

ЕДИНАЯ КАРТИНА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАДИЕНТОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА УЗЛАХ Cu, O И Tm В $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

М. В. Еремин, О. В. Лавизина

Казанский государственный университет
420008, Казань, Россия

Поступила в редакцию 27 марта 1996 г.

Богатый набор имеющихся экспериментальных данных ЯМР/ЯКР о градиентах электрических полей в высокотемпературных проводниках $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, где Re = Y и Tm, используется в качестве теста модели синглетно-коррелированной зоны. Благодаря необычному спектральному весу («емкости») этой зоны удалось согласовать число дырок в расчете на один узел решетки с фотоэмиссионными данными об энергетическом спектре и положении уровня Ферми. В рамках единой картины распределения дырок (зарядов) впервые удовлетворительным образом удалось объяснить наблюдаемые значения градиентов электрических полей на узлах Cu(1), Cu(2), O(1), O(2), O(3), O(4), а также данные ЯМР и неупругого рассеяния нейтронов о кристаллическом электрическом поле на ионах Tm.

1. ВВЕДЕНИЕ

Имеется довольно много работ, посвященных исследованиям градиентов внутренних электрических полей на различных узлах решетки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [1–5]. Недавно была опубликована обзорная статья Юрьевой и др. [6] о сверхтонких полях на ядрах ^{63}Cu . Для анализа природы градиентов электрических полей используются два различных подхода. Один из них основан на численных расчетах (*ab initio*) многоэлектронной зонной структуры [7–9] как для обычных металлов, тогда как другой исходит из картины почти локализованных электронных оболочек как для диэлектриков [10–12]. Первый подход имеет очевидный дефект, так как не может описать перехода диэлектрик–металл, который происходит в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ при увеличении индекса допирования δ , и фотоэмиссионных данных об энергетическом спектре купратов. Как уже было отмечено в обзоре [13], несостоятельность обычных расчетов зонной структуры является прямым следствием некорректности описания сильных электронных корреляций, присущих купратам. При этом неудивительно, что рассчитанные значения градиентов электрических полей [7, 8] на ядрах Cu примерно в два раза меньше экспериментально измеренных, что указывает на неспособность модели правильно описать состояния меди. Этот дефект модели [7–9] и всего подхода в целом носит принципиальный характер, так как состояния меди играют важную роль в формировании зоны вблизи поверхности Ферми.

С другой стороны, картина почти локализованных электронных оболочек [10–12] хорошо учитывает корреляции электронов меди, но не дает какой-либо систематической процедуры расчета закона дисперсии квазичастиц для металлических образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и эффективных зарядов в позициях меди и кислорода для различных уровней допирования. Цель нашей работы — построить более общую модель, сохраняющую

шую лучшие стороны описанных выше подходов. В данной работе мы показываем, что для этого в качестве основы вполне подходит предложенная в [14, 15] модель синглетно-коррелированных зон с туннелированием дырок между плоскостями CuO_2 . В [15] было показано, что эта модель хорошо описывает фотоэмиссионные данные об энергетическом спектре бислойных купратов. В [16] было найдено, что она хорошо также описывает явление фазового перехода диэлектрик–металл и изменение спектрального веса («емкости» зоны) по мере допирования плоскостей CuO_2 .

Мы дадим краткое описание картины движения носителей в плоскости CuO_2 в улучшенном по сравнению с [15, 16] варианте расщепления уравнений движения [17–19]. Как показано в [18], новый вариант расщепления лучше, чем «Хаббард I», повторяет закон дисперсии модели Хаббарда, получаемый численными кластерными расчетами на современных суперкомпьютерах [20]. Приведенная зонная картина обеспечивает правильное описание явления перехода диэлектрик–металл и дает систематическую процедуру вычисления эффективных зарядов в позициях меди и кислорода. Разделы 3, 4, 5 посвящены анализу различных вкладов в градиенты электрических полей в позициях $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(2)$, $\text{O}(1)$, $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$ и $\text{O}(4)$ для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Кроме этого мы включили в наш анализ данные по неупругому рассеянию нейтронов для потенциала кристаллического поля на незаполненной $4f$ -оболочке иона Tm и данные ядерного магнитного резонанса [21, 22].

2. ЗОННОЕ СТРОЕНИЕ И РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНЫХ ЗАРЯДОВ Cu И O

Известно, что для диэлектрика $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ эффективные заряды в позициях $\text{Cu}(2)$ и $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$ примерно равны $+2|e|$ и $-2|e|$ соответственно. Сейчас нас интересует, как будут изменяться их величины при допировании кристалла дырками, в результате чего он становится проводником ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$).

Гамильтониан для одной плоскости CuO_2 имеет вид [14, 16]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1, \quad (1)$$

где

$$\mathcal{H}_0 = \varepsilon_d \sum_{i\sigma} \Psi_i^{\sigma_d, \sigma_d} + V_{pd} \sum_{i\sigma} \Psi_i^{pd, pd} \quad (2)$$

является гамильтонианом для одного узла. Здесь $\Psi_i^{\sigma_d, \sigma_d}$ и $\Psi_i^{pd, pd}$ — операторы хаббардовского типа; ε_d и V_{pd} — энергии медных и кислородных синглетно-коррелированных дырок соответственно. Второй член в (1) описывает внутривоскостные перескоки и может быть записан в виде [16]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_1 = & \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(1)} \Psi_i^{pd, \bar{\sigma}_d} \Psi_j^{\bar{\sigma}_d, pd} + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(2)} \Psi_i^{\sigma_d, 0} \Psi_j^{0, \sigma_d} + \\ & + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(12)} (-1)^{1/2 - \sigma_d} \left(\Psi_i^{pd, \bar{\sigma}_d} \Psi_j^{0, \sigma_d} + \Psi_i^{\sigma_d, 0} \Psi_j^{\bar{\sigma}_d, pd} \right). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $t_{ij}^{(1)}$, $t_{ij}^{(2)}$, $t_{ij}^{(12)}$ — интегралы перескока дырок между позициями меди в плоскости. Относительные величины интегралов перескока между первыми, вторыми, третьими и

т. д. соседями определяются конструкцией функций Ванье и приведены в [16]. Абсолютные же их величины были найдены подгонкой рассчитанных кривых дисперсии к имеющимся фотоэмиссионным данным [23] и приведены в табл. 1.

