

Электронная структура дырочных центров в CuO_2 плоскостях купратов

А.С. Москвин, Ю.Д. Панов

Уральский государственный университет им. А.М. Горького
пр. Ленина, 51, г. Екатеринбург, 620083, Россия
E-mail: Alexandr.Moskvin@usu.ru

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2010 г.

Результаты теоретического анализа и многочисленные экспериментальные данные указывают на более сложную структуру валентных дырочных состояний в допированных купратах, чем это предполагается в простой модели синглета Жанга–Райса. В действительности мы имеем дело с конкуренцией гибридного $\text{Cu } 3d\text{-}O 2p$ $b_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ -состояния и чисто кислородных несвязывающих состояний с a_{2g} - и $e_{ux,y} \propto p_{x,y}$ -симметрией. Соответственно этому основное состояние такого не жанг-райсовского CuO_4^{5-} центра как кластерного аналога иона Cu^{3+} должно описываться сложным ${}^1A_{1g} - {}^{1,3}B_{2g} - {}^{1,3}E_u$ мультиплетом с набором зарядовых, орбитальных и спиновых параметров порядка как достаточно известных (например, спиновый момент или «ферромагнитный» изинговский орбитальный момент, локализованный на ионах кислорода), так и необычных, или скрытых (например, «антиферромагнитный» порядок изинговских орбитальных моментов, локализованных на четырех ионах кислорода, или комбинированный спин-орбитально-квадрупольный порядок). Не жанг-райсовские CuO_4^{5-} центры фактически являются синглет-триплетными псевдо-ян-теллеровскими центрами с сильной вибронной связью с решеткой. Сложная структура основного мультиплета дырочных центров проявляется во многих необычных свойствах допированных купратов, в частности, в псевдощелевой фазе.

Результати теоретичного аналізу та численні експериментальні дані вказують на більш складнішу структуру валентних діркових станів у допованих купратах, чим це передбачається в простій моделі синглету Жанга–Райса. У дійсності ми маємо справу з конкуренцією гібридного $\text{Cu } 3d\text{-}O 2p$ $b_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ -стану та чисто кисневих незв'язуючих станів з a_{2g} - і $e_{ux,y} \propto p_{x,y}$ -симетрією. Відповідно до цього основний стан такого ні жанг-райсівського CuO_4^{5-} центру як кластерного аналога іона Cu^{3+} повинен описуватися складним ${}^1A_{1g} - {}^{1,3}B_{2g} - {}^{1,3}E_u$ мультиплетом з набором зарядових, орбитальних та спинових параметрів порядку як достатньо відомих (наприклад, спіновий момент або «ферромагнітний» ізінгівський орбітальний момент, який локалізований на іонах кисню), так і незвичайних, або схованих (наприклад, «антиферромагнітний» порядок ізінгівських орбітальних моментів, які локалізовані на чотирьох іонах кисню, або комбінований спин-орбітально-квадрупольний порядок). Ні жанг-райсівські CuO_4^{5-} центри фактично є синглет-триплетними псевдо-ян-теллерівськими центрами з сильним вібронним зв'язком з ґраткою. Складна структура основного мультиплету діркових центрів проявляється в багатьох незвичайних властивостях допованих купратів, зокрема, у псевдощільній фазі.

PACS: 74.25.-q Свойства сверхпроводников;
74.72.-h Купратные сверхпроводники;
74.72.Kf Псевдощелевая фаза.

Ключевые слова: допированные купраты, синглет Жанга–Райса, дырочные центры, псевдощелевая фаза.

1. Введение

Выяснение природы валентного состояния дырок, допированных в родительские диэлектрические купраты с Cu^{2+} ионами, такие как La_2CuO_4 , представляет интерес как для понимания механизмов высокотемпературной сверхпроводимости [1], так и для объяснения

необычного поведения купратов в «нормальном» состоянии. Состояние типа $b_{1g} (\propto d_{x^2-y^2})$ является типичным для Cu^{2+} ионов в «квадратном» окружении четырех ионов кислорода, тогда как «двухдырочное» Cu^{3+} состояние в том же окружении не является типичным. Неустойчивость ионов Cu^{3+} с $3d^8$ - или «двух-

дырочной» $3d^2$ -конфигурацией, очевидно, связано с сильным межэлектронным отталкиванием. Однако «двухдырочное» состояние CuO_4^{5-} центра — кластерного аналога иона Cu^{3+} может быть стабилизировано локализацией дополнительной дырки на преимущественно кислородную O $2p$ -молекулярную орбиталь, обеспечив, таким образом, существенное подавление межэлектронного отталкивания при относительно небольшом проигрыше в одночастичной энергии.

Первые измерения рентгеновского поглощения (XAS) и спектров электронных потерь (EELS) [2] в купратах однозначно показывали, что допированные дырки локализованы на «плоскостных» кислородных O $2p_{x,y}$ -орбиталях, однако вопрос о связывающем $2p\sigma$ -или несвязывающем $2p\pi$ -характере соответствующих орбиталей оставался спорным. Расчеты кристаллического поля и простые квантово-химические кластерные расчеты указывали на локализацию дырок на плоскостных несвязывающих O $2p\pi$ -орбиталях [3–5], тогда как одноэлектронные зонные расчеты показывали, что дырки предпочитают связывающие O $2p\sigma$ -орбитали в CuO_2 плоскостях [6]. Первые надежные измерения ядерного резонанса (ЯМР–ЯКР) для ядер ^{89}Y и ^{17}O в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [7,8] также указывали в пользу O $2p\sigma$ -дырочных состояний, хотя более поздние измерения сдвига Найта в системе 123-YBaCuO указывали и на проявление O $2p\pi$ -состояний [9].

В 1988 г. Жанг и Райс (Zhang, Rice) [10] предположили, что допированная и исходная дырки в «дырочном» CuO_4^{5-} центре — кластерном аналоге иона Cu^{3+} , образуют «хорошо изолированный» спиновый и орбитальный $^1A_{1g}$ синглет (ZR синглет), в котором обе дырки занимают состояния с одной и той же b_{1g} -симметрией, формируемые гибридизацией $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали Cu и O $2p\sigma$ -орбиталей всех четырех ионов кислорода. «Хорошо изолированный» означает, что основное $^1A_{1g}$ состояние кластера CuO_4 с двумя дырками симметрии $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ отделено энергетической щелью порядка 1 эВ и более от любых возбужденных состояний. С самого начала 90-х годов модель Жанга–Райса становится основой описания физики низких энергий для купратов, в частности, различные варианты модели Хаббарда просто не учитывают несвязывающих O $2p\pi$ -орбиталей. Тем не менее вопрос экспериментального обоснования модели синглета Жанга–Райса, особенно в части его энергетической изолированности, до сих пор остается открытым. Во многом это связано с тем, что в CuO_2 плоскостях купратов мы имеем дело с сильносвязанными через общий ион кислорода (corner-sharing), а значит, и сильно взаимодействующими CuO_4 кластерами. Уникальная возможность исследования слабозадействующих дырочных CuO_4^{5-} центров появляется в литийзамещенном купрате $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_4$ при $x = 0,5$ [11]. В этом соединении ионы Li (Li^+) и Cu образуют идеально упорядо-

