответственна только конфигурация $\text{Cu}d^9\bar{L}$, таким образом, медь в этом соединении находится в двухвалентном состоянии. Переоценка же энергетического расщепления между этими двумя сателлитами примерно на 3 eV в La_2CuO_4 связана, на наш взгляд, с недостаточно точным определением параметров $p-d$ -модели.

Учет спин-орбитального расщепления остоного $2p$ -уровня и влияние допирования на спектры в приближении независимых центров показал (рис. 10), что в спектре $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ основной пик, отражающий заселение $\text{Cu}d^{10}\bar{L}$ -конфигурации, должен иметь слабовыраженную (пропорционально степени допирования) асимметричную коротковолновую структуру (положение пика — 17 eV), связанную с энергетическим расщеплением между $\text{Cu}d^{10}\bar{L}$ - и $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ -конфигурациями кластеров в формальной степени окисления $+2$ и $+3$. На наш взгляд,

сравнение наших результатов с экспериментальным спектром [3] (рис. 1 и 2) подтверждает эту точку зрения.

Полученные результаты в основном совпадают с результатами [58] для $\text{Cu}2p$ -XPS с одним существенным отличием, а именно: был обнаружен высокоэнергетический сателлит, отстоящий на 14 eV от главной линии и отсутствующий в [58], что связано, на наш взгляд, с тем, что мы делаем точную диагонализацию гамильтониана с учетом всех двухчастичных состояний, а авторы [58] делают численную диагонализацию в заданном, более ограниченном базисе.

3.2. $\text{Cu}K_\alpha$ -спектры соединений типа La_2CuO_4 . Как отмечалось в разделе I, теоретические спектры систем с одной дыркой детально описаны в работах [36,37]. В спектре существует слабоинтенсивный сателлит, отражающий плотность $\text{Cu}d^9$ -конфигураций и лежащий на 0.4 eV выше по энергии от основного максимума, отражающего плотность $\text{Cu}d^{10}\bar{L}$ -состояния в $1s$ - и $2p$ -дырочных конфигурациях. Как было показано в [37], с помощью модели Ларсона сдвиг энергетического положения K_α -линии меди невозможно измерить, не выделяя вкладов сателлитной структуры.

Добавление еще одной дырки на кластер в нашем случае приводит к изменению природы главного максимума (рис. 11), который теперь отражает прежде всего плотность $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ -конфигураций основного, промежуточного $1s$ - и конечного $2p$ -дырочных состояний. Слабоинтенсивный сателлит, лежащий на 0.4 eV выше по энергии от главного максимума, теперь отражает плотность $\text{Cu}d^9\bar{L}$ -конфигураций, а возникший коротковолновый интенсивный сателлит с энергией 1 eV формируется за счет участия двух конфигураций $\text{Cu}d^9\bar{L}$ и одной $\text{Cu}d^8$ с весом $(0.56)^2 + (0.57)^2$. Учет спин-орбитального расщепления остоной $2p$ -орбиты меди и суперпозиции двухдырочного и однодырочного спектров в модели независимых центров показывает, что допирование приводит к появлению асимметричности и возникновению слабоинтенсивного коротковолнового плеча у главного пика.

3.3. Основные термы начальных и конечных рентгеновских состояний кластера CuO_4 . Веса d^9 - и $d^{10}\bar{L}$ -конфигураций недопированной CuO_4 -ячейки в La_2CuO_4 соответственно равны 69 и 31% . Таким образом, ион меди в такой ячейке находится в основном в классическом Cu^{+2} состоянии окисления. Процесс допирования не изменяет этой картины: ведущей конфигурацией CuO_4 -ячейки полностью допированного соединения LaSrCuO_4 является $d^9\bar{L}$ -конфигурация с весом 57% (вклад $d_{x^2-y^2}$ -состояния равен 36% , а d_{z^2} — 21%), вес $d^9\underline{LL}$ -конфигурации составляет 28% и вес d^8 — 14% .

Рождение остоной рентгеновской дырки ($1s$ - или $2p$ -) приводит к драматической перестройке электронной структуры как допированных, так и недопированных ячеек: веса d^9 - и $d^{10}\bar{L}$ -конфигураций недопированной CuO_4 -ячейки La_2CuO_4 соответственно равны 18 и 82% . Таким образом, степень окисления меди изменяется и равна в этих случаях $+1$. Такая же картина наблюдается и для допированных CuO_4 -ячеек, для которых вес

конфигурации $d^{10}\underline{LL}$ становится равным 85%, тогда как вес $d^9\underline{L}$ равен 15% (14% — $d_{x^2-y^2}$ и 1% — d_z). Вес конфигурации d^8 становится пренебрежимо мал (0.3%).

