

## Суперобменное спаривание и магнитное упорядочение в медно-оксидных ВТСП-материалах

© Е.В. Орленко, Б.Г. Матисов

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: quark@citadel.stu.neva.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 1998 г.  
В окончательной редакции 16 мая 1999 г.)

Впервые последовательно аналитически исследовано суперобменное взаимодействие ионов в купратном слое ВТСП-материалов. Показано, что суперобменные неаддитивные вклады являются определяющими в установлении дальнего магнитного порядка в системе, а также ответственны за спаривание дырок с образованием энергетически выгодной устойчивой конфигурации спинов. Полученные *ab initio* значения параметра Гейзенберга и энергии связи пары количественно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. Основные медно-оксидные ВТСП-материалы имеют резко выраженную слоистую структуру [1,2]. Общим элементом для всех этих соединений является купратный слой  $\text{CuO}_2$ . Он играет важную роль как в установлении состояния сверхпроводимости, так и в проявлении аномальных магнитных эффектов. В частности, в диэлектрической фазе наблюдается антиферромагнитное упорядочение, причем масштаб температуры Нееля один и тот же для материалов, различающихся элементами, расположенными между купратными слоями [3]. Небольшое изменение стехиометрического состава, например при 1–2% легировании стронцием, приводит к разрушению антиферромагнетизма и установлению ближнего ферромагнитного упорядочения спиновой жидкости с большим значением параметра Гейзенберга. Спиновая статика и динамика, сопровождающие подобное явление, хорошо описываются гамильтонианом Гейзенберга для купратной плоскости. До сих пор определенные надежды возлагались на так называемые  $t$ – $J$ -модель и модель почти ферромагнитной ферми-жидкости. Однако серьезная конструктивная критика этих двух популярных подходов, предпринятая Андерсоном [4], вновь поднимает вопрос о выборе адекватной микроскопической модели магнетизма купратов. При этом остается в силе андерсоновская модель резонирующих валентных связей [5], проливающая свет на квантово-химическое происхождение определенной ориентации спинов связанных электронов и указывающая на необходимость более внимательного описания межатомного (межионного) взаимодействия в купратной плоскости. Дело в том, что статистические модели, какими бы корректными они ни были [5], используют в своей основе гамильтониан Гейзенберга, куда как параметр входит обменный интеграл, значение которого либо оценивается из косвенного эксперимента, либо вычисляется по упрощенной схеме в двухэлектронном приближении с использованием базиса функций Ванье, как в модели Хаббарда, либо в приближении почти свободных электронов. Между тем, как было показано в [6], сам по себе квантово-химический анализ межатомного взаи-

действия позволяет делать выводы о происхождении спонтанного упорядочения спинов и корректно вычислять входящий в теорию магнетизма сверхпроводников параметр Гейзенберга. Упомянутый расчет производится из первых принципов на основе формализма обменной теории возмущений (ОТВ) [6]. В алгоритме этого расчета естественным образом учитывается влияние орбитального состояния связанных электронов на результирующее значение суммарного спина системы. В этом смысле нет необходимости привлекать для объяснения спинового упорядочения эффекты второго порядка малости, связанные со снятием спин-орбитального взаимодействия, и эффекты магнитострикции также второго порядка малости. В некоторых работах, однако, надежды возлагаются на эффект Яна–Теллера, по существу учитывающий упомянутое спин-орбитальное взаимодействие [7], но используемый здесь в статистической модели параметр Гейзенберга вычисляется в двухэлектронном приближении. И хотя, как признают авторы, численное значение и знак обменных параметров крайне важны для понимания происхождения спонтанной ориентации спинов в рассматриваемом ВТСП-материале, в целом детальный микроскопический анализ обменных взаимодействий очень сложен, особенно в условиях их сравнимости с величиной синглет-триплетного расщепления.