ченную сверхрешетку с шахматным порядком [12,13], где все ионы Cu окружены четырьмя диамагнитными ионами Li с заполненной $1s^2$ -конфигурацией, что формирует квадратную решетку пространственно изолированных дырочных CuO_4^{5-} центров, т.е. кластерных аналогов ионов Cu^{3+} . Уже первые экспериментальные исследования системы $\text{La}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ [14,15], особенно данные ЯКР ядер $^{63,65}\text{Cu}$, обнаружили ряд неожиданных явлений, указывающих на проявление новых, ранее неизвестных свойств дырочных CuO_4^{5-} центров. В некотором смысле, работа [15] стимулировала новый интерес к изучению низкоэнергетической структуры CuO_4^{5-} центров в купратах. С одной стороны, купрат $\text{La}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ имеет, казалось бы, ожидаемый диамагнитный характер однородной магнитной восприимчивости [14,16], что согласуется с представлениями о спин-синглетном основном состоянии. Однако анализ температурной зависимости скорости ЯКР релаксации в спектре ядер $^{63,65}\text{Cu}$ [15] однозначно показал, что этот спиновый синглет отделен всего лишь небольшой щелью 130 мэВ от магнитного (спин-триплетного) состояния, конкурирующего с синглетом Жанга–Райса в «борьбе» за основное состояние. Этот экспериментальный факт указывает на нарушение одного из основных предположений модели Жанга–Райса. Более того, ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ [15] обнаружил странные низкотемпературные зарядово-орбитальные и магнитные флуктуации, а также электронную неэквивалентность (неоднородность) CuO_4^{5-} центров, явно несовместимые с «жесткой» спиновой и орбитальной структурой синглета Жанга–Райса, исключаяющей наличие каких-либо нетривиальных параметров порядка.

Регулярная 2D решетка сильно взаимодействующих дырочных центров CuO_4^{5-} формируется в купрате LaSrCuO_4 , образуемом замещением половины ионов La^{3+} в родительском купрате La_2CuO_4 на ионы Sr^{2+} . Согласно Гудинафу с соавторами [11], в этом соединении наблюдается ближний порядок типа кооперативного янтеллеровского антиферромагнитного упорядочения ромбических искажений CuO_4 плакеток, что вряд ли можно согласовать с простой моделью Жанга–Райса. В отличие от диамагнитного поведения $\text{La}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ [14] магнитная восприимчивость LaSrCuO_4 мала, но положительна, причем ее температурная зависимость указывает на наличие низколежащего спин-триплетного состояния, заполнение которого растет с ростом температуры [11].

По нашему мнению, эти и многие другие экспериментальные факты указывают на определенную ограниченность модели хорошо изолированного спинового и орбитального синглета Жанга–Райса $^1A_{1g}$ как основного состояния дырочного центра CuO_4^{5-} в CuO_2 плоскости купратов. Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии псевдовыврождения в основном состоянии таких центров, т.е. на конкуренцию синглета Жанга–Райса с другими спиновыми и орбитальными состоя-

ниями. Такая возможность обсуждалась ранее в основном в плане конкуренции синглета Жанга–Райса $^1A_{1g}$ и триплетта $^3B_{1g}$, образуемого при локализации дырки не на b_{1g} -орбитали как в синглете Жанга–Райса, а на $a_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ -орбитали [17,18]. Следует заметить, что состояние $^3B_{1g}$ соответствует хундовскому терму $^3A_{2g}$ двухдырочной конфигурации e_g^2 неискаженного октаэдра CuO_6 . Однако экспериментальные данные для самых различных родительских купратов (La_2CuO_4 [19], $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ [20,21], CuGeO_3 [22], CuB_2O_4 [23]) и модельные теоретические оценки [17,24] показывают, что орбитали $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ и $a_{1g}(d_{z^2})$ в CuO_4 кластерах разделены щелью порядка 1,5 эВ, что слишком много для псевдовырождения.

Модельный теоретический анализ, основы которого заложены в работах [25–31], указывает на более сложную структуру основного состояния дырочного центра CuO_4^{5-} , чем это предполагается в простой модели Жанга–Райса. Прежде всего, это касается конкуренции гибридного состояния $\text{Cu } 3d\text{--}O 2p$ $b_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ с участием $O 2p\sigma$ -орбиталей и чисто кислородных несвязывающих состояний a_{2g} и $e_{ux,y} \propto p_{x,y}$, формируемых $O 2p\pi$ -орбитальными. Наличие нескольких близких по энергии состояний для локализации дырки приводит к формированию синглет-триплетного псевдо-я-телеровского (РТ) CuO_4 центра с псевдовырождением термов $^1A_{1g}$, $^1,3B_{2g}$ и 1,3E_u . Такой центр будет характеризоваться многокомпонентным параметром порядка, включающим спиновый и орбитальный магнитный моменты, дипольный и квадрупольный электрические моменты, а также более экзотические параметры порядка типа тороидного момента [31]. Очевидно, что характер псевдовырождения ($\Delta E \leq 0,5$ эВ) в основном состоянии дырочного центра, симметрия состояний, конкурирующих с синглетом Жанга–Райса, имеют первостепенное значение для объяснения многих необычных свойств купратов, в частности наблюдаемых в области псевдощелевого поведения.

В настоящей работе нами дан последовательный теоретический анализ электронной структуры и энергетического спектра CuO_4^{6-} и CuO_4^{5-} центров (кластерных аналогов ионов Cu^{2+} и Cu^{3+} соответственно) как базисных элементов кристаллической и электронной структуры недопированных и допированных купратов. Анализ сфокусирован на низкоэнергетических состояниях, формируемых с участием $O 2p\sigma$ - и $O 2p\pi$ -кислородных дырочных орбиталей.

2. Электронная структура CuO_4^{6-} кластеров в диэлектрических купратах

Кластер CuO_4 с D_{4h} -симметрией является основным элементом кристаллической и электронной структуры большинства низкоразмерных купратов. Многие авторы (см., например, работы [17,32]) указывали на преимущество кластерных квантово-химических мето-

дов расчета в сравнении с зонными методами. Действительно, несмотря на ряд недостатков, связанных с трудностями учета граничных условий, нарушением локальной симметрии граничных атомов, кластерные методы дают не только простую наглядную картину формирования электронной структуры и энергетического спектра, но и позволяют проводить надежные полуколичественные расчеты, включая регулярную процедуру учета корреляционных эффектов и электронно-колебательного взаимодействия.

На основе пяти $\text{Cu } 3d$ - и двенадцати $O 2p$ -атомных орбиталей для CuO_4 кластера с D_{4h} -симметрией легко построить семнадцать четных $a_{1g}, a_{2g}, b_{1g}, b_{2g}, e_g$ и нечетных $a_{2u}, b_{2u}, e_u(\sigma), e_u(\pi)$ молекулярных орбиталей. Четные $\text{Cu } 3d$ $a_{1g}(3d_{z^2}), b_{1g}(3d_{x^2-y^2}), b_{2g}(3d_{xy}), e_g(3d_{xz}, 3d_{yz})$ гибридизуются благодаря $\text{Cu } 3d\text{--}O 2p$ -ковалентности, с четными $O 2p$ -орбитальными той же симметрии, формируя связывающие γ - и антисвязывающие γ^a -молекулярные орбитали. Для b_{1g} -симметрии эти орбитали можно задать следующим образом:

$$|b_{1g}^b\rangle = \cos \alpha_{b_{1g}} |b_{1g}(3d)\rangle + \sin \alpha_{b_{1g}} |b_{1g}(2p)\rangle,$$

$$|b_{1g}^a\rangle = \sin \alpha_{b_{1g}} |b_{1g}(3d)\rangle - \cos \alpha_{b_{1g}} |b_{1g}(2p)\rangle, \quad (1)$$

где $b_{1g}(3d) = 3d_{x^2-y^2}$ и $b_{1g}(2p)$ — медные и кислородные симметризованные орбитали b_{1g} -симметрии.