Таблица 1
Значения интегралов перескока (в мэВ)

Номер соседнего узла	1	2	3	4	5	6
$t_{ij}^{(1)}$	59.83	2.33	7.33	2.04	0.79	3.00
$t_{ij}^{(2)}$	51.84	4.38	5.30	2.13	0.89	2.33
$t_{ij}^{(12)}$	-56.99	-3.79	-6.28	-2.19	-0.89	-2.68

Так как $YBa_2Cu_3O_7$ имеет две плоскости CuO_2 , как и в [15], мы приняли в расчет эффект межплоскостной связи. Полный гамильтониан бислоя из плоскостей a и b имеет вид [15]

$$\mathcal{H}_{ab} = \mathcal{H}_a + \mathcal{H}_b + \mathcal{H}_{tun}, \tag{4}$$

где \mathcal{H}_{tun} описывает перескоки синглетно-коррелированных кислородных дырок между плоскостями a и b . В представлении хаббардовских операторов он выглядит как

$$\mathcal{H}_{tun} = \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(ab)} \left(\Psi_{ai}^{pd, \sigma_d} \Psi_{bj}^{\sigma_d, pd} + \Psi_{bi}^{pd, \sigma_d} \Psi_{aj}^{\sigma_d, pd} \right). \tag{5}$$

Величины $t_{ij}^{(ab)}$ были оценены на основе данных фотоэмиссии и соотношений [16] следующим образом:

$$t_0^{(ab)} = 40 \text{ мэВ}, \quad t_1^{(ab)} = 16.48 \text{ мэВ}, \quad t_2^{(ab)} = -7.39 \text{ мэВ},$$

$$t_3^{(ab)} = 3.93 \text{ мэВ}, \quad t_4^{(ab)} = -0.97 \text{ мэВ}.$$

Введем теперь четные и нечетные комбинации операторов относительно плоскости отражения между соседними плоскостями в элементарной ячейке $YBa_2Cu_3O_7$:

$$\Psi_{0i}^{pd, \sigma_d} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{ai}^{pd, \sigma_d} - \Psi_{bi}^{pd, \sigma_d} \right), \quad \Psi_{0i}^{\sigma_d, 0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{ai}^{\sigma_d, 0} - \Psi_{bi}^{\sigma_d, 0} \right), \tag{6}$$

$$\Psi_{ei}^{pd, \sigma_d} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{ai}^{pd, \sigma_d} + \Psi_{bi}^{pd, \sigma_d} \right), \quad \Psi_{ei}^{\sigma_d, 0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\Psi_{ai}^{\sigma_d, 0} + \Psi_{bi}^{\sigma_d, 0} \right). \tag{7}$$

Тогда гамильтониан (4) представляется в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ab} = & \sum_{i \neq j} \left(t_{ij}^{(1)} + t_{ij}^{(ab)} \right) \Psi_{ei}^{pd, \bar{\sigma}_d} \Psi_{ej}^{\bar{\sigma}_d, pd} + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(2)} \Psi_{ei}^{\sigma_d, 0} \Psi_{ej}^{0, \sigma_d} + \\ & + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(12)} (-1)^{1/2 - \sigma_d} \left(\Psi_{ei}^{pd, \bar{\sigma}_d} \Psi_{ej}^{0, \sigma_d} + \Psi_{ei}^{\sigma_d, 0} \Psi_{ej}^{\bar{\sigma}_d, pd} \right) + \sum_{i \neq j} \left(t_{ij}^{(1)} - t_{ij}^{(ab)} \right) \Psi_{0i}^{pd, \bar{\sigma}_d} \Psi_{0j}^{\bar{\sigma}_d, pd} + \\ & + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(2)} \Psi_{0i}^{\sigma_d, 0} \Psi_{0j}^{0, \sigma_d} + \sum_{i \neq j} t_{ij}^{(12)} (-1)^{1/2 - \sigma_d} \left(\Psi_{0i}^{pd, \bar{\sigma}_d} \Psi_{0j}^{0, \sigma_d} + \Psi_{0i}^{\sigma_d, 0} \Psi_{0j}^{\bar{\sigma}_d, pd} \right) \end{aligned} \tag{8}$$

и легко диагонализуется. Видно, что мы получаем четыре квазичастичные зоны: две «нечетные» —

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1k}^o &= \frac{1}{2} (O_k^{pp} + O_k^{dd}) + \frac{1}{2} \left[(O_k^{pp} - O_k^{dd})^2 + 4O_k^{pd}O_k^{dp} \right]^{1/2}, \\ \varepsilon_{2k}^o &= \frac{1}{2} (O_k^{pp} + O_k^{dd}) - \frac{1}{2} \left[(O_k^{pp} - O_k^{dd})^2 + 4O_k^{pd}O_k^{dp} \right]^{1/2}\end{aligned}\quad (9)$$

— и две «четные» —

$$\begin{aligned}\varepsilon_{1k}^e &= \frac{1}{2} (E_k^{pp} + E_k^{dd}) + \frac{1}{2} \left[(E_k^{pp} - E_k^{dd})^2 + 4E_k^{pd}E_k^{dp} \right]^{1/2}, \\ \varepsilon_{2k}^e &= \frac{1}{2} (E_k^{pp} + E_k^{dd}) - \frac{1}{2} \left[(E_k^{pp} - E_k^{dd})^2 + 4E_k^{pd}E_k^{dp} \right]^{1/2}.\end{aligned}\quad (10)$$