Роль суперобменных неаддитивных эффектов в магнитном упорядочении и распределении электронов в купратном слое велика [6]. Однако строгий аналитический расчет подобных вкладов в энергию сегодня отсутствует. Обычно суперобменные вклады представляются в виде комбинаций парных обменных интегралов, вычисленных на основе метода молекулярных орбиталей [7–9]. Исходным предположением здесь является ортогональность одноэлектронных состояний [10], что совершенно неадекватно делокализованным состояниям, в которых находятся электроны ионов кислорода [11]. Кроме того, не учитываются неаддитивные трехцентровые вклады, которые, вообще говоря, не являются малыми поправками к парным.

В настоящей работе впервые получена в аналитическом виде энергия взаимодействия ионов купратного слоя и подробно проанализированы все возможные трехцентровые суперобменные вклады. Показано, что эти вклады имеют такой же порядок, что и парные. Рассчитаны параметр Гейзенберга для цепочки ионов при наличии в ней фрустрированных связей в окрестности иновалентного кислорода, а также энергия спаривания дырок. Показано, что учет неаддитивных суперобменных членов позволяет понять квантово-механическую природу сосуществования спаренного состояния дырок и ферромагнитного упорядочения спинов ионов купратной плоскости. Вычисленные значения параметра Гейзенберга и энергии связи дырок количественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

2. Кристаллическая структура  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в стехиометрическом состоянии (идентичную решетку имеет кристалл диоксида меди, легированный, например, стронцием:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) — это объемноцентрированная тетрагональная структура, пространственная группа которой  $14/mmm$ . Эксперименты на основе ЯМР и мюонной прецессии [12] показывают, что антиферромагнитное состояние реализуется в указанном материале вследствие взаимодействия ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , лежащих в одной плоскости, тогда как межплоскостное магнитное взаимодействие является малым. Магнитный форм-фактор иона  $\text{Cu}^{2+}$ , измеренный в антиферромагнитном состоянии [13], соответствует  $3d^9$ -состоянию. Ион  $\text{O}^{2-}$ , находящийся между взаимодействующими ионами меди вследствие заполнения электронной оболочки влияния на это взаимодействие не оказывает.

Волновая функция электронов пары взаимодействующих ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в нулевом приближении соответствует состояниям с полным спином  $S = 1$  или  $S = 0$ . Координатная ее часть будет антисимметричной или симметричной соответственно. Тогда параметр Гейзенберга для постоянной решетки  $R = 7.3a_B$  ([6],  $a_B$  — боровский радиус)  $j = \varepsilon_{\text{singl}} - \varepsilon_{\text{tr}} = -0.104 \text{ eV}$ . В данной случае  $j$  — величина отрицательная, что соответствует антипараллельной ориентации спинов соседних узлов решетки как энергетически более выгодной конфигурации.

Аналогичные вычисления параметра  $j$  для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , лежащих в соседних слоях ( $R = 12.38a_B$ ), дают значение  $j = -9.7 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ , что также соответствует антипараллельной ориентации спинов, но с очень малой константой связи.

Таким образом, предположения о малости антиферромагнитного взаимодействия между плоскостями, которые делали в спиновых моделях типа [4,14–16], были вполне оправданны, и мы действительно имеем дело с двумерной антиферромагнитной системой.

Те же эксперименты [12] показывают, что в случае легирования, например стронцием ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ), температура Нееля резко падает — пропорционально степени легирования  $x$ . Дело в том, что легирование двузарядным ионом металла приводит к активизации

иона кислорода  $\text{O}^{2-}$ , расположенного между ионами меди, который становится однозарядным  $\text{O}^-$  и имеет теперь неспаренный электрон. В этом случае при рассмотрении взаимодействия двух ионов меди необходимо принять во внимание наличие еще одного электрона, принадлежащего иону  $\text{O}^-$ , состояние которого, будучи сильно делокализованным, дает существенные перекрытия с электронными состояниями ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Рассмотрим два трехцентровых фрагмента купратного слоя легированного  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ :  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^--\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}^--\text{Cu}^{2+}-\text{O}^-$ . Расчет первого фрагмента методом ОТВ приведен в [6]. Обозначим для краткости во второй из приведенных цепочек центры I–II–III, а электроны, принадлежащие этим центрам, в исходной расстановке 1, 2, 3 соответственно. Тогда оператор, описывающий трехцентровое взаимодействие, можно разбить на парные обычным образом

$$\hat{W} = \hat{W}_{\text{II}} + \hat{W}_{\text{III}} + \hat{W}_{\text{I,III}}, \quad (1)$$