Чисто кислородные $a_{2g}, a_{2u}, b_{2u}, e_u(\sigma), e_u(\pi)$ -орбитали являются несвязывающими. Все «плоскостные» $O 2p$ -орбитали (см. рис. 1) в соответствии с ориентацией лепестков электронной плотности подразделяются на σ - ($a_{1g}, b_{1g}, e_u(\sigma)$) или π - ($a_{2g}, b_{2g}, e_u(\pi)$) орбитали. Заметим, что e_u -орбитали можно задать двумя способами в зависимости от выбора направления осей x, y относительно осей симметрии CuO_4 плакетки (см. рис. 1): ниже мы используем оси x, y , направленные вдоль $\text{Cu}\text{--}O$ связей. Среди всех нечетных орбиталей только $e_u(\sigma)$ - и $e_u(\pi)$ -орбитали гибридизуются благодаря pp -перекрыванию и переносу, формируя, таким образом, связыва-

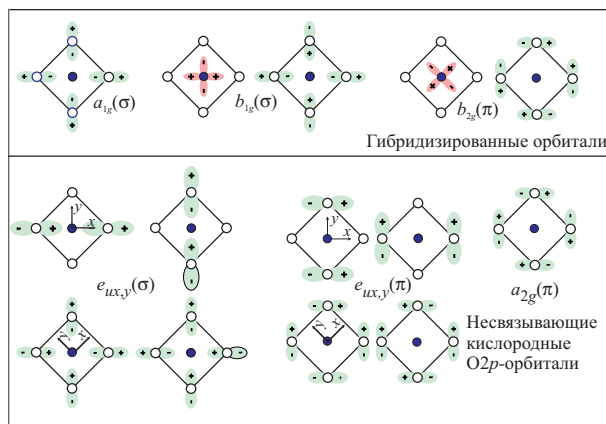


Рис. 1. Медные и кислородные плоскостные орбитали в CuO_4 плакетке.

вающие e_u^b и антисвязывающие e_u^a чисто кислородные состояния (одинаково для обоих (x, y) типов таких орбиталей):

$$\begin{aligned} |e_u^b\rangle &= \cos \alpha_e |e_u(\pi)\rangle + \sin \alpha_e |e_u(\sigma)\rangle; \\ |e_u^a\rangle &= \sin \alpha_e |e_u(\pi)\rangle - \cos \alpha_e |e_u(\sigma)\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\operatorname{tg} 2\alpha_e = \frac{2t_{e_u}^{pp}}{\varepsilon_{pe_u(\sigma)} - \varepsilon_{pe_u(\pi)}} \quad (3)$$

и

$$t_{e_u}^{pp} = -(t_{pp\sigma} + t_{pp\pi})$$

— эффективный интеграл переноса, $t_{pp\sigma} < 0$, $t_{pp\pi} > 0$ — интегралы pp -переноса для σ - и π -связи, следовательно, $(|t_{pp\pi}| \approx |t_{pp\sigma}|/2)$. Здесь и везде ниже мы используем обозначения $e_u(\sigma), e_u(\pi)$ для преимущественно σ - или π -орбиталей.

Отметим, что симметрия O $2pe_{ix,y}$ -состояний совпадает с симметрией Cu $pp_{x,y}$ -состояний. Интересно, что из $e_u(\sigma)$ - и $e_u(\pi)$ -орбиталей можно сформировать циркулярно-токовые p_{+1} -подобные состояния: $e_{u\pm 1}(\sigma), e_{u\pm 1}(\pi)$, соответственно, с изинговским орбитальным моментом:

$$\begin{aligned} \langle e_{u\pm 1}(\pi) | l_z | e_{u\pm 1}(\pi) \rangle &= \\ = -\langle e_{u\pm 1}(\sigma) | l_z | e_{u\pm 1}(\sigma) \rangle &= \pm \sin 2\alpha_e \end{aligned} \quad (4)$$

или два типа нетоковых состояний $p_{x,y}$, подобных $e_{ix,y}(\sigma), e_{ix,y}(\pi)$ с замороженным орбитальным моментом.

Необходимо отметить отсутствие прямого соответствия между семнадцатью молекулярными орбиталями для изолированного CuO₄ кластера и одиннадцатью зонами Cu $3d$ - и O $2p$ -природы, которые фигурируют в традиционных зонных расчетах. Это связано с тем, что элементарная ячейка идеальной CuO₂ плоскости содержит один ион Cu и только два иона O.

Для расчета электронной и энергетической структуры кластеров CuO₄ необходимо знание параметров эффективного гамильтониана. Среди первых эту проблему, в частности, и относительное положение O $2p\sigma$ - и O $2p\pi$ -орбиталей, обсуждали авторы работы [33]. Так как O $2p\sigma$ -орбитали направлены на соседние положительные ионы Cu, то дырка на такой орбитали имеет большую энергию, чем дырка на O $2p\pi$ -орбитали, которая ориентирована перпендикулярно Cu—O—Cu осям в CuO₂ плоскости. O $2p\pi$ -орбиталь, ориентированная перпендикулярно к плоскости, имеет промежуточную энергию [3–5]. Другими словами, электростатические соображения указывают на преимущественное заполнение O $2p\pi$ -орбитали. Авторы работы [34] рассчитали параметры кристаллического расщепления для Cu $3d$ -

и O $2p$ -дырок как в атомном, так и в представлении Ваннье. В обоих случаях O $2p\pi$ - имеет энергию ниже, чем O $2p\sigma$ -дырка. Более того, в представлении Ваннье разница в энергии $\varepsilon_{p\sigma} - \varepsilon_{p\pi}$ составляет 3,0 эВ по сравнению с 1,0 эВ, получаемом с атомным базисом. Аналогичное заключение относительно сравнительно меньшей энергии чисто кислородных a_{2g} - и e_u -дырочных состояний было сделано ранее и в работе [35] на основе *ab initio* расчета в рамках UHF–SCF метода. Именно эти орбитали, по мнению авторов, определяют низкоэнергетическую физику купратов. Авторы работы [36] также рассматривают эти состояния как предпочтительные для допированных дырок. Недавние расчеты методом LDA+U [37,38] дают достаточно надежные оценки для энергии различных чисто кислородных состояний для CuO₄ плакетки в Sr₂CuO₂Cl₂: это 2,7 эВ (2,3 в LDA методе) для e_u^b -орбитали; 5,6 эВ (5,1 в LDA методе) для e_u^a -орбитали; 3,8 эВ (3,5 в LDA методе) для b_{2u} -орбитали. Различные теоретические оценки согласуются с этими данными и указывают на относительно низкую энергию O $2p\pi$ -дырочных состояний в 1D и 2D купратах с «corner-shared» конфигурацией связи CuO₄ плакеток с $\Delta_{\sigma\pi} = (\varepsilon_{\sigma} - \varepsilon_{\pi}) \approx 1-3$ эВ, где ε_{σ} и ε_{π} — центры тяжести для различных O $2p\sigma$ - и O $2p\pi$ -уровней соответственно. Численные значения различных параметров, определяющих электронную структуру и энергетический спектр дырки в кластерах CuO₄ в диэлектрических купратах типа La₂CuO₄ или Sr₂CuO₂Cl₂, согласно оценкам различных авторов [6,17,33,34,37–39], могут быть суммированы следующим образом (эВ):

$$\varepsilon_p - \varepsilon_d \approx 2; \quad \varepsilon_{p\sigma} - \varepsilon_{p\pi} \approx 1-3; \quad \varepsilon_{p\pi} < \varepsilon_{pz} < \varepsilon_{p\sigma};$$

$$|t_{pd\sigma}| \approx 2 |t_{pd\pi}| \approx 1,5; \quad |t_{pp\sigma}| \approx 2 |t_{pp\pi}| \approx 1,0,$$

где

$$\varepsilon_d = \frac{1}{5} \sum_i \varepsilon_{d,i}; \quad \varepsilon_p = \frac{1}{3} (\varepsilon_{p\sigma} + \varepsilon_{p\pi} + \varepsilon_{pz})$$

— центры «тяжести» для Cu $3d$ - и O $2p$ -уровней соответственно. Отметим, что простое соотношение [40]: $\varepsilon_p - \varepsilon_d = \Delta_{pd} = \Delta V_M / \varepsilon(\infty) + \Delta_0$ для энергии ($p-d$)-переноса ($\Delta V_M = V_p - V_d$ — разность потенциалов Маделунга, Δ_0 связано со вторым потенциалом ионизации иона Cu²⁺ и энергией сродства для иона O²⁻) необходимо применять с осторожностью, поскольку оно не учитывает орбитальных эффектов.