При использовании процедуры расщепления уравнений для функций Грина, как в [17–19], входящие в (10) величины определяются выражениями

$$\begin{aligned}E_k^{dd} &= \varepsilon_d + \sum_{ij} \left(\frac{1 - \delta_e}{2} + \frac{2}{1 - \delta_e} \langle S_i S_j \rangle \right) t_{ij}^{(2)} \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \}, \\ E_k^{pp} &= V_{pd}^e - \varepsilon_d + \sum_{ij} \left(\frac{1 + \delta_e}{2} + \frac{2}{1 + \delta_e} \langle S_i S_j \rangle \right) \left(t_{ij}^{(1)} + t_{ij}^{(ab)} \right) \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \}, \\ E_k^{dp} &= \sum_{ij} \left(\frac{1 + \delta_e}{2} + \frac{2}{1 + \delta_e} \langle S_i S_j \rangle \right) t_{ij}^{(12)} \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \}, \\ E_k^{pd} &= \sum_{ij} \left(\frac{1 - \delta_e}{2} + \frac{2}{1 - \delta_e} \langle S_i S_j \rangle \right) t_{ij}^{(12)} \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \}, \\ O_k^{pp} &= V_{pd}^o - \varepsilon_d + \sum_{ij} \left(\frac{1 + \delta_e}{2} + \frac{2}{1 + \delta_e} \langle S_i S_j \rangle \right) \left(t_{ij}^{(1)} - t_{ij}^{(ab)} \right) \exp \{ i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \}.\end{aligned}\quad (11)$$

Формулы для O_k^{dd} , O_k^{dp} и O_k^{pd} аналогичны. Значения спин-спиновых корреляционных функций $\langle S_i S_j \rangle$ [19] были взяты равными -0.047 , 0.028 и 0.031 для первых, вторых и третьих соседей соответственно.

Химический потенциал является функцией температуры и допирования. Он вычисляется самосогласованно из уравнения

$$\begin{aligned}2 + \delta_e + \delta_o &= \frac{1}{N} \sum_k \left(\langle \Psi_o^{pd, \sigma_d} \Psi_o^{\sigma_d, pd} \rangle_k + \langle \Psi_o^{\sigma_d, 0} \Psi_o^{0, \sigma_d} \rangle_k \right) + \\ &+ \frac{1}{N} \sum_k \left(\langle \Psi_e^{pd, \sigma_d} \Psi_e^{\sigma_d, pd} \rangle_k + \langle \Psi_e^{\sigma_d, 0} \Psi_e^{0, \sigma_d} \rangle_k \right),\end{aligned}\quad (13)$$

где $\delta = \delta_e + \delta_o$ имеет смысл числа дырок в расчете на две позиции меди Cu(2). Термо-

динамические средние равны

$$\begin{aligned}
 \langle \Psi_o^{pd, \sigma_d} \Psi_o^{\sigma_d, pd} \rangle_k &= \frac{1 + \delta_o}{2} \left[\frac{\varepsilon_{1k}^o - O_k^{dd}}{\varepsilon_{1k}^o - \varepsilon_{2k}^o} f(\varepsilon_{1k}^o) - \frac{\varepsilon_{2k}^o - O_k^{dd}}{\varepsilon_{1k}^o - \varepsilon_{2k}^o} f(\varepsilon_{2k}^o) \right], \\
 \langle \Psi_o^{\sigma_d, 0} \Psi_o^{0, \sigma_d} \rangle_k &= \frac{1 - \delta_o}{2} \left[\frac{\varepsilon_{1k}^o - O_k^{pp}}{\varepsilon_{1k}^o - \varepsilon_{2k}^o} f(\varepsilon_{1k}^o) - \frac{\varepsilon_{2k}^o - O_k^{pp}}{\varepsilon_{1k}^o - \varepsilon_{2k}^o} f(\varepsilon_{2k}^o) \right], \\
 \langle \Psi_e^{pd, \sigma_d} \Psi_e^{\sigma_d, pd} \rangle_k &= \frac{1 + \delta_e}{2} \left[\frac{\varepsilon_{1k}^e - E_k^{dd}}{\varepsilon_{1k}^e - \varepsilon_{2k}^e} f(\varepsilon_{1k}^e) - \frac{\varepsilon_{2k}^e - E_k^{dd}}{\varepsilon_{1k}^e - \varepsilon_{2k}^e} f(\varepsilon_{2k}^e) \right], \\
 \langle \Psi_e^{\sigma_d, 0} \Psi_e^{0, \sigma_d} \rangle_k &= \frac{1 - \delta_e}{2} \left[\frac{\varepsilon_{1k}^e - E_k^{pp}}{\varepsilon_{1k}^e - \varepsilon_{2k}^e} f(\varepsilon_{1k}^e) - \frac{\varepsilon_{2k}^e - E_k^{pp}}{\varepsilon_{1k}^e - \varepsilon_{2k}^e} f(\varepsilon_{2k}^e) \right],
 \end{aligned} \tag{14}$$

где функции Ферми $f(\varepsilon_{1k}^o)$ и $f(\varepsilon_{1k}^e)$ для «четных» и «нечетных» зон имеют стандартный вид:

$$f(\varepsilon_{1k}^o) = \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_{1k}^o - \mu}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad f(\varepsilon_{1k}^e) = \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_{1k}^e - \mu}{kT} \right) \right]^{-1}. \tag{15}$$

Здесь μ — химический потенциал, который в соответствии с фотоэмиссионными данными [23] мы помещаем на 10 эВ ниже седловой точки сингулярного пика (см. рис. 1). Очевидно, выражения

$$\frac{1}{N} \sum_{k, \sigma_d} \langle \Psi_{o,e}^{pd, \sigma_d} \Psi_{o,e}^{\sigma_d, pd} \rangle_k, \quad \frac{1}{N} \sum_{k, \sigma_d} \langle \Psi_{o,e}^{\sigma_d, 0} \Psi_{o,e}^{0, \sigma_d} \rangle_k \tag{16}$$

дают число медных и синглетно-коррелированных кислородных дырок в расчете на один узел CuO_2 . Их изменение при допировании приводит к смене значений эффективных зарядов в позициях меди и кислорода. Уравнение для химического потенциала и числа дырок было решено самосогласованно. В результате мы получили $\delta_e = 0.0223$ и $\delta_o = 0.3277$. Эффективные заряды на $\text{Cu}(2)$ и $\text{O}(2)$, $\text{O}(3)$, вычисленные таким образом для соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, приведены в табл. 2. Далее, зная эффективные заряды позиций $\text{O}(2)$ и $\text{O}(3)$, мы можем найти эффективные заряды для $\text{O}(1)$ и $\text{O}(4)$ по фотоэмиссионным данным [24], где из спектров поляризации электронных потерь были определены относительные числа кислородных дырок в различных позициях кислорода. Имеющиеся экспериментальные данные о законе дисперсии [23] и вычисленные нами кривые приведены на рис. 2.