3.4. CuK-спектры поглощения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. В настоящее время известны прямые экспериментальные свидетельства участия эффектов сильных электронных корреляций в механизме образования рентгеновского CuK-спектров поглощения La_2CuO_4 [91]. Механизм образования этих спектров был подробно изучен в рамках различных версий одноэлектронного неэмпирического метода многократного рассеяния [24–27]. В этих исследованиях были адекватно описаны все особенности, кроме пика C, лежащего на 7 eV выше главного пика. Увеличение [25–27] размеров кластера до 50–60 атомов позволило авторам получить этот пик только в xy -поляризации, тогда как в эксперименте подобная структура наблюдается и в z -поляризации [91].

Добавление одной вакансии на структурную единицу в процессе допирования существенно усложняет картину за счет появления вкладов $\text{Cu}d^8$, $\text{Cu}d^9\underline{L}$ и $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ -конфигураций. Это и приводит к существенному усложнению CuK-спектров поглощения ВТСП-соединений внедренных состояний [28].

Для изучения влияния эффектов сильных электронных корреляций на форму рентгеновских CuK-спектров поглощения мы используем точную диагонализацию гамильтониана многозонной $p-d$ -модели для CuO_4 -кластера в рамках модели внезапного возмущения, описанной в разделе II. Матричные элементы рентгеновских переходов $1s \rightarrow p(\epsilon)$ рассчитывались для кластеров CuO_6^{10-} и CuO_6^{9-} неэмпирическим методом ССП X_α -РВ. Результирующие спектры синтезировались с помощью формы линий, полученных одноэлектронным методом, а статесы и энергии конфигураций рассчитывались в многозонной $p-d$ -модели. Спектр полностью допированного LaSrCuO_4 рассчитывался как для синглетного, так и для триплетного двухдырочных состояний.

3.5. Обсуждение результатов. На рис. 12 изображены экспериментальный [28] и теоретические одноэлектронные CuK-спектры La_2CuO_4 . Как видно, синтезированный спектр с учетом многоэлектронных эффектов хорошо соответствует экспериментальному как по энергетическому положению пиков, так и по их относительным интенсивностям. Некоторое исключение, пожалуй, составляет длинноволновая часть спектра в области пика A. В литературе отмечалось, что некоторые отличия теоретического пика A как по относительной интенсивности, так и по энергетическому положению о кластере CuO_6^{10-} связаны только с малым размером кластера [25–27].

Как показал расчет, главная линия в CuK-спектре соответствует конфигурации $d^{10}\underline{L}$ (вес 0.88², пики O, A, B, D, E), а единственный интенсивный коротковолновый shake-up-сателлит (пик C в экспериментальном спектре и B' в теоретическом (рис. 12)) с энергией 7.8 eV относительно главной линии отражает d^9 конфигурацию (пики O', A', B', D', E'). Таким образом, экспериментальный пик C должен сопоставляться с теоретическим пиком B'. Он обусловлен не только рассе-

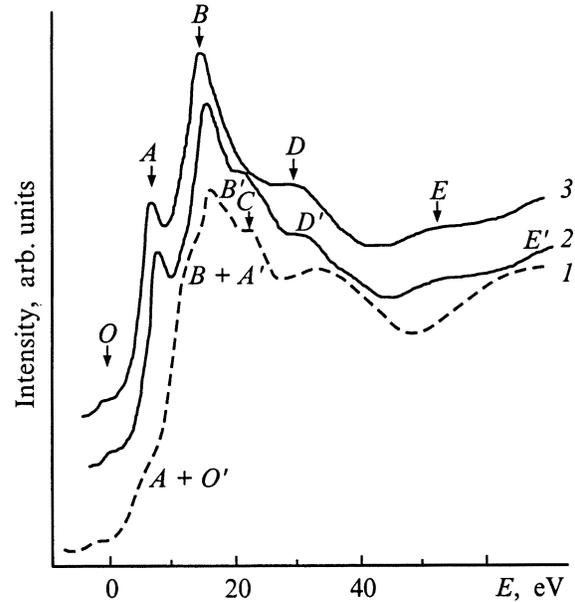


Рис. 12. Экспериментальный [28] (1), теоретический (2) CuK с учетом многоэлектронных эффектов и теоретический одноэлектронный (3) спектры поглощения La_2CuO_4 . Пики O, A, B, D и E относятся к главной линии (конфигурация $d^{10}\underline{L}$), а O', A', B', D' и E' относятся к shake-up-сателлиту с энергией относительно основной линии 7.8 eV (конфигурация d^9).