На рис. 2 приведен спектр дырки для кластера CuO₄ в диэлектрическом купрате типа Sr₂CuO₂Cl₂, рассчитанный с вышеприведенными параметрами. Для иллюстрации показано последовательное формирование уровней энергии, начиная с затравочных Cu $3d$ - и O $2p$ -уровней с последовательным включением эффектов кристаллического поля (CF), O $2p$ -O $2p$ и Cu $3d$ -O $2p$

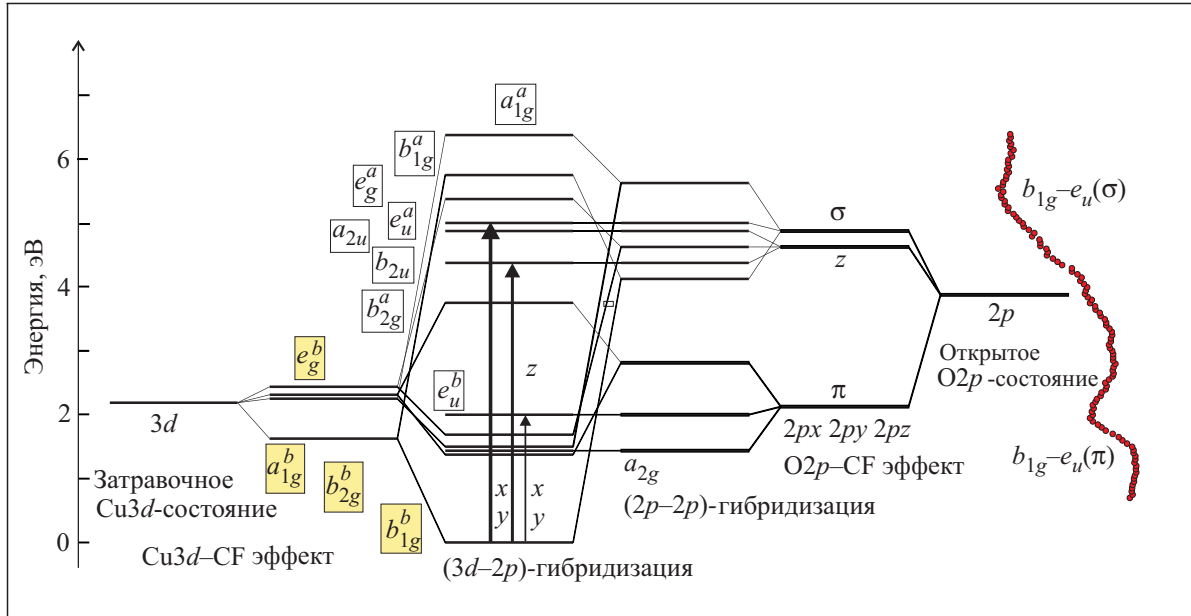


Рис. 2. Модельный энергетический спектр дырки для CuO_4 плакетки с параметрами типичными для $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ и ряда других купратов с «corner-shared» конфигурацией связи CuO_4 плакеток. Также показан фрагмент EELS спектра для Sr_2CuO_3 с четкой картиной двух основных полос ($p-d$)-переноса заряда $b_{1g} \rightarrow e_u(\pi)$ и $b_{1g} \rightarrow e_u(\sigma)$.

ковалентности. Отметим, что b_{1g}^b -характер основного состояния дырки в CuO_4^{6-} кластере с $\cos \alpha_{b_{1g}} \approx 0,8$ кажется одним из немногих бесспорных фактов физики купратов.

Недавние исследования методом спектроскопии резонансного рассеяния рентгеновских лучей (RIXS) для ряда диэлектрических купратов [21,41–46] выявили низко- (1,5–2,0 эВ) и высоко- (5–7 эВ) энергетические полосы ($d-d$)-переходов, ассоциируемые с $b_{1g}^b \rightarrow a_{1g}^b, b_{2g}^b, e_g^b$ и $b_{1g}^b \rightarrow a_{1g}^a, b_{1g}^a, b_{2g}^a, e_g^a$ переходами с основного b_{1g}^b -дырочного состояния на низкоэнергетические связывающие и высокоэнергетические антисвязывающие $\text{Cu } 3d-O \ 2p$ -гибридные орбитали соответственно. Следовательно, энергетическое расстояние $b_{1g}^b - b_{1g}^a$ может быть оценено приблизительно как 6,0 эВ. В соответствии с кластерным расчетом (см. рис. 2) RIXS измерения обнаруживают узкую ($\sim 0,5$ эВ) спектральную полосу ($b-b$)-переходов и сравнительно широкую ($\sim 2,0$ эВ) полосу ($b-a$)-переходов.

Более или менее надежную информацию о положении несвязывающих $e_u(\sigma)$ - и $e_u(\pi)$ -орбиталей можно получить из данных оптической и EELS спектроскопии благодаря существованию электродипольных ($p-d$)-переходов с переносом заряда $b_{1g}^b \rightarrow e_u^{a,b}$ из основного b_{1g}^b -состояния в чисто кислородные дублеты $e_u^{a,b}$, разрешенных в «плоскостной» поляризации $\mathbf{E} \perp C_4$. Наиболее достоверные данные о положении двух типов несвязывающих орбиталей получены из EELS измерений квазиодномерного купрата Sr_2CuO_3 с «corner-shared» связью CuO_4 плакеток, в котором удается разде-

лить вклады внутрицентровых ($p-d$)- и двухцентровых ($d-d$)-переходов с переносом заряда и идентифицировать два типа $b_{1g}^b \rightarrow e_u$ переходов в CuO_4^{6-} кластерах [47]. Действительно, для поляризации перпендикулярно CuO_2 цепочкам, оптический и EELS отклик Sr_2CuO_3 определяется только внутрицентровыми переходами благодаря исключению «паразитного» вклада межцентровых ($d-d$)-переходов с переносом заряда. Оба типа разрешенных переходов $b_{1g}^b \rightarrow e_u^{b,a}$ в Sr_2CuO_3 четко проявляют себя как бездисперсионные EELS пики при 2,0 и 5,4 эВ (Γ -точка) соответственно (см. рис. 2). Соответствующие пики в оптической проводимости расположены при 1,8 и 4,3 эВ в полном соответствии с модельным спектром рис. 2. Более того, соотношение интенсивностей пиков также согласуется с простыми выводами кластерной модели [47].