Как было отмечено в [25], в противоположность плоскостной зоне нижняя зона ε_d цепи является частично заполненной. Как следствие мы имеем эффективный заряд в позиции $\text{Cu}(1)$ меньший, чем для $\text{Cu}(2)$. И наконец, эффективный заряд Ba из условия электронейтральности элементарной ячейки мы оценили как $+2.13|e|$, что согласуется с фотоэмиссионными данными [26].

Атомы решетки, занимающие позиции без центра инверсии, как известно, могут быть поляризованы. Эффективные дипольные моменты на этих позициях индуцируются суммарным электрическим полем от точечных зарядов (\mathbf{E}_j^{ch}), точечных диполей (\mathbf{E}_j^{dip}) и квадруполей (\mathbf{E}_j^{qd}). Величины точечных дипольных моментов в узлах решетки были вычислены из системы самосогласованных уравнений:

$$\mathbf{d}_j = \alpha_j \left(\mathbf{E}_j^{ch} + \mathbf{E}_j^{dip} + \mathbf{E}_j^{qd} \right), \tag{17}$$

Таблица 2

Вычисленные значения эффективных точечных зарядов (в единицах $|e|$) и дипольных моментов (в единицах $|e| \text{ \AA}$)

Позиция элементарной ячейки	Эффективные заряды	Дипольные моменты в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	Дипольные моменты в $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
Cu(2)	1.9994	0.0211	0.0289
O(2)	-1.9122	-0.1423	-0.1342
O(3)	-1.9122	-0.1768	-0.1654
Cu(1)	1.7000	0	0
O(1)	-1.7016	0	0
O(4)	-1.8042	-0.0685	-0.0828
Ba	2.1300	-0.0241	-0.0321
Re(Y, Tm)	3.0000	0	0

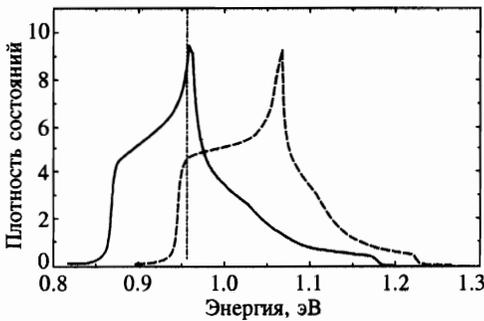


Рис. 1. Плотность состояний «четной» (сплошная линия) и «нечетной» (штриховая) зон. Вертикальная линия отмечает положение химического потенциала

где α_j — параметры поляризуемости ионов, которые были взяты согласно литературным данным: $\alpha(\text{Cu}^{2+}) = 0.65$ [27], $\alpha(\text{O}^{2-}) = 1.717$ и $\alpha(\text{Ba}^{2+}) = 2.24$ [28]. Необходимые решеточные суммы для составления уравнений (17) вычислялись по методу Эвальда. Вычисленные таким образом значения дипольных моментов приведены в табл. 2.

3. ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА ЯДРАХ КИСЛОРОДА В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Градиент электрического поля в позициях кислорода определяется следующими вкладками:

- 1) от эффективных точечных зарядов, диполей и квадруполей узлов решетки;
- 2) от обменных зарядов, пропорциональных интегралам перекрытия кислородной $2p$ -оболочки с окружающими оболочками Cu, Ba и Y;
- 3) от ковалентных зарядов, возникающих в результате виртуального переноса электрона из кислородной $2p$ -оболочки в незаполненную $3d$ -оболочку меди;
- 4) от дополнительных дырок, возникающих в $2p_\sigma$ -состояниях кислорода вследствие допирования.

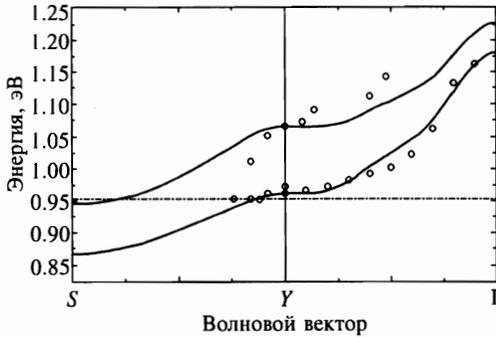


Рис. 2. Рассчитанная дисперсия (сплошная линия) и данные фотоэмиссии [23] (точки). Горизонтальная линия отмечает положение химического потенциала

Градиенты электрических полей точечных зарядов (q_j), диполей (\mathbf{d}_j) и квадруполей (Q_j) рассчитывались по обычной формуле:

$$V_{\alpha\beta}^{(1)} = (1 - \gamma_\infty) \sum_j \frac{\partial^2}{\partial x_{j\alpha} \partial x_{j\beta}} \left(\frac{q_j}{R_j} + \frac{\mathbf{d}_j \mathbf{R}_j}{R_j^3} + \frac{1}{6} Q_j^{lm} \frac{3x_{j\alpha} x_{j\beta} - R_j^2}{R_j^5} \right). \quad (18)$$

Здесь и далее j — индекс узла решетки; $x_{j\alpha}$, $x_{j\beta}$ (где $\alpha, \beta = x, y, z$) — компоненты радиуса-вектора \mathbf{R}_j . Антиэкранирующий фактор Штейнхамера $1 - \gamma_\infty = 12.287$ был взят согласно [29].