где, например,

$$\hat{W}_{\text{II}} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{\text{II}}|^{-1} - |\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\text{II}}|^{-1} - |\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_I|^{-1} + |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} \quad (2)$$

описывает взаимодействие ионных остовов I и II, взаимодействие электрона с "чужим" ядром и взаимодействие электронов между собой. Выражения (1) и (2) соответствуют исходной расстановке электронов 1, 2, 3 по центрам I, II, III. Невозмущенная часть гамильтониана при этом имеет вид

$$\hat{H}^0 = \hat{H}_I^0(1) + H_{\text{II}}^0(2) + \hat{H}_{\text{III}}^0(3), \quad (3)$$

а координатная часть собственной функции нулевого приближения есть

$$\Phi^0(1, 2, 3) = \psi_I(\mathbf{r}_1)\psi_{\text{II}}(\mathbf{r}_2)\psi_{\text{III}}(\mathbf{r}_3), \quad (4)$$

где, например,  $\mathbf{r}_1$  — радиус-вектор первого электрона, а  $\psi_I(\mathbf{r}_1)$  — одноэлектронная волновая функция, центрированная на I центре. Волновая функция (4) может быть симметризована при помощи схем Юнга (СЮ) тремя различными способами, соответствующими следующим конфигурациям спинов:  $\alpha-(1 \uparrow 2 \uparrow 3 \uparrow)$ ,  $\beta-(1 \uparrow 2 \uparrow 3 \downarrow)$ ,  $\gamma-(1 \uparrow 2 \downarrow 3 \uparrow)$ .

Воспользуемся далее алгоритмом ОТВ [6], в соответствии с которым поправки к энергии, обусловленные взаимодействием (1), будут иметь следующий вид:

$$\varepsilon_1 = \langle \Phi^0(1, 2, 3) | \hat{V}_1 | \Psi_i^0(1, 2, 3) \rangle \quad (5)$$

при условии

$$\det |\Delta_{ij}| \neq 0,$$

где  $|\Psi^0\rangle$  — антисимметричная функция нулевого приближения,  $\Delta_{ij} = \langle \Psi_i^0 | \Psi_j^0 \rangle$ , а индексы  $i, j$  пробегает значения  $\alpha, \beta, \gamma$ , соответствующие указанным СЮ.

Оператор  $\hat{V}_i$ , симметризованный в соответствии с одной из СЮ, например  $\alpha$ , имеет вид [6]

$$\hat{V}_\alpha = \sum_p f_\alpha^{-1} \hat{W}_p |\Phi^p\rangle \langle \Phi^p|,$$

где нормировочный множитель

$$f_\alpha = \sum_p \langle \Phi^0 | \Phi^p \rangle (-1)^{g_p}$$

получается из условия

$$\langle \Phi^0 | \Psi_i^0 \rangle = 1.$$

Индекс  $p$  соответствует номеру перестановки электронов по центрам,  $g_p$  — четность перестановки  $p$ ,  $\hat{W}_p$  — оператор взаимодействия (1) в случае  $p$ -й перестановки электронов.