Несвязывающие кислородные состояния могут быть легко идентифицированы в фотоэмиссионных спектрах, особенно в спектрах фотоэмиссии углового разрешения (ARPES). Поляризационные ARPES измерения дают важный инструмент для определения энергии и симметрии одночастичных возбуждений. В Γ -точке правила отбора для ARPES совпадают с правилами отбора для оптических и EELS переходов, так что ARPES «видит» только чисто кислородные e_u -фотодырки, или, точнее говоря, 1E_u состояния двухдырочных CuO_4^{5-} центров конфигурации $b_{1g}e_u$. Анализ экспериментальных данных ARPES измерений в $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$, полученных в работе [38], дает ценную информацию о положении низкоэнергетических 1E_u

состояний. В спектре четко выделяются две полосы, отделенные от основного состояния (синглет Жанга–Райса) на 1,5–2,0 эВ и $\approx 5,0$ эВ, которые естественно связать с низкоэнергетическим $e_u(\pi)$ - и высокоэнергетическим $e_u(\sigma)$ -состояниями фотодырки. Более точно нужно говорить о $b_{1g}^b e_u(\pi)$ - и $b_{1g}^b e_u(\sigma)$ -конфигурациях. Подобная картина наблюдается и в других купратах (см., например, работы [48,49]).

В отличие от e_u -орбиталей возможности экспериментальной идентификации несвязывающих a_{2g} -орбиталей, имеющих меньшую энергию (см. рис. 2), существенно ограничены. Переход $b_{1g}^b \rightarrow a_{2g}(\pi)$ запрещен всеми правилами отбора для электродипольных переходов. Однако этот сильный запрет может быть снят во внешнем электрическом поле. Данные анализа спектров электроотражения купрата La_2CuO_4 [19], проведенного авторами работы [50], позволяют предположить, что относительно широкая спектральная особенность с центром при 1,4 эВ может быть связана с наложением запрещенных внутрiconфигурационных ($d-d$)-переходов и перехода с переносом заряда $b_{1g}^b \rightarrow a_{2g}(\pi)$, что согласуется с относительно низким энергетическим положением a_{2g} -орбитали.

В целом модельный энергетический спектр CuO_4^{6-} , центра, представленный на рис. 2, дает надежное количественное описание большого набора данных оптических (EELS, RIXS) и ARPES измерений для различных диэлектрических купратов с «corner-shared» CuO_4 плакетками. Этот спектр может быть использован как основа для описания электронной структуры и энергетического спектра дырочных центров CuO_4^{5-} , или кластерных аналогов трехвалентных ионов Cu^{3+} .

3. Низкоэнергетическая электронная структура дырочных CuO_4^{5-} кластеров: конкуренция связывающих σ - и несвязывающих π -кислородных дырок

Природа валентных состояний дырки в допированных купратах представляет важнейший интерес для физики ВТСП купратов. Только решив эту проблему, мы можем обосновать выбор соответствующего эффективного гамильтониана с возможностями проецирования на тот или иной вариант модели Хаббарда. Каково основное состояние двухдырочного кластера CuO_4^{5-} , или дырочного центра, как кластерного аналога иона Cu^{3+} ? Очевидно, что в простейшем приближении, пренебрегая отталкиванием дырок, мы приходим к двухдырочной конфигурации $(b_{1g}^b)^2$ с двумя дырками, локализованными на одной и той же связывающей орбитали и формирующими так называемый «затравочный» синглет Жанга–Райса $^1A_{1g}$ с волновой функцией

$$|(b_{1g}^b)^2 : ^1A_{1g}\rangle = -\cos^2 \alpha_{b_{1g}} |dd\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin 2\alpha_{b_{1g}} |dp\rangle - \sin^2 \alpha_{b_{1g}} |pp\rangle, \quad (5)$$

где $|d\rangle = |b_{1g}(3d)\rangle$, $|p\rangle = |b_{1g}(2p)\rangle$. Все другие двухдырочные конфигурации в этом приближении находятся на расстоянии не менее 1,5 эВ, что свидетельствует о хорошей изоляции затравочного синглета Жанга–Райса. Однако ситуация существенно меняется с учетом электронных (дырочных) корреляций. Действительно, энергия отталкивания дырок для конфигурации $(b_{1g}^b)^2$ имеет вид

$$U_{b_{1g}^b} = \cos^4 \alpha_{b_{1g}} U_d + \sin^2 2\alpha_{b_{1g}} V_{pd} + \sin^4 \alpha_{b_{1g}} \left(\frac{1}{4} \langle p_x p_x \| p_x p_x \rangle + \frac{1}{2} V_{pp}^{(1)} + \frac{1}{4} V_{pp}^{(2)} \right), \quad (6)$$

где $U_d = \langle d_{x^2-y^2} d_{x^2-y^2} \| d_{x^2-y^2} d_{x^2-y^2} \rangle = A + 4B + 3C$ — эффективный параметр внутриаомной электростатики для $d_{x^2-y^2}$ -электронов, A, B, C — параметры Рака

[51]; $\langle p_x p_x \| p_x p_x \rangle = U_p = F_0 + \frac{4}{25} F_2$, F_0 и F_2 — интегралы Слэйтера [51]; $V_{pp}^{(1)}$ и $V_{pp}^{(2)}$ — энергии кулоновского взаимодействия дырок, локализованных на ближайших и следующих за ближайшими атомами кислорода соответственно; V_{pd} — энергия кулоновского взаимодействия дырок, локализованных на ближайших атомах кислорода и меди.

Однако затравочный синглет Жанга–Райса $(b_{1g}^b)^2 : ^1A_{1g}$ может быть стабилизирован благодаря сильному взаимодействию с «родственными» конфигурациями $b_{1g}^b b_{1g}^a$ и $(b_{1g}^a)^2$. Несмотря на большую разницу затравочных одноэлектронных энергий (~ 6 и ~ 12 эВ соответственно), все три конфигурации $(b_{1g})^2$ -типа сильно взаимодействуют между собой благодаря сильным ($d-d$)- и ($p-p$)-внутриатомным корреляциям. Конфигурационное взаимодействие может быть легко учтено в рамках так называемой ($p-d$)-модели [51]. Для разумных значений параметров (эВ), $U_d = 8$, $U_p = 6$, $V_{pd} = 1$, $\varepsilon_d = 0$, $\varepsilon_p = 2,4$, $t_{pd\sigma} = 1,6$ ($\varepsilon_{b_{1g}^b} = -1,85$ эВ, $\cos \alpha_{b_{1g}} = 0,835$), оно приводит к заметной модификации волновой функции синглета Жанга–Райса

$$|ZR\rangle = -0,38 |d^2\rangle + 0,82 |dp\rangle - 0,44 |p^2\rangle, \quad (7)$$

где $E_{ZR} = -0,6$ — энергия, а $U_{ZR} = E_{ZR} - 2\varepsilon_{b_{1g}^b} \approx 3,1$ — эффективный корреляционный параметр для модифицированного синглета Жанга–Райса. Сравнивая волновую функцию и эффективные энергии с соответствующими величинами для затравочного синглета Жанга–Райса:

$$|(b_{1g}^b)^2 : ^1A_{1g}\rangle = -0,70 |d^2\rangle + 0,65 |dp\rangle - 0,30 |p^2\rangle,$$

$$E_{(b_{1g}^b)^2 : ^1A_{1g}} = 2\varepsilon_{b_{1g}^b} + U_{b_{1g}^2} = 1,6; U_{b_{1g}^2} \approx 5,3, \quad (8)$$

мы наглядно видим важную роль конфигурационного взаимодействия в $^1A_{1g}$ секторе. Оно ведет к более выраженному $|dp\rangle$ -характеру синглета Жанга–Райса с заметной стабилизацией и понижением эффективного корреляционного параметра от затравочного значения $U_{d_{x^2-y^2}}^2 = 8,0$ эВ к $U_{b_{1g}^2} = 5,3$ эВ и к $U_{ZR} = 3,1$ эВ со-

ответственно. В грубом приближении синглет Жанга–Райса можно действительно представить как две дырки с одинаковой b_{1g} -симметрией, локализованные на $3d$ - и $O\ 2p\sigma$ -орбиталях.