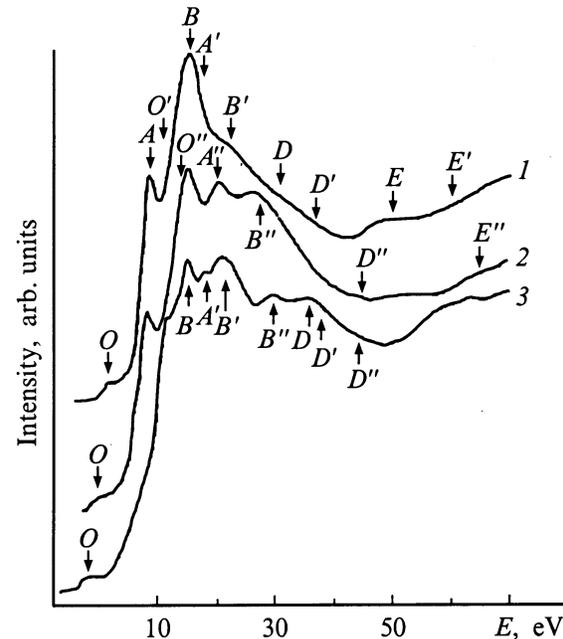


Рис. 13. Экспериментальный [28] (1) и теоретические рентгеновские CuK-спектры поглощения внедренных двухдырочных состояний с триплетным (2) и синглетным (3) основным состояниями. Пики O, A, B, D и E относятся к главной линии ($d^{10}\underline{LL}$ -состояние), пики O', A', B', D' и E' относятся к первому сателлиту ($d^9\underline{L}(x^2 - y^2)$ -состояние), а пики O'', A'', B'', D'' и E'' — ко второму (состояния $d^9\underline{L}(z^2)$ и d^8).

янием фотоэлектронов на атомах окружения в La_2CuO_4 , как это следует из литературы [25–27], но и отражает вклад конфигурации $\text{Cu}d^9$ в исследуемом соединении.

Форма экспериментального $\text{Cu}K$ -спектра внедренных состояний LaSrCuO_4 ("трехвалентная медь") существенно более сложна [28] (рис. 13). Сравнение экспериментального [28] (кривая 1) и теоретических $\text{Cu}K$ -спектров LaSrCuO_4 с синглетным (кривая 3) и триплетным (кривая 2) основными состояниями свидетельствует, что основным дудырочным состоянием LaSrCuO_4 в допированной системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ является триплет. Его главная линия (пики O, A, B, D и E) относится к конфигурации $d^{10}\underline{LL}$ с весом 0.91² и небольшими примесями состояний $d^9\underline{L}$ ($x^2 - y^2$, вес конфигурации 0.39²) и $d^9\underline{L}$ (z^2 , вес конфигурации 0.12²). Первый спутник (пики O', A', B', D' и E') относится в основном к состоянию $d^9\underline{L}$ ($x^2 - y^2$, вес конфигурации 0.90²) с небольшой примесью конфигурации $d^{10}\underline{LL}$ (весом 0.39²). Второй спутник (пики O'', A'', B'', D'' и E'') отражает плотность $d^9\underline{L}$ (z^2 , вес конфигурации 0.81²) и d^8 (вес конфигурации 0.57²) состояний с небольшой примесью конфигурации $d^9\underline{L}$ ($x^2 - y^2$, вес 0.12²). Под экспериментальным спектром индексами обозначено наше отнесение пиков к соответствующим конфигурациям. Некоторое отличие в относительных интенсивностях и энергетическом положении теоретических пиков A' и B' , на наш взгляд, объясняется, прежде всего, переоценкой относительной интенсивности пика A в одноэлектронном расчете, что естественно влечет за собой некоторое искажение формы конечного спектра.

3.6. Влияние эффектов сильных электронных корреляций на рентгеновские $\text{Cu}L_3$ -спектры поглощения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Методика расчета $\text{Cu}L_3$ -спектров поглощения была детально описана в разделе II. Необходимо напомнить, что, как было показано в работе [32], в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ при $x = 0$ (с одной электронной вакансией на формульную единицу) существует только один рентгеновский переход $2p^6d^9_{x^2-y^2} \rightarrow 2p^5d^{10}$, несмотря на то, что в начальном состоянии за счет гибридизации вакантных состояний существует две конфигурации типа d^9 и две типа $d^{10}\underline{L}$. Роль многоэлектронных эффектов при $x > 0$ за счет появления вкладов $\text{Cu}d^8$, $\text{Cu}d^9\underline{L}$ и $\text{Cu}d^{10}\underline{LL}$ -конфигураций гораздо сильнее, что приводит к заметным отличиям $\text{Cu}L_3$ -спектров внедренных электронных состояний допированных соединений от спектров недопированных, выражающееся в появлении shake-up-спутников [2,32,33] у белой линии.

На рис. 14, *a* изображены экспериментальные $\text{Cu}L_3$ -спектры La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ [2] в xy -поляризации, на рис. 14, *b* — 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 дудырочным состоянием является триплет, а на рис. 14, *c* — 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 дудырочным состоянием является синглет.