Эффекты перекрытия $2p$ -орбиталей кислорода с окружающими оболочками были учтены по формуле

$$V_{\alpha\beta}^{(2)} = \frac{2}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} \sum_j \left(N_{j\sigma} S_{n_j l_j, 2p\sigma}^2 - \frac{1}{2} N_{j\pi_x} S_{n_j l_j, 2p\pi_x}^2 - \frac{1}{2} N_{j\pi_y} S_{n_j l_j, 2p\pi_y}^2 \right) \times \frac{3x_{j\alpha} x_{j\beta} - R_j^2 \delta_{\alpha\beta}}{R_j^2}. \quad (19)$$

Здесь $S_{n_j l_j, 2p\sigma}$, $S_{n_j l_j, 2p\pi_x}$, $S_{n_j l_j, 2p\pi_y}$ — интегралы перекрытия орбиталей p_z , p_x и p_y с $n_j l_j$ -оболочками соседних ионов (бария, меди, иттрия), определенные в локальной системе координат с осью z , направленной вдоль \mathbf{R}_j . Через N_j обозначены числа заполнения орбиталей. Для полностью заполненной орбитали $N_j = 2$. Радиальные функции $2p$ -оболочки O^{2-} были взяты согласно [30], а $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -оболочек меди, $4s$ -, $4p$ -оболочек иттрия и $4s$ -, $4p$ -, $4d$ -, $5p$ -оболочек бария из таблиц [31, 32]. Вычисленная величина $\langle 1/r^3 \rangle_{2p}$ равна 3.272 а.е.

Эффекты ковалентности связей медь-кислород были учтены по теории возмущений. Соответствующий эффективный гамильтониан квадрупольного взаимодействия в представлении вторичного квантования может быть записан следующим образом:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\eta\eta'} (\gamma_{\eta k} + 2S_{\eta k}) \langle k | h_Q | k' \rangle \gamma_{\eta' k'} a_{\eta'}^+ a_{\eta}^+ + \text{H.c.}, \quad (20)$$

где h_Q — оператор взаимодействия квадрупольного момента ядра с электронами меди, $\gamma_{\eta k}$ — амплитуда перескока электрона, k, k' и η, η' обозначают квантовые числа $2p$ -электронов кислорода и $3d$ -электронов меди соответственно.

Оператор (20) дает следующее выражение для градиента электрического поля на кислороде:

$$V_{\alpha\beta}^{(3)} = \frac{2}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} \sum_j (2 - N_{j\sigma}) \gamma_{n_j l_j, 2p\sigma} [\gamma_{n_j l_j, 2p\sigma} + 2S_{n_j l_j, 2p\sigma}] \frac{3x_{j\alpha} x_{j\beta} - R_j^2 \delta_{\alpha\beta}}{R_j^2}. \quad (21)$$

Основным состоянием Cu(2) является $|x^2 - y^2\rangle$, и, соответственно, $N_j = 1$. Волновой функцией основного состояния Cu(1) служит комбинация

$$C_1 |3z^2 - r^2\rangle + C_2 |x^2 - y^2\rangle.$$

Из-за различия расстояний Cu(1)–O(4) и Cu(1)–O(1) были выбраны следующие коэффициенты: $C_1 = 0.9068$ и $C_2 = 0.4216$. Значение N_j также равно единице, как и для Cu(2). Параметр ковалентности $\gamma_{3d, 2p\sigma}$ был взят в соответствии с данными двойного электронно-ядерного резонанса для MgO: Ni^{2+} , где $(\gamma_{3d, 2p\sigma} + S_{3d, 2p\sigma})^2 = 0.085$ [33].

В настоящем рассмотрении дырки, распределенные по позициям кислорода, занимают только σ -орбитали. В частности, градиент электрического поля, обусловленный этими дырками, для цепочечного кислорода O(1) вычисляется следующим образом:

$$V_{xx}^{(4)} = \frac{4}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{2p} n_x, \quad (22)$$

$$V_{yy}^{(4)} = V_{zz}^{(4)} = -\frac{1}{2} V_{xx}^{(4)},$$

где n_x — число дырок на одну позицию кислорода. Результаты вычислений вместе с имеющимися экспериментальными данными представлены в табл. 3.

Таблица 3

Значения градиентов электрических полей в позициях кислорода
(10^{21} В/м²)

Позиция элементарной ячейки	$V_{\alpha\beta}$	$V_{\alpha\beta}^{(1)}$	$V_{\alpha\beta}^{(2)}$	$V_{\alpha\beta}^{(3)}$	$V_{\alpha\beta}^{(4)}$	$\sum V_{\alpha\beta}$	Экспериментальные данные [4]
O(1)	V_{xx}	-2.615	0.949	-1.560	-3.796	-7.022	-5.1
	V_{yy}	9.373	-2.375	3.120	7.592	17.710	17.2
	V_{zz}	-6.758	1.426	-1.560	-3.796	-10.688	12.1
O(4)	V_{xx}	-1.821	1.915	-1.032	-2.491	-3.429	-4.0
	V_{yy}	-4.918	1.297	-1.032	-2.491	-7.144	-7.6
	V_{zz}	6.739	-3.212	2.064	4.982	10.573	11.6
O(2)	V_{xx}	8.804	-2.041	3.036	2.234	12.033	10.5
	V_{yy}	-3.859	1.579	-1.557	-1.117	-4.954	-6.3
	V_{zz}	-4.945	0.462	-1.479	-1.117	-7.079	-4.2
O(3)	V_{xx}	-2.774	1.557	-1.562	-1.117	-3.896	-6.3
	V_{yy}	6.994	-2.155	3.039	2.234	10.112	10.2
	V_{zz}	-4.220	0.598	-1.477	-1.117	-6.216	-3.9

4. ГРАДИЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ В ПОЗИЦИЯХ Cu(1) И Cu(2)

Выражения для градиентов электрических полей в позициях меди имеют почти тот же вид, что и для позиций кислорода. Некоторые различия возникают из-за неполностью заполненной 3d-оболочки у меди и других значений матричных элементов квадрупольного электронно-ядерного взаимодействия.