Стабильность синглета Жанга–Райса рассматривалась ранее в пренебрежении несвязывающих кислородных орбиталей (см., например, [17]), и проблема была сконцентрирована на конкуренции синглета Жанга–Райса $^1A_{1g}$ и триплета $^3B_{1g}$ конфигурации $b_{1g}a_{1g}$. Затравочная корреляционная энергия для этого термина $U_{d_{x^2-y^2}d_{z^2}} = A - 8B$ оказывается наименьшей среди всех d^2 -конфигураций. В частности, эта энергия на $12B + 3C \approx 3,6$ эВ меньше, чем для $d_{x^2-y^2}^2$ -конфигурации, затравочной для синглета Жанга–Райса. Однако относительная заселенность (ρ_d / ρ_p) атомной d_{z^2} -орбитали в a_{1g} -молекулярной орбитали оказывается в два раза меньше, чем для $d_{x^2-y^2}$ -атомной орбиты в b_{1g} -молекулярной орбитали, что почти выравнивает корреляционные энергии для обоих термов. Таким образом, выигрыш в одноэлектронной энергии делает синглет Жанга–Райса основным состоянием CuO_4^{5-} центра с термом $^3B_{1g}$, отделенным щелью $\approx 1,5$ эВ [17].

Однако наибольшую опасность для синглета Жанга–Райса представляют конфигурации $b_{1g}e_u(\pi)$ и $b_{1g}a_{2g}(\pi)$ с полностью выключенным вкладом сильных внутриатомных (d - d)-корреляций. Действительно, используя тот же набор различных параметров, можно легко оценить корреляционную энергию для этих конфигураций: $U_{b_{1g}e_u(\pi)} = U_{b_{1g}a_{2g}(\pi)} = 1,2$ эВ, что существенно меньше, чем для синглета Жанга–Райса. Выигрыш в энергии отталкивания дырок может легко компенсировать проигрыш в одноэлектронной энергии, приводя к конкуренции конфигураций $b_{1g}e_u(\pi)$ и $b_{1g}a_{2g}(\pi)$ с синглетом Жанга–Райса. Действительно, например, $E_{b_{1g}e_u} = \varepsilon_{b_{1g}^b} + \varepsilon_{e_u(\pi)} + U_{b_{1g}e_u} \approx -0,5$ эВ $\approx E_{ZR}$ при экспериментальном значении $(e_u(\pi) - \varepsilon_{b_{1g}^b}) = 2$ эВ. Другими словами, при разумных параметрах модели мы при-

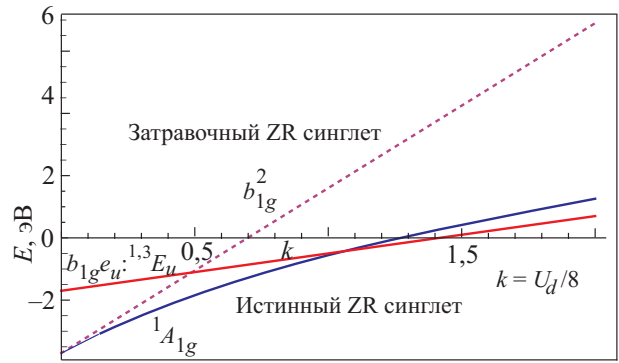


Рис. 3. Энергии затравочного и модифицированного синглета Жанга–Райса, а также конфигурации $b_{1g}e_u$ в функции эффективного параметра экранировки $k = U_d / U_d^0$.

ходим к появлению псевдовырождения в основном состоянии дырочного CuO_4^{5-} центра с близкими энергиями синглета Жанга–Райса и необычных конфигураций $b_{1g}e_u(\pi)$ и $b_{1g}a_{2g}(\pi)$, формируемых связывающей b_{1g} -орбиталью и несвязывающими чисто кислородными $O\ 2p\pi$ -орбиталями.

Для анализа зависимости эффекта псевдовырождения от корреляционных параметров мы рассмотрим простую модель экранировки электростатического отталкивания, вводя параметр экранировки $k = U_d / U_d^0$, где $U_d^0 = 8$ эВ, и полагая одинаковую экранировку для всех кулоновских параметров ($F_0, F_2, V_{pd}, V_{pp}^{(1)}, V_{pp}^{(2)}$). Для иллюстрации на рис. 3 представлена зависимость энергий затравочного и модифицированного (истинного) синглетов Жанга–Райса и конфигурации $b_{1g}e_u(\pi)$ от параметра экранировки. Интересно, что эффект псевдовырождения для двух конфигураций наблюдается в широкой области значений корреляционных параметров, хотя для ожидаемых значений $k < 1$ основное состояние остается все-таки за истинным синглетом Жанга–Райса. Таким образом, вместо хорошо изолированного синглета Жанга–Райса, как это пред-

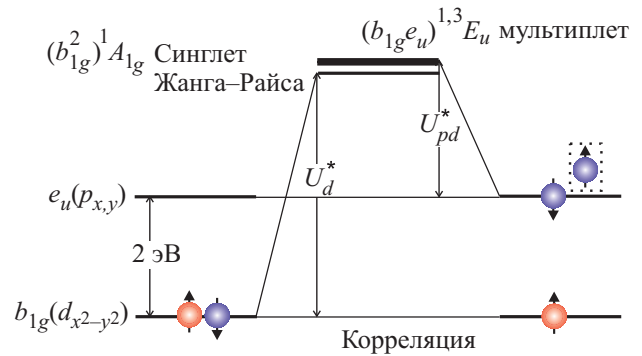


Рис. 4. Иллюстрация формирования валентного мультиплета $^1A_{1g} - ^{1,3}E_u$.

полагается в подавляющем большинстве традиционных теоретических подходов, мы должны рассматривать сложный ${}^1A_{1g} - b_{1g}a_{2g}(\pi) : {}^{1,3}B_{2g} - b_{1g}e_u : {}^{1,3}E_u$ валентный мультиплет (A–B–E модель). Конкуренция связывающих $b_{1g}(\sigma)$ - и несвязывающих $e_u(\pi)$ -, $a_{2g}(\pi)$ -дырок отражает тонкий баланс между проигрышем в одноэлектронной энергии и выигрышем в энергии электрон-электронного отталкивания, который может быть достаточно универсальным свойством широкой группы 2D купратов. Простая иллюстрация формирования валентного мультиплета представлена на рис. 4.

Несвязывающие $e_u(\pi)$ -, $a_{2g}(\pi)$ -дырки могут быть связаны с b_{1g} -дыркой как антиферро- так и ферромагнитно. Другими словами, в валентный мультиплет входят как синглетные, так и триплетные термы, причем энергия триплетов будет ниже энергии синглетов благодаря ферромагнитному знаку (p - d)-обмена $b_{1g} - a_{2g}$ и $b_{1g} - e_u$. Именно низколежащее триплетное состояние дырочного центра CuO_4^{5-} с энергией $\Delta_{ST} = 0,13$ эВ было обнаружено методом ЯКР ядер ${}^{63,65}\text{Cu}$ в $\text{La}_2\text{Cu}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ [15]. Авторы работы [52] на основе фотоэмиссионных данных для простейшего оксида CuO утверждали, что потолок валентной зоны имеет чисто синглетный характер, однако их измерения проведены в условиях резонанса для $\text{Cu } 2p_{3/2}(L_3)$ -состояния, что позволяет «видеть» только d -фотодырки. Таким образом, данные [52] всего лишь поддерживают вывод об относительно больших энергиях триплетных термов типа ${}^3B_{1g}$ конфигураций типа d^2 .