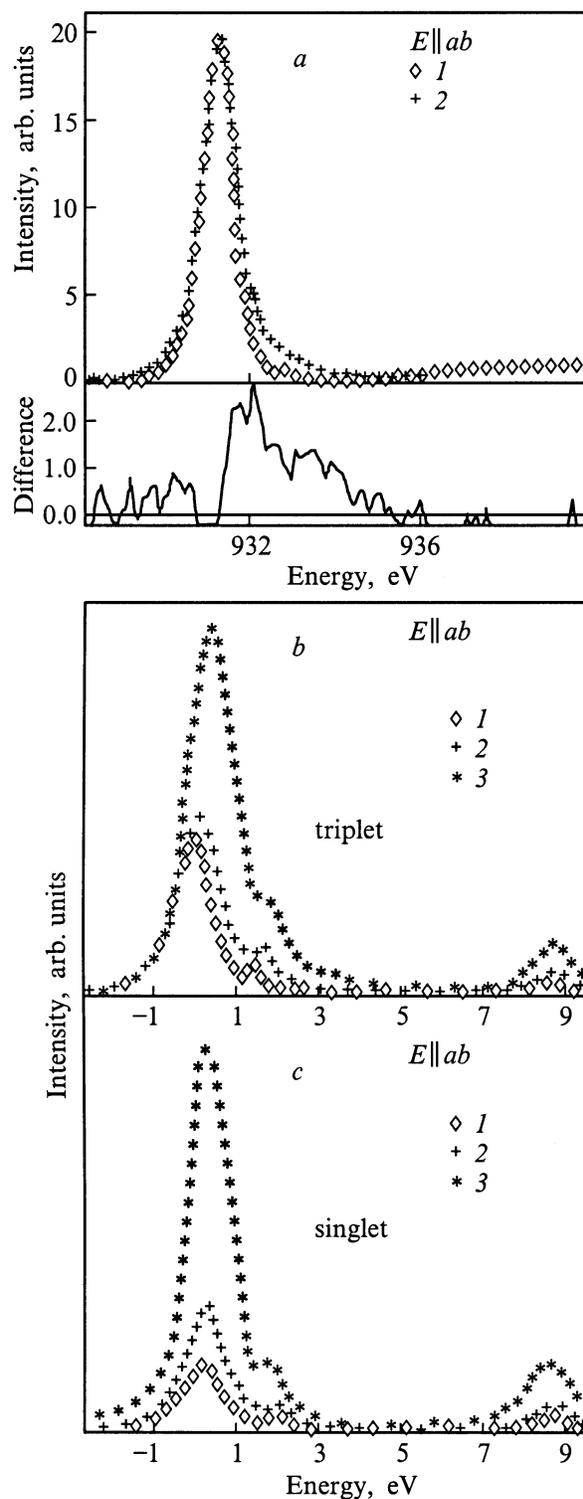


Рис. 14. Экспериментальные рентгеновские $\text{Cu}L_3$ -спектры поглощения La_2CuO_4 (1) и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (2) [2] в xy -поляризации (a), теоретические xy -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (2) и LaSrCuO_4 (3) в случае, когда основным дудырочным состоянием является триплет (b), и теоретические xy -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (2) и LaSrCuO_4 (3) в случае, когда основным дудырочным состоянием является синглет (c) $E \parallel ab$.

На рис. 15, *a* изображены экспериментальные CuL_3 -спектры La_2CuO_4 и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ [2] в z -поляризации, на рис. 15, *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. 15, *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 недопированного соединения La_2CuO_4 (рис. 14) отсутствуют какие-либо недиаграммные линии (электронные переходы, не описываемые в первом приближении в теории кристаллического поля) до порога ионизации. Однако в экспериментальном z -поляризованном спектре (рис. 15) 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 [92], и приводит к подобному эффекту. Форма линии запороговой части спектров как в z -, так и в xy -поляризации, как это отмечалось ранее в одноэлектронном подходе [27], описывается удовлетворительно.

Основным отличием экспериментальных спектров допированного соединения от спектров недопированного является резкое увеличение интенсивности белой линии в z -поляризации (рис. 15). Отсутствие белой линии в теоретическом z -поляризованном спектре допированного соединения в синглетном основном состоянии и присутствие ее в триплетном (рис. 15) указывает на то, 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 белой линии в z -поляризации для второй по энергии конфигурации равна 0.