Вклад, обусловленный перекрытием внутренней 3p-оболочки меди и 2p-оболочки кислорода в позиции Cu(1) определяется выражениями вида

$$V_{zz}^{(2)} = \frac{8}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3p} [(S1_{\sigma}^2 - S1_{\pi}^2) - 2(S4_{\sigma}^2 - S4_{\pi}^2)],$$

$$V_{xx}^{(2)} - V_{yy}^{(2)} = -\frac{24}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3p} (S1_{\sigma}^2 - S1_{\pi}^2),$$
(23)

где $S1_{\sigma}$ и $S1_{\pi}$ — интегралы перекрытия $S_{3p,2p\sigma}$ - и $S_{3p,2p\pi}$ -состояний Cu(1) и O(1), а $S4_{\sigma}$ и $S4_{\pi}$ — состояний Cu(1) и O(4) соответственно. Для позиции Cu(2) соответствующие выражения имеют вид

$$V_{zz}^{(2)} = \frac{8}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3p} [(S2_{\sigma}^2 - S2_{\pi}^2) + (S3_{\sigma}^2 - S3_{\pi}^2)],$$

$$V_{xx}^{(2)} - V_{yy}^{(2)} = \frac{24}{5} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3p} [(S2_{\sigma}^2 - S2_{\pi}^2) - (S3_{\sigma}^2 - S3_{\pi}^2)].$$
(24)

Здесь $S2_{\sigma,\pi}$ и $S3_{\sigma,\pi}$ — интегралы перекрытия Cu(2) с O(2) и O(3).

Вклад, обусловленный перекрытием 3d-оболочки с 2p-оболочкой кислорода и переносом электрона из 2p-оболочки в 3d, для позиции Cu(2) описывается выражениями

$$V_{zz}^{(3)} = -\frac{2}{7} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \{ [(S2_{\sigma}^2 + 4S2_{\pi}^2) + (S3_{\sigma}^2 + 4S3_{\pi}^2)] + 3[\gamma3_{\sigma}(\gamma3_{\sigma} + 2S3_{\sigma}) + \gamma3_{\sigma}(\gamma3_{\sigma} + 2S3_{\sigma})] \},$$

$$V_{xx}^{(2)} - V_{yy}^{(2)} = \frac{24}{7} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} (S2_{\sigma}^2 - S2_{\pi}^2).$$
(25)

Здесь $\gamma2_{\sigma}$ и $\gamma3_{\sigma}$ — амплитуды перескока электрона для пар Cu(2)-O(2) и Cu(2)-O(3), соответственно. Так как основным состоянием Cu(1) является комбинация $C_1|3z^2 - r^2\rangle + C_2|x^2 - y^2\rangle$, выражения для этого вклада слегка меняются и приобретают следующий вид:

$$V_{zz}^{(3)} = \frac{2}{7} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} \{ [(\tilde{S}1_{\sigma}^2 - 4S1_{\pi}^2) + 4(\tilde{S}4_{\sigma}^2 + 2S4_{\pi}^2)] - (C_1^2 - C_2^2) \times$$

$$\times [(C_1 + \sqrt{3}C_2)^2 \gamma1_{\sigma}(\gamma1_{\sigma} + 2S1_{\sigma}) + 4C_1^2 \gamma4_{\sigma}(\gamma4_{\sigma} + 2S4_{\sigma})] \},$$

$$V_{xx}^{(3)} - V_{yy}^{(3)} = -\frac{4\sqrt{3}}{7} |e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} C_1 C_2 \{ [\tilde{S}4_{\sigma}^2 + (C_1 + \sqrt{3}C_2)^2 \gamma1_{\sigma}(\gamma1_{\sigma} + 2S1_{\sigma})] -$$

$$- 4[\tilde{S}1_{\sigma}^2 + C_1^2 \gamma4_{\sigma}(\gamma4_{\sigma} + 2S4_{\sigma})] \},$$
(26)

где

$$\bar{S}4_{\sigma}^2 = (C_1^2 - 2C_2^2)S4_{\sigma}^2, \quad \bar{S}1_{\sigma}^2 = \left[(C_1 + \sqrt{3}C_2)^2 - 2(C_1 - \sqrt{3}C_2)^2 \right] S1_{\sigma}^2.$$

Валентный вклад для позиции Cu(2) вычисляется по обычной формуле:

$$V_{zz}^{(4)} = \frac{4}{7}|e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} (1 - R_Q)n_x, \quad V_{yy}^{(4)} = V_{zz}^{(4)} = -\frac{1}{2}V_{xx}^{(4)}, \quad (27)$$

а для Cu(1)

$$V_{zz}^{(4)} = -\frac{4}{7}(C_1^2 - C_2^2)|e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} (1 - R_Q)n_x, \quad (28)$$

$$V_{xx}^{(4)} - V_{yy}^{(4)} = \frac{8\sqrt{3}}{7}C_1C_2|e| \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{3d} (1 - R_Q)n_x,$$

где R_Q — фактор антиэкранирования. Величины $\langle 1/r^3 \rangle_{3p} = 82.725$ а.е. и $\langle 1/r^3 \rangle_{3d} = 8.265$ а.е. были вычислены на основе хартри-фоковских волновых функций Cu^{2+} [30]. Результат вычислений градиентов электрических полей со значениями $1 - \gamma_{\infty} = 12.34$ и $R_Q = 0.17$ приведены в табл. 4. Там же в последней колонке собраны экспериментальные данные по ЯКР.

Таблица 4

Значения градиентов электрических полей в позициях меди
(10^{21} В/м²)

Позиция элементарной ячейки	$V_{\alpha\beta}$	$V_{\alpha\beta}^{(1)}$	$V_{\alpha\beta}^{(2)}$	$V_{\alpha\beta}^{(3)}$	$V_{\alpha\beta}^{(4)}$	$\sum V_{\alpha\beta}$	Экспери- ментальные данные [5]
Cu(1)	V_{xx}	13.698	-1.488	9.413	-29.249	-7.626	-7.4
	V_{yy}	-4.287	5.084	-3.270	10.099	7.626	7.5
	V_{zz}	-9.411	-3.596	-6.143	19.150	0.000	-0.1
Cu(2)	V_{xx}	-6.393	-1.754	-4.431	19.046	6.468	6.2
	V_{yy}	-4.774	-2.663	-4.431	19.046	7.112	6.2
	V_{zz}	11.167	4.416	8.928	-38.092	-13.580	-12.4

5. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ НА РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ ИОНЕ

Потенциал кристаллического электрического поля на Re-ионе может быть записан в следующей стандартной форме:

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{k,q} B_k^q \langle \mathbf{J} || \Theta_k || \mathbf{J} \rangle O_k^q, \quad (29)$$

где \mathbf{J} — полный момент основного состояния, $\langle \mathbf{J} || \Theta_k || \mathbf{J} \rangle$ — факторы Стивенса, O_k^q — эквивалентные операторы, B_k^q — так называемые параметры кристаллического электрического поля. Для ВТСП-материалов они могут быть определены из данных ЯМР

и неупругого рассеяния нейтронов. Таким образом, мы имеем дополнительную возможность проверить полученную нами картину распределения зарядов и диполей для ReBaCuO.