Одна из впечатляющих возможностей проверки выводов A–B–E модели с валентным ${}^1A_{1g} - b_{1g}a_{2g}(\pi) : {}^{1,3}B_{2g} - b_{1g}e_u : {}^{1,3}E_u$ мультиплетом связана с наблюдением оптического поглощения в среднем ИК диапазоне. Действительно, внутримultipлетный переход ${}^1A_{1g} - {}^1E_u$ разрешен как электродипольный с поляризацией света в плоскости плакетки [47]. Соответствующие полосы при энергии $\sim \Delta_{AE}$ порядка нескольких десятых эВ действительно наблюдаются для различных допированных купратов, что позволяет оценить типичный масштаб энергий для валентного мультиплета. Сложная A–B–E структура валентного мультиплета дырочного центра CuO_4^{5-} может быть обнаружена и в спектрах фотоэмиссии, тем более что нечетные термы 1E_u являются единственными состояниями фотодырки, которые дают отличный от нуля сигнал ARPES для $\mathbf{k} = 0$, т.е. в Γ -точке. В этой связи отметим данные для $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [53,38] и $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [54], указывающие на ненулевую интенсивность фототока в центре зоны Бриллюэна, а значит, и на ${}^{1,3}E_u$ вклад в валентные состояния дырки. В принципе, псевдовырождение в основном состоянии фотодырки должно проявляться и в эффектах типа кинков в спектрах ARPES. Интересно, что спиновые триплеты ${}^3B_{2g}$

и 3E_u обеспечивают эффективный транспорт дырок в антиферромагнитных родительских купратах [55].

В целом модель валентного мультиплета

$${}^1A_{1g} - b_{1g}a_{2g}(\pi) : {}^{1,3}B_{2g} - b_{1g}e_u : {}^{1,3}E_u$$

может дать объяснение многим необычным свойствам диэлектрических недопированных и допированных купратов, включая проявления псевдоэффекта Яна–Теллера [28], эффекты синглет-триплетного магнетизма [27].

4. Заключение

Прошло почти двадцать пять лет со времени открытия высокотемпературной сверхпроводимости купратов, однако природа этого необычного явления до сих пор является предметом дискуссий. Богатая фазовая диаграмма с особенностями как сверхпроводящего, так и нормального состояний указывает на то, что мы имеем дело с конкуренцией зарядовых, орбитальных, спиновых и структурных параметров порядка, вызванных наличием своеобразного псевдовырождения в валентном состоянии, не укладывающегося в рамки простой модели валентного синглета Жанга–Райса. Результаты теоретического анализа и многочисленные экспериментальные данные действительно указывают на более сложную структуру валентных дырочных состояний в допированных купратах, чем это предполагается в простой модели синглета Жанга–Райса. Реально мы имеем дело с конкуренцией гибридного $\text{Cu } 3d - \text{O } 2p b_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ -состояния и чисто кислородных несвязывающих состояний с a_{2g} - и $e_{ux,y} \propto p_{x,y}$ -симметрией. Соответственно этому, основное состояние такого не жанг-райсовского CuO_4^{5-} центра как кластерного аналога иона Cu^{3+} должно описываться сложным ${}^1A_{1g}^{1,3} - B_{2g} - 1,3E_u$ мультиплетом (A–B–E модель) с набором зарядовых, орбитальных и спиновых параметров порядка как достаточно известных (например, спиновый момент или «ферромагнитный» изинговский орбитальный момент, локализованный на ионах кислорода), так и необычных, или скрытых (например, «антиферромагнитный» порядок изинговских орбитальных моментов, локализованных на четырех ионах кислорода или комбинированный спин-орбитально-квадрупольный порядок). Не жанг-райсовские CuO_4^{5-} центры фактически являются синглет-триплетными псевдо-янтеллеровскими центрами с сильной вибронной связью с решеткой. Сложная структура основного мультиплета дырочных центров проявляется во многих необычных свойствах допированных купратов. В частности, с особенностями валентных дырочных состояний могут быть связаны и необычные эффекты, наблюдаемые в псевдоцелевой фазе купратов.

Работа поддержана грантами РФФИ 08-02-00633 и 10-02-96032.