Наша модель удовлетворительно описывает малоинтенсивный длинноволновый спутник в xy -поляризации, формируемый первой по энергии конфигурацией конечного состояния с основной $2p$ -вакансией (интенсивность перехода 0.0560) и зафиксированный в экспериментальном спектре (рис. 14) с энергией, лежащей на 0.4 eV ниже белой линии [2]. Белая линия xy -поляризации в триплетном состоянии формируется второй по энергии конфигураций 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 0, поэтому белые линии, относимые к ним, практически не проявляются в запороговых областях этих спектров. Запороговая часть спектров в основном формируется суперпозицией линий первых двух конфигураций. Малое энергетическое расщепление

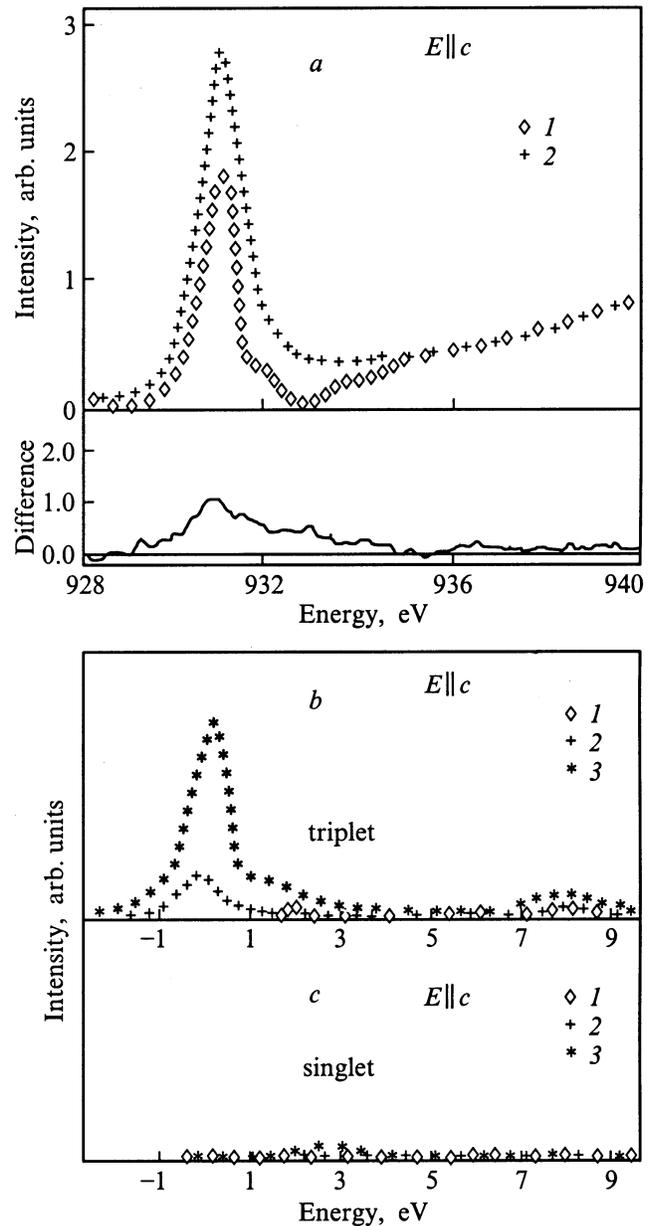


Рис. 15. Экспериментальные рентгеновские CuL_3 -спектры поглощения La_2CuO_4 (1) и $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (2) [2] в z -поляризации (a), теоретические z -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (2) и LaSrCuO_4 (3) в случае, когда основным двухдырочным состоянием является триплет (b), теоретические z -поляризованные спектры соединений La_2CuO_4 (1), $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ (2) и LaSrCuO_4 (3) в случае, когда основным двухдырочным состоянием является синглет (c) $E \parallel c$.

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 [30] в наших расчетах зафиксирована заметная интенсивность s -состояний в запороговой области (энергия пика около 8 eV), что мы связываем, прежде всего, с кластерным эффектом.

Заключение

Как показал анализ литературы, многие экспериментальные данные свидетельствуют о достаточно значительной роли СЭК в формировании особенностей электронной структуры ВТСП и, в частности, об их влиянии на электронную структуру вакантных электронных состояний. Так, исследование XAS-спектров позволило выделить двухчастичные вклады, порождаемые процессом допирования, и показало, что один допант действует на два медных центра и порождает вакантные электронные состояния Cud_{z_2} -природы.

Были проведены и теоретические одноэлектронные и многоэлектронные расчеты электронной структуры ключевых объектов, которые, как правило, не сопровождалось теоретическим моделированием существующих спектроскопических экспериментов. Практически сразу же стало ясно, что большинство экспериментальных рентгеновских и электронных спектров не поддается прямой и однозначной интерпретации. Это связано с тем, что основные особенности электронной структуры ВТСП формируются эффектами сильных электронных корреляций. В рамках разработанных до настоящего времени теоретических представлений удалось адекватно описать только ряд особенностей физических экспериментов и то в основном для диэлектрических фаз, тогда как спектры внедренных двудырочных состояний вообще не были до настоящего времени теоретически исследованы.