Гамильтониан цепочки атомов в модели взаимодействия ближайших соседей с учетом трехцентровых неаддитивных связей можно записать во вторичном квантовании [17]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & (3f)^{-1} \sum_\xi \left\{ \sum_{i,j} \varepsilon_\xi^0 \left( a_{\xi,i}^+ a_{\xi,i} + a_{\xi-1,j}^+ a_{\xi,i} + a_{\xi+1,j}^+ a_{\xi,i} \right) \right. \\ & + \sum_p \sum_{\substack{i,j,k \\ i',j',k'}} (-1)^p \langle k', i' | \hat{W}_{\xi, \xi-1} | i, k \rangle \left( a_{\xi,i'}^+ a_{\xi-1,k'}^+ a_{\xi-1,k} a_{\xi,i} \right. \\ & + 2a_{\xi+1,i'}^+ a_{\xi,k'}^+ a_{\xi-1,k} a_{\xi,i} + 2a_{\xi-1,i'}^+ a_{\xi,k'}^+ a_{\xi-1,k} a_{\xi+1,i} \left. \right) \\ & \left. \times \langle j' | j \rangle \left( a_{\xi+1,j'}^+ a_{\xi+1,j} + a_{\xi,j'}^+ a_{\xi+1,j} + a_{\xi-1,j'}^+ a_{\xi+1,j'} \right) \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Здесь  $a_{\xi,i}^+$ ,  $a_{\xi,i}$  — операторы рождения и уничтожения в одноэлектронном состоянии  $i$  на центре  $\xi$ ,  $\hat{W}_{\xi, \xi-1}$  — оператор парного взаимодействия типа (2) центров  $\xi$  и  $\xi - 1$ ,  $\langle j' | j \rangle$  — обменные одноэлектронные плотности типа  $\langle \psi_{j'}(r - R_\xi) | \psi_j(r - R_{\xi-1}) \rangle$ . Множитель  $f$  возникает из условия нормировки. Суммирование ведется по всем центрам  $\xi$  цепочки и по одноэлектронным состояниям  $i, j, k$  с учетом знаков перестановок. Правило знаков перед соответствующими матричными элементами вытекает из СЮ.

Из (6) видно, что существует только три вида обменных трехцентровых слагаемых, истинно суперобменными из которых являются пятое и шестое слагаемое (6). Первому из названных соответствуют матричные элементы

$$\langle \psi_{\xi+1,i'}(r) \psi_{\xi,k'}(r') | \hat{W}_{\xi, \xi-1} | \psi_{\xi-1,k}(r') \psi_{\xi,i}(r) \rangle \quad (a)$$

$$\text{и} \quad \langle \psi_{\xi+1,i'}(r) \psi_{\xi,k'}(r') | \hat{W}_{\xi, \xi-1} | \psi_{\xi,i}(r') \psi_{\xi-1,k}(r) \rangle \quad (b),$$

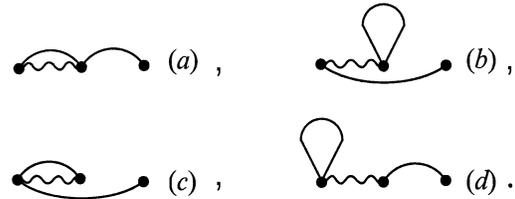
$$\text{а второму} \quad \langle \psi_{\xi+1,i'}(r) \psi_{\xi-1,k'}(r') | \hat{W}_{\xi, \xi-1} | \psi_{\xi,k}(r') \psi_{\xi-1,i}(r) \rangle \quad (c)$$

$$\text{и} \quad \langle \psi_{\xi+1,i'}(r) \psi_{\xi-1,k'}(r') | \hat{W}_{\xi, \xi-1} | \psi_{\xi-1,k}(r') \psi_{\xi,i}(r) \rangle. \quad (7)$$

Парные вклады в трехцентровое взаимодействие дает четвертое слагаемое (6). Все указанные здесь интегралы

имеют один и тот же порядок величины, сравнимый с прямым, необменным вкладом. Поэтому существенным становится правило знаков, с которыми входят в выражение (6) эти слагаемые. Правило связано со способом симметризации волновой функции системы в соответствии с полным спином системы.

Интегралам (7) можно для наглядности сопоставить диаграммы



Здесь точками обозначены центры взаимодействующих ионов, линиями одноэлектронные функции Грина, а взаимодействие показано волнистой линией.