1. J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys.* **B4**, 189 (1986).
2. N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer, and Z.X. Zhao, *Phys. Rev.* **B39**, 6619 (1989); H. Romberg, N. Nücker, M. Alexander, J. Fink, D. Hahn, T. Zetterer, H.H. Otto, and K.F. Renk, *Phys. Rev.* **B41**, 2609 (1990).
3. F.J. Adrian, *Phys. Rev.* **B37**, 2326 (1988).
4. Y. Guo, J.-M. Langlois, and W.A. Goddard, *Science, New Series* **232**, 896 (1988).
5. R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, and A. Aharony, *Z. Phys.* **B71**, 57 (1988).
6. L.F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987); L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev.* **B40**, 2217 (1989).
7. M. Takigawa, P.C. Hammel, R.H. Hefner, Z. Fisk, K.C. Ott, and J.D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1865 (1989).
8. H. Alloul, T. Ohno, and P. Mendels, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700 (1989).
9. Y. Yoshinari, *Physica* **C276**, 147 (1997).
10. F.C. Zhang and T.M. Rice, *Phys. Rev.* **B37**, 3759 (1988).
11. G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **7**, 913 (1972); J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **8**, 325 (1973); J.B. Goodenough, N.F. Mott, M. Pouchard, and G. Demazeau, *Mater. Res. Bull.* **8**, 647 (1973).
12. J.P. Attfield and G. Ferey, *J. Solid State Chem.* **80**, 112 (1989).
13. E.G. Moshopoulou, J.D. Thompson, Z. Fisk, and J.L. Sarrao, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 2227 (1998).
14. A.I. Rykov, H. Yasuoka, and Y. Ueda, *Physica (Amsterdam)* **C247**, 327 (1995).
15. Y. Yoshinari, P.C. Hammel, J.A. Martindale, E. Moshopoulou, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, and Z. Fisk, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2069 (1996).
16. J.L. Sarrao, D.P. Young, Z. Fisk, E.G. Moshopoulou, J.D. Thompson, B.C. Chakoumakos, and S.E. Nagler, *Phys. Rev.* **B54**, 12014 (1996).
17. H. Eskes, L.H. Tjeng, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B41**, 288 (1990).
18. H. Kamimura and Y. Suwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 3368 (1993).
19. J.P. Falck, A. Levy, M.A. Kastner, and R.J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1109 (1992).
20. A. Zibold, H.L. Liu, S.W. Moore, J.M. Graybeal, and D.B. Tanner, *Phys. Rev.* **B53**, 11734 (1996).
21. Pieter Kuiper, J.-H. Guo, Conny Sathe, C. Sathe, L.-C. Duda, J. Norgren, J. J. M. Pothuizen, F.M.F. de Groot, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5204 (1998).
22. M. Bassi, P. Camagni, R. Rolli, G. Samoggia, F. Parmigiani, G. Dhalenne, and A. Revcolevschi, *Phys. Rev.* **B54**, R11030 (1996).
23. R.V. Pisarev, I. Sängner, G.A. Petrakovskii, and M. Fiebig, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 037204 (2004).
24. Derek S. Middlemiss and William C. Macrodt, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 015207 (2008).
25. A.S. Moskvin, N.N. Loshkareva, Yu.P. Sukhorukov, M.A. Sidorov, and A.A. Samokhvalov, *JETP* **78**, 518 (1994).
26. A.S. Moskvin and Yu.D. Panov, *JETP* **84**, 354 (1997).
27. A.S. Moskvin and A.S. Ovchinnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 288 (1998); *Physica* **C296**, 250 (1998).
28. A.S. Moskvin and Yu.D. Panov, *Phys. Status Solidi* **B212**, 141 (1999); *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 607 (1999).
29. A.S. Moskvin, A.S. Ovchinnikov, and O.S. Kovalev, *Phys. Solid State* **39**, 1742 (1997).
30. A.S. Moskvin, *Physica* **B252**, 186 (1998).
31. A.S. Moskvin, *JETP Lett.* **80**, 697 (2004).
32. J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky, and M.T. Czyzyk, *Phys. Rev.* **B38**, 11322 (1988).
33. E.B. Stechel and D.R. Jennison, *Phys. Rev.* **B38**, 8873 (1988).
34. A.K. McMahan, J.F. Annett, and R.M. Martin, *Phys. Rev.* **B42**, 6268 (1990).
35. J. Tanaka, K. Kamiya, and C. Tanaka, *Physica* **C61**, 451 (1989); J. Tanaka and C. Tanaka, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 1861 (1998).
36. A.K. McMahan, R.M. Martin, and S. Satpathy, *Phys. Rev.* **B38**, 6650 (1988).
37. R. Hayn, H. Rosner, V.Yu. Yushankhai, S. Haffner, C. Duerr, M. Knupfer, G. Krabbes, M.S. Golden, J. Fink, H. Eschrig, D.J. Singh, N.T. Hien, A.A. Menovsky, Ch. Jung, and G. Reichardt, *Phys. Rev.* **B60**, 645 (1999).
38. C. Duerr, S. Legner, R. Hayn, S.V. Borisenko, Z. Hu, A. Theresiak, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, F. Ronning, Z.-X. Shen, H. Eisaki, S. Uchida, C. Janowitz, R. Mueller, R.L. Johnson, K. Rossnagel, L. Kipp, and G. Reichardt, *Phys. Rev.* **B63**, 014505-1 (2000).
39. M.T. Czyzyk and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev.* **B49**, 14211 (1994).
40. Y. Ohta, T. Toyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1228 (1991).
41. P. Abbamonte, C.A. Burns, E.D. Issacs, P.M. Platzman, L.L. Miller, S.W. Cheong, and M.V. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 860 (1999).
42. M.Z. Hasan, E.D. Issacs, Z.-X. Shen, L.L. Miller, K. Tsutsui, T. Tohyama, and S. Maekawa, *Science* **288**, 1811 (2000); M.Z. Hasan, E.D. Issacs, Z.-X. Shen, and L.L. Miller, *cond-mat/0102492*.
43. J.P. Hill, C.-C. Kao, W.A.L. Caliebe, M. Matsubara, A. Kotani, J.L. Peng, and R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4967 (1998).
44. Y.-J. Kim, J.P. Hill, F.C. Chou, D. Casa, T. Gog, and C.T. Venkataraman, *Phys. Rev.* **B69**, 155105 (2004).
45. Y.-J. Kim, J.P. Hill, G.D. Gu, F.C. Chou, S. Wakimoto, R.J. Birgeneau, S. Komiya, Y. Ando, N. Motoyama, K.M. Kojima, S. Uchida, D. Casa, and T. Gog, *Phys. Rev.* **B70**, 205128 (2004).
46. T. Learmonth, C. McGuinness, P.-A. Glans, J.E. Downes, T. Schmitt, L.-C. Duda, J.-H. Guo, F.C. Chou, and K.E. Smith, *Europhys. Lett.* **79**, 47012 (2007).
47. A.S. Moskvin, J. Málek, M. Knupfer, R. Neudert, J. Fink, R. Hayn, S.-L. Drechsler, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 037001 (2003).

48. K.M. Shen, F. Ronning, W. Meevasana, D.H.Lu, N.J.C. Ingle, F. Baumberger, W.S. Lee, L.L. Miller, Y. Kohsaka, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, and Z.-X. Shen, *Phys. Rev.* **B75**, 075115 (2007).
49. N.P. Armitage, F. Ronning, D.H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K.M. Shen, D.L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P.K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
50. V.I. Cherepanov, E.N. Kondrashov, and A.S. Moskvin, *Phys. Solid State* **42**, 866 (2000).
51. H. Eskes, G.A. Sawatzky, and L.F. Feiner, *Physica C* **160**, 424 (1989).
52. L.H. Tjeng, B. Sinkovic, N.B. Brookes, J.B. Goedkoop, R. Hesper, E. Pellegrin, F.M.F. de Groot, S. Altieri, S.L. Hulbert, E. Shekel, and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1126 (1997).
53. B.O. Wells, Z.-X. Shen, A. Matsuura, D.M. King, M.A. Kastner, M. Greven, and R.J. Birgeneau, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 964, (1995).
54. F. Ronning, C. Kim, D.L. Feng, D.S. Marshall, A.G. Loeser, L.L. Miller, J.N. Eckstein, I. Bozovic, and Z.-X. Shen, *condmat/9903151*; F. Ronning, C. Kim, D.L. Feng, D.S. Marshall, A.G. Loeser, L.L. Miller, J.N. Eckstein, I. Bozovic, and Z.-X. Shen, *cond mat// 9903151*; *Science* **282**, 2067 (1998).
55. A.S. Moskvin and Yu.D. Panov, *Solid State Commun.* **122**, 253 (2002).

Electronic structure of hole centers in CuO_2 planes of cuprates

A.S. Moskvin and Yu.D. Panov

Both theoretical considerations and numerous experimental data point to a more complicated nature of the valence hole states in doped cuprates than it is predicted by the simple Zhang–Rice model. Actually we deal with the competition of conventional hybrid $\text{Cu } 3d\text{-O } 2p$ $b_{1g} \propto d_{x^2-y^2}$ -state and purely oxygen nonbonding state with a_{2g} - and $e_{ux,y} \propto p_{x,y}$ -symmetry. Accordingly, the ground state of such a non Zhang–Rice hole center CuO_4^{5-} as a cluster analog of Cu^{3+} ion should be described by a complex ${}^1A_{1g} - {}^1,3B_{2g} - {}^1,3E_u$ multiplet with several competing charge, orbital, and spin order parameters, like conventional ones (e.g., spin moment or Ising-like orbital magnetic moment) and unconventional, or hidden ones (e.g., intra-plaquette's staggered order of Ising-like oxygen orbital magnetic moment or combined spin-quadrupole ordering). The non Zhang–Rice hole CuO_4^{5-} centers should be considered as singlet-triplet pseudo-Jahn-Teller centers prone to strong vibronic coupling. The complex non Zhang–Rice structure of the ground state multiplet of hole centers manifests itself in many unconventional properties of doped cuprates, in particular, in a pseudo-gap regime.

PACS: **74.25.-q** Properties of superconductors;
74.72.-h Cuprate superconductors;
 74.72.Kf Pseudogap regime.

Keywords: doped cuprates, Zhang–Rice singlet, hole centers, pseudo-gap regime.