Применение многоэлектронной теории рентгеновских и рентгеноэлектронных спектров, построенной на основе модели внезапного возмущения с целью описания ряда ключевых спектральных характеристик вещества с сильно коррелированной электронной системой позволило описать с единых позиций ряд ключевых спектральных характеристик исследуемых соединений. Рентгеновские и электронные спектры могут быть представлены в виде произведения (свертки) спектров одноэлектронных переходов на вакантные орбиты до и за порогом ионизации и многоэлектронных переходов внутри системы валентных электронов.

Основные спектральные линии во всех исследованных спектрах, исключая CuL_3 -спектр поглощения, соответствуют или $Cud^{10}\underline{L}$ - (для недопированной ячейки), или $Cud^{10}\underline{L}$ -конфигурации для допированной. Для спектров недопированных центров сателлитные структуры определяются вкладами Cud^9 -конфигураций. Процесс допирования приводит к усложнению спектров за счет проявления сателлитов, отражающих плотность $Cud^9\underline{L}$ -конфигураций. Во всех случаях вклад Cud^8 -двудырочных конфигураций мал. Белая линия CuL_3 -спектра недопированных и допированных ячеек соответствует или Cud^9 - или $Cud^9\underline{L}$ -конфигурациям соответственно. Процесс допирования приводит к повышению заселенности Cud_{z_2} -орбиталей, что в свою очередь проявляется в повышении интенсивности z -поляризованного CuL_3 -спектра.

Список литературы

- [1] E.E. Alp, G.K. Shenoy, D.G. Hinks, D.W. Capone II, L. Soderholm, H.-B. Schutler, J. Guo, D.E. Ellis, P.A. Montano, M. Ramanathan. *Phys. Rev.* **B35**, 7199 (1987).
- [2] M. Pompa, C. Li, A. Bianconi, A. Congiu Castellano, S. Della Longa, A.M. Flank, P. Lagarde, D. Udron. *Physica* **C184**, 51 (1991).
- [3] J. Fuggle, J. Fink, N. Nucker. *Int. J. Mod. Phys.* **B5**, 1185 (1988).
- [4] A. Fujimori, E. Takayama-Myromachi, Y. Uchida, B. Okai. *Phys. Rev.* **B35**, 8814 (1987).
- [5] F. Al Shamma, J.C. Fuggle. *Physica* **C169**, 325 (1990).
- [6] A. Bianconi, J. Budnik, B. Chamberland, A. Clozza, E. Dartyge, G. Demazeau, M. De Santis, A.M. Flank, A. Fontaine, J. Jegoudez, P. Lagarde, L.L. Lynds, C. Michel, F.A. Otter, H. Tolentino, B. Raveau, A. Revcolevsh. *Physica* **C153–155**, 115 (1988).
- [7] N. Nucker, J. Fink, B. Renker, D. Ewert, C. Politis, P.J.W. Weijs, J.C. Fuggle. *Z. Phys.* **B67**, 9 (1987).
- [8] P. Steiner, J. Albers, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siewart, S. Hufner, C. Politis. *Z. Phys.* **B66**, 275 (1987).
- [9] P. Steiner, R. Courth, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hufner, C. Politis. *Appl. Phys.* **A44**, 75 (1987).
- [10] D.D. Sarma. *Phys. Rev.* **B37**, 7948 (1988).
- [11] D.E. Ramaker, N.H. Turner, J.S. Murday, L.E. Toth, M. Osofsky, F.L. Hutson. *Phys. Rev.* **B36**, 5672 (1987).
- [12] A. Ueda, Y. Okamoto, T. Imanaka. *Chem. Express* **3**, 723 (1988).
- [13] H. Ishii, T. Koschizawa, H. Kataura, T. Hanyu, H. Takai, K. Mizoguchi, K. Kume, I. Shiozaki, S. Yamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L1952 (1989).
- [14] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G.A. Sawatzky. *Phys. Rev.* **B23**, 4369 (1981).
- [15] G. van der Laan, G.A. Sawatzky, C. Haas, H.W. Myron. *Phys. Rev.* **B15**, 4287 (1979).
- [16] R. Manne, T. Aberg. *Chem. Phys. Lett.* **7**, 282 (1970).
- [17] A. Kotani, Y. Toyozawa. *Jpn. J. Phys.* **35**, 1073 (1973).
- [18] A. Kotani, Y. Toyozawa. *Jpn. J. Phys.* **37**, 912 (1974).
- [19] O. Gunnarsson, K. Schonhammer. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 604 (1983).
- [20] O. Gunnarsson, K. Schonhammer. *Phys. Rev.* **B28**, 4315 (1983).
- [21] O. Gunnarsson, K. Schonhammer. *Phys. Rev.* **B31**, 4815 (1985).
- [22] J.C. Fuggle, M. Campagna, Z. Zolterek, R. Lasser, R. Platau. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1597 (1980).
- [23] P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hufner, C. Politis, R. Hoppe, H.P. Muller. *Z. Phys. B: Cond. Matter.* **67**, 467 (1987).
- [24] P.V. Avramov, A.V. Kondratenko, S.Ph. Ruzankin, K.M. Neyman, G.M. Zhidomirov. Preprint. Acad. of Sci. of the USSR, Siberian Branch, Inst. of Inorg. Chem. № 89–05 (1989).
- [25] J. Guo, D.E. Ellis, G.L. Goodman, E.E. Alp, L. Soderholm, G.K. Shenoy. *Phys. Rev.* **B41**, 82 (1990).
- [26] C. Li, M. Pompa, A. Congiu Castellano, S. Della Longa, A. Bianconi. *Physica* **C175**, 369 (1991).
- [27] P.V. Avramov, S.Ph. Rusankin, G.M. Zhidomorov. *Phys. Rev.* **B46**, 6495 (1992).
- [28] N. Kosugi, Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida. *Phys. Rev.* **B41**, 131 (1990).