Параметры кристаллического электрического поля были вычислены как сумма нескольких вкладов. Так как процедура вычислений была описана в работах [34, 35], мы опустим выражения для них и представим в табл. 5 только результаты вычислений. В этой таблице $B_q^k(I)$, $B_q^k(II)$, $B_q^k(III)$ обозначают вклады от точечных зарядов, диполей и квадрупольей соответственно, $B_q^k(IV)$ — вклад, обусловленный перекрыванием $4f$ -оболочки тулия с $2p$ -оболочками O, $B_q^k(V)$ — вклад, возникающий благодаря эффектам перекрывания обменного типа и виртуальным процессам переноса электрона из $2p$ -оболочки O в $4f$ -оболочку Tm, и $B_q^k(VI)$ — вклад, учитывающий эффект переноса электрона из $2p$ -оболочки O в незаполненную $5d$ -оболочку Tm.

Таблица 5

Значения параметров кристаллического электрического поля в $TmBa_2Cu_3O_7$ ($см^{-1}$)

Параметр	$B_q^k(I)$	$B_q^k(II)$	$B_q^k(III)$	$B_q^k(IV)$	$B_q^k(V)$	$B_q^k(VI)$	$\sum B_q^k$
B_0^2	208.69	-192.29	-6.00	-11.41	37.91	22.32	59.22
B_2^2	110.84	59.15	1.97	-36.97	23.44	-0.83	157.62
B_0^4	-87.82	-4.26	—	20.40	-171.20	-2.23	-245.12
B_2^4	26.90	1.67	—	-11.38	22.21	0.02	39.42
B_4^4	477.38	155.94	—	-93.70	786.53	10.32	1284.10
B_0^6	2.85	1.43	—	-2.29	30.09	—	32.07
B_2^6	-3.11	-8.64	—	3.11	-7.90	—	-16.54
B_4^6	104.22	15.21	—	-57.06	747.73	—	810.10
B_6^6	1.42	1.15	—	-2.32	6.04	—	6.31

Для описания спектра ЯМР иона Tm с синглетным основным состоянием, как известно, используется ядерный спиновый гамильтониан вида

$$\mathcal{H}_I = \hbar \sum_i \gamma_i \mathbf{H}_i \mathbf{I}_i, \tag{30}$$

где $i = x, y, z$. Здесь $\gamma_i = \gamma_I(1 + \alpha_i)$ — экспериментально измеренные эффективные гиромагнитные отношения для ядер Tm в кристалле, γ_I — гиромагнитное отношение для «свободного» ядра. Для ван-флековского парамагнетика $TmBa_2Cu_3O_7$ параметр α_i в синглетном основном состоянии вычисляется следующим образом:

$$\alpha_i = \frac{2g_J \mu_B A_J}{\gamma_I \hbar} \sum_\nu \frac{|\langle g | \mathbf{J}_i | \nu \rangle|^2}{E_\nu - E_g}. \tag{31}$$

Энергии E_ν могут быть найдены диагонализацией гамильтониана (29). Здесь E_ν и $|\nu\rangle$ — энергии и волновые функции возбужденных состояний иона Tm. Символ g обозначает основное синглетное состояние, g_J — фактор Ланде, μ_B — магнетон Бора, A_J — константа сверхтонкого взаимодействия для свободного иона Tm. Величины γ_i и интервалы энергий известны из экспериментальных данных ЯМР [22] и неупругого рассеяния нейтронов [21]. Результаты наших вычислений параметров кристаллического электрического поля, значений γ_i и энергий штарковского расщепления приведены в табл. 6.

Как видно из этой таблицы, рассчитанные значения хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Таблица 6
Значения $\gamma_i/2\pi$ (в кГц/Э) и энергий штарковского расщепления (в см^{-1})

Параметр	Вычисленные значения	Экспериментальные данные [21, 22]
E_ν	0	0
	115	106
	127	127
	198	—
	213	208
	280	—
	638	—
	678	—
	701	—
	708	—
	728	—
	729	—
	767	—
$\gamma_x/2\pi$	5.115	5.254
$\gamma_y/2\pi$	6.136	6.593
$\gamma_z/2\pi$	2.409	2.254

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как видно из табл. 3 и 4, предложенная нами картина электронной структуры $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ объясняет имеющиеся экспериментальные данные по градиентам электрических полей в позициях Cu(1), Cu(2), O(1), O(2), O(3) и O(4) так же хорошо, как и данные ядерного магнитного резонанса и данные по неупругому рассеянию нейтронов на ионах Tm в $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Этот факт говорит в пользу использованной модели зонной структуры. В основе успеха одновременного объяснения всей совокупности данных ЯМР/ЯКР и фотоэмиссии лежит необычное поведение спектрального веса («емкости») синглетной зоны. Как видно из рис. 1, в нашей модели связывающая зона примерно наполовину заполнена уже при числе дырок 0.175 в расчете на один узел меди. Именно благодаря этому удалось согласовать распределение зарядов и диполей, необходимых для объяснения данных ЯМР/ЯКР, с данными фотоэмиссии. Главные особенности предложенной зонной структуры состоят в следующем. В диэлектрике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ формальная валентность ионов меди равна 2 у Cu(2) и 1 у Cu(1). С точки зрения зонной структуры нижняя хаббардовская медная зона ε_d в цепи пустая, в то время как зона ε_d плоскости полностью заполнена. При допировании вследствие сильного обменного взаимодействия между медными и кислородными дырками в плоскости возникает новая синглетная зона $\varepsilon_{pd} = V_{pd} - \varepsilon_d$, которая и заполняется дополнительными дырками. В то же время некоторое число дополнительных дырок начинает заполнять зону ε_d в цепи. В результате эффективный заряд в позиции Cu(1) начинает расти, но не достигает 2.