- [29] Y. Seino, A. Kotani, A. Bianconi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 815 (1990).
- [30] M. Pompa, P. Castricci, C. Li, D. Udron, A.-M. Flank, P. Lagarde, H. Katayama-Yosida, S. Della Longa, A. Bianconi. *Physica* **C184**, 102 (1991).
- [31] O. Strebler, G. Kaindl, A. Kolodziejczyk, W. Shafer, R. Kiemel, S. Loosch, S. Kemmler-Sack. *J. Mag. Magn. Mater.* **76 & 77**, 597 (1988).
- [32] Y. Seino, K. Okada, A. Kotani. *Jorn. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 1384 (1990).
- [33] A. Bianconi, A.C. Castellano, M. De Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank, A. Marcelli. *Solid State Commun.* **63**, 1009 (1987).
- [34] S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi, Y. Watanabe, H. Fujimoto, K. Nishimori, N. Ishihara, W. Futo, S. Torigoe, H. Harada. *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L949 (1989).
- [35] E.Z. Kurmaev, V.I. Nefedov, L.D. Finkelstein. *Int. J. Mod. Phys.* **B2**, 393 (1988).
- [36] М.С. Осадчий, В.В. Мурахтанов, Э.С. Фомин, Л.Н. Мазалов. *ЖЭТФ* **101**, 1259 (1992).
- [37] Л.Н. Мазалов, Д.М. Толстяков, В.В. Мурахтанов, М.С. Осадчий, Э.С. Фомин. *ЖСХ* **30**, 78 (1989).
- [38] J. Redinger, Yu.J. Freeman, A.J. Weinberg. *Phys. Lett.* **A124**, 463 (1987).
- [39] V. Reihl, T. Reiserer, J.D. Bednorz, K.A. Muller. *Phys. Rev.* **B35**, 8804 (1987).
- [40] J.C. Fuggle, P.J.W. Weijs, R. Schoorl, G.A. Sawatzky, J. Fink, N. Nukker, P.J. Durham, W.M. Temmerman. *Phys. Rev.* **B37**, 123 (1988).
- [41] H. Chen, J. Callaway, P.K. Misra. *Phys. Rev.* **B36**, 8863 (1987).
- [42] В.И. Анисимов, В.Р. Галахов, В.А. Губанов, М.А. Коротин, Э.З. Курмаев, А.И. Лихтенштейн, С.А. Туржевский, В.М. Черкашенко, Ю.М. Ярмошенко, В.П. Антропов, В.Л. Кожевников, Г.В. Базуев. *ФММ* **65**, 204 (1988).
- [43] W.M. Temmerman, G.M. Stocks, P.J. Durham, P.A. Sterne. *Daresbury Laboratory, UK Preprint N DL/SCI/P551T* (1987).
- [44] L.F. Mattheis. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987).
- [45] J. Fink, N. Nucker, H.A. Romberg, J.C. Fuggle. *IBM J. Res. Develop.* **33**, 372 (1989).
- [46] S. Ushida. *Intern. J. Mod. Phys.* **B2**, 181 (1988).
- [47] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, I.V. Afanasyev. *Physica* **C161**, 59 (1989).
- [48] V.I. Anisimov, M.A. Korotin, E.Z. Kurmaev. *J. Phys. Condens. (Matter)* **2**, 3973 (1990).
- [49] M.A. Korotin, V.I. Anisimov, S.M. Butorin, V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev. *Mater. Lett.* **10**, 34 (1990).
- [50] J. Zaanen, G.A. Sawatzky, J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [51] И.И. Мазин. *УФН* **158**, 155 (1989).
- [52] J. Zaanen, O. Jepsen, O. Gunnarsson, A.T. Paxton, O.K. Andersen, A. Svane. *Physica* **C153–155**, 1636 (1988).
- [53] W. Brenig. *Phys. Rep.* **251**, 153 (1995).
- [54] K. Okada, A. Kotani. *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1095 (1989).
- [55] A. Fujimori. *Phys. Rev.* **B39**, 793 (1989).
- [56] D. Sarma, S.G. Ovchinnikov. *Phys. Rev.* **B42**, 6817 (1990).
- [57] М.С. Осадчий, В.В. Мурахтанов, Э.С. Фомин, Л.Н. Мазалов. *ЖСХ* **30**, 78 (1989).
- [58] F.C. Zhang, T.M. Rice. *Phys. Rev.* **B37**, 3759 (1988).
- [59] R.A. Bair, W.A. Goddard III. *Phys. Rev.* **B22**, 2767 (1980).
- [60] A.V. Kondratenko, L.S. Cederbaum. *Phys. Rev.* **B43**, 10 595 (1991).
- [61] M. Eto, H. Kamimura. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 2311 (1991).
- [62] V.J. Emery. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
- [63] C.M. Varma, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams. *Solid State Commun.* **62**, 681 (1987).
- [64] Yu. B. Gaididei, V.B. Loktev. *Phys. Stat. Sol.* **147**, 308 (1988).
- [65] С.Г. Овчинников. *ЖЭТФ* **102**, 127 (1992).
- [66] С.Г. Овчинников. *УФН* **167**, 1043 (1997).
- [67] S.G. Ovchinnikov, I.S. Sandalov. *Physica* **C161**, 607 (1989).
- [68] S.G. Ovchinnikov. *Mod. Phys. Lett.* **B5**, 531 (1991).
- [69] P.V. Avramov, S.G. Ovchinnikov. *Physica* **C278**, 94 (1997).
- [70] Z.-X. Shen, J.W. Allen, J.J. Yeh, J.-S. Kang, D. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M.B. Maple, Y.D. Dilchouch, M.S. Torikachili, J.Z. Sun, T.H. Geballe. *Phys. Rev.* **B36**, 8414 (1987).
- [71] R. Zanon, Y. Chang, Ming Tang, Y. Hwu, M. Onellion, G. Margaritondo, P.A. Morris, W.A. Bonner, J.M. Taraskon, N.G. Stoffel. *Phys. Rev.* **B38**, 11 832 (1988).
- [72] H. Namatame, A. Fujimori, Y. Tokura, M. Nakamura, K. Yamaguchi, A. Musi, H. Matsubara, S. Suga, H. Eisaki, T. Ito, H. Takagi, S. Uchida. *Phys. Rev.* **B41**, 7205 (1990).
- [73] F. Bloch. *Phys. Rev.* **48**, 187 (1935).
- [74] R.D. Richtmyer. *Phys. Rev.* **49**, 1 (1936).
- [75] F.L. Feinberg. *Phys.* **IV**, 423 (1941).
- [76] A.J. Migdal. *Phys.* **IV**, 449 (1941).
- [77] В.П. Саченко, В.Ф. Демехин. *ЖЭТФ* **49**, 765 (1965).
- [78] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Физ. мат. гиз., М.* (1963). 752 с.
- [79] Д.И. Блохинцев. *Основы квантовой механики. Наука, М.* (1976). 664 с.
- [80] Л.Н. Мазалов, В.Д. Юматов, В.В. Мурахтанов. *Рентгеновские спектры молекул. Наука, Новосибирск* (1977). 309 с.
- [81] S. Larson. *Chem. Phys. Lett.* **32**, 401 (1975).
- [82] S. Larson. *Chem. Phys. Lett.* **40**, 362 (1976).
- [83] S. Larson. *Phys. Scripta* **21**, 558 (1980).
- [84] S. Larson, M. Braga. *Chem. Phys. Lett.* **48**, 596 (1977).
- [85] F.W. Kutzler, C.R. Natoli, D.K. Misimer, S. Doniach, K.O. Hodson. *J. Chem. Phys.* **73**, 3274 (1980).
- [86] С.Ф. Рузанкин. *ЖСХ* **20**, 953 (1979).
- [87] С.Ф. Рузанкин, В.И. Неманова, А.В. Кондратенко. *ЖСХ* **27**, 162 (1986).
- [88] J.D. Jorgensen, H.-B. Schutter, D.G. Hinks. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024 (1987).
- [89] P. Bordet, C. Chailont, J.J. Capponi, J. Chenares, M. Maresio. *Nature* **327**, 687 (1987).
- [90] D. Khomskii. *The International Conference on Strong Correlated Electron Systems* **68**, Amsterdam (1994).
- [91] H. Oyanagi, K. Oka, H. Unoki, Y. Nishihara, K. Murata. *Physica* **B158**, 436 (1989).
- [92] С.Г. Овчинников. *ФТТ* **35**, 617 (1993).