Описанная картина зонной структуры отвечает на важный вопрос, касающийся симметрии дополнительных дырок. Действительно, почему кислородные дырки в плоскостях медь-кислород имеют σ -характер? С обычной точки зрения это трудно для понимания, так как их кулоновское отталкивание от соседних медных дырок гораздо сильнее, нежели от π -дырок. Тем не менее данные по фотоэмиссии [24] и ЯМР [5] показали, что дырки находятся в основном на σ -орбиталях. И лишь только в этом случае мы можем описать градиент электрического поля в позициях кислорода. Наш комментарий относительно этого состоит в следующем. Среди кислородных ε_p -состояний π -орбитали находятся действительно ниже, чем σ , как это было уже отмечено в [36]. Но в отличие от [36] обычная кислородная зона в нашем случае пустая, а дополнительные дырки заселяют вновь возникшую зону ε_{pd} , которая находится ниже, чем кислородная зона. Появление этой зоны — эффект сильных электронных корреляций.

Наконец, мы хотим отметить важность эффекта межплоскостного туннелирования. Если мы пренебрежем им, то число дырок, приходящихся на один узел элементарной ячейки, возрастет примерно в два раза, так как в этом случае имеются две вырожденные зоны от двух плоскостей, каждая из которых должна быть заполнена до седловой точки сингулярного пика плотности состояний. Однако получаемая при таком распределении дырок картина распределения зарядов и диполей не позволяет получить разумного согласия градиентов электрических полей с обсуждаемыми выше экспериментальными данными.

Авторы благодарны профессору М. А. Теплому и доктору Р. Маркендорфу за полезные замечания. Данная работа выполнена при частичной поддержке Российской научно-технологической программы «Высокотемпературная сверхпроводимость» (проект 94029) и при финансовой поддержке Санкт-Петербургского гранта 95-0-7.1-35.

Литература

1. M. Mali, D. Brinkmann, L. Pauli et al, Phys. Lett. A **124**, 112 (1987).
2. Y. Kitaoka, S. Hiramatsu, T. Kondo, and K. Asayama, J. Phys. Soc. Jap. **57**, 30 (1980).
3. T. Shimizu, H. Yasuoka, T. Imai et al., J. Phys. Soc. Jap. **57**, 2494 (1988).
4. C. H. Pennington, D. J. Durand, D. B. Zax et al., Phys. Rev. B **37**, 7944 (1988).
5. M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner et al., Phys. Rev. Lett. **63**, 1865 (1989).
6. E. I. Yureva, V. P. Zhukov, N. I. Medvedeva, and V. A. Gubanov, Phys. Stat. Sol. A **146**, 557 (1994).
7. C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, and K. Schwarz, J. Phys. Cond. Matter **1**, 4491 (1989).
8. P. Blaha, D. J. Singh, P. I. Sorantin, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **46**, 1321 (1992).
9. J. Yu, A. J. Freeman, R. Podloucky et al., Phys. Rev. B **43**, 532 (1991).
10. А. Ю. Завидонов, М. В. Еремин, О. Н. Бахарев и др., СФХТ **3**, 1597 (1990).
11. T. Shimizu, J. Phys. Soc. Jap. **62**, 772 (1993).
12. K. Hanzawa, J. Phys. Soc. Jap. **62**, 3302 (1993).
13. W. Brenig, Phys. Reports **251**, 153 (1995).
14. M. V. Eremin, R. Markendorf, S. V. Varlamov, Solid State Commun. **88**, 15 (1993).
15. М. В. Еремин, С. Г. Соловьянов, С. В. Варламов и др., Письма в ЖЭТФ **60**, 118 (1994).
16. M. V. Eremin, S. G. Solovjanov, and S. V. Varlamov, J. Phys. Chem. Sol. **56**, 1713 (1995).
17. L. M. Roth, Phys. Rev. **184**, 451 (1969).
18. J. Beenen and D. M. Edwards, Phys. Rev. B **52**, 13636 (1995).
19. N. M. Plakida, R. Hayn, and J.-L. Richard, Phys. Rev. B **51**, 16599 (1995).

20. N. Bulut, D. J. Scalapino, and S. R. White, *Phys. Rev. B* **50**, 7215 (1994); *Phys. Rev. Lett.* **73**, 748 (1994).
21. P. Allenspach, U. Staub, J. Mesot et al., *Progress Report*, LNS 154, Labor für Neutronenstreuung, ETH Zürich (Januar–Dezember, 1990), p. 22, 23.
22. A. V. Egorov, H. Luetgemeier, U. Poppe, and R. Hojczyk, in *Ext. Abstr. of the XXVIIth Amp. Cong., Kazan, Aug. 21–28, 1994*, P. 953.
23. K. Gofron, J. C. Campuzano, H. Ding et al., *J. Phys. Chem. Sol.* **54**, 1193 (1993).
24. N. Nucker, E. Pellegrin, P. Schweiss et al., *Phys. Rev. B* **51**, 8529 (1995).
25. M. V. Eremin, R. Markendorf, and S. G. Solovjanov, *Z. Naturforsch a* **49**, 379 (1994).
26. В. В. Немошкaленко, В. Х. Касияненко, Л. И. Николаев и др., *СВХТ* **3**, 851 (1990).
27. P. C. Schmidt, A. Weiss, and T. P. Das, *Phys. Rev. B* **19**, 5525 (1979).
28. G. D. Mahan, *Solid State Commun.* **33**, 797 (1980).
29. P. C. Schmidt, K. D. Sen, T. P. Das, and A. Weiss, *Phys. Rev. B* **22**, 4167 (1980).
30. E. Clementi and A. D. McLean, *Phys. Rev.* **133**, 419 (1964).
31. E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974).
32. A. D. McLean and R. S. McLean, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **26**, 197 (1981).
33. P. Freund, *J. Phys. C* **7**, L33 (1974).
34. М. В. Еремин, *Опт. и спектроск.* **68**, 860 (1990).
35. О. В. Лавизина, *ФТТ* **37**, 2247 (1995).
36. J. V. Goodenough, *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 26 (1990).