Приведем полученные численные значения суперобменных вкладов (7), рассчитанных для цепочки ионов  $O^- - Cu^{2+} - O^-$  (I-II-III). Волновая функция электрона иона меди соответствует водородоподобному состоянию  $3d_{x^2-y^2}^9$  [18]

$$\psi_2(r) = (15 \cdot 2^7 / 16\pi \cdot 6!)^{0.5} r^2 \sin^2 \theta \cdot \cos 2\varphi.$$

Волновая функция электронов ионов кислорода соответствует состоянию  $2p^5$  [11]

$$\psi_1(r) = \sqrt{\pi / 0.5^5 r} \sin \theta \cos \varphi \exp(-0.5r).$$

Тогда при заданных расстояниях между центрами I-III и I-II,  $R_{III} = R = 7.355a_B$ ,  $R_{II} = R/2 = 3.678a_B$  соответственно будем иметь для цепочки I-II-III, например для вклада  $Q_{I,II}$ ,

$$\begin{aligned} Q_{I,II} \equiv & \langle \Phi(123) | \hat{V}_{I,II} | \Psi_\beta(123) \rangle \\ = & R_{II}^{-1} + 8(1 - I_1^2 + I_2^2 - I_2 I_1^2)^{-1} \{ (-2B_{11} + K_{2112}) \\ & + I_2(-B_{13} - B_{11}I_2 + K_{1232}) - (-2B_{12}I_1 + K_{2112}) \\ & - I_2(-B_{12}I_1 - C_{12}I_1 + K_{2312}) \}, \quad (8) \end{aligned}$$

или графически

$$Q_{I,II} = R_{II}^{-1} + \left[ \begin{array}{c} \text{diagram (b)} \\ \bullet \end{array} \right] + I_2 \left[ \begin{array}{c} \text{diagram (d)} \\ \bullet \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{diagram (c)} \\ \bullet \end{array} \right] - I_2 \left[ \begin{array}{c} \text{diagram (a)} \\ \bullet \end{array} \right].$$

В (8) введены обозначения

$$B_{11} = \langle \psi_1(r) | |r - R/2|^{-1} | \psi_1(r) \rangle,$$

$$C_{12} = \langle \psi_1(r) | |r - R|^{-1} | \psi_2(r - R/2) \rangle,$$

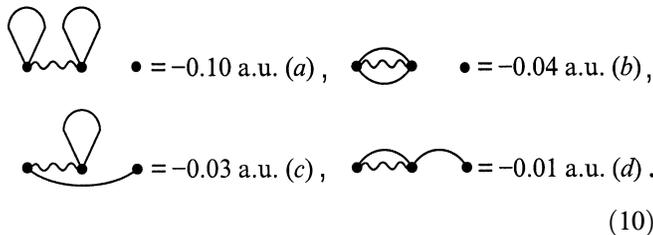
$$B_{12} = \langle \psi_1(r) | |r - R/2|^{-1} | \psi_2(r - R/2) \rangle,$$

$$B_{13} = \langle \psi_1(r) | |r - R/2|^{-1} | \psi_1(r - R) \rangle,$$

$$K_{\xi\chi\tau\zeta} = \langle \psi_a(r_1 - R_\xi) \psi_b(r_2 - R_\chi) | |r_1 - r_2|^{-1} | \psi_c(r_2 - R_\tau) \psi_d(r_1 - R_\zeta) \rangle,$$

$$I_1 = \langle \psi_1(r) | \psi_2(r - R/2) \rangle, \quad I_2 = \langle \psi_1(r) | \psi_1(r - R) \rangle.$$

Численные значения указанных трехцентровых вкладов в энергию взаимодействия первого и второго центров для заданного расстояния между центрами таковы



Из (10) видно, что один из неаддитивных трехцентровых суперобменных вкладов, а именно (c), имеет тот же порядок, что и парные прямой (a) и обменный (b), и потому может давать поправку к обменной энергии от 10 до 100%, в зависимости от множителя, обусловленного степенью перекрытия третьего электрона. В данном случае  $I_1 = 0.29$ ,  $I_2 = 0.17$ .

Для рассматриваемой цепочки поправки к энергии для всех возможных конфигураций спинов имеют следующие численные значения:

$$\begin{aligned} E_\alpha(\uparrow\uparrow\uparrow) &= -0.64 \text{ a.u.}, \\ E_\beta(\uparrow\downarrow\downarrow) &= -0.76 \text{ a.u.}, \\ E_\gamma(\uparrow\downarrow\uparrow) &= -0.65 \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (11)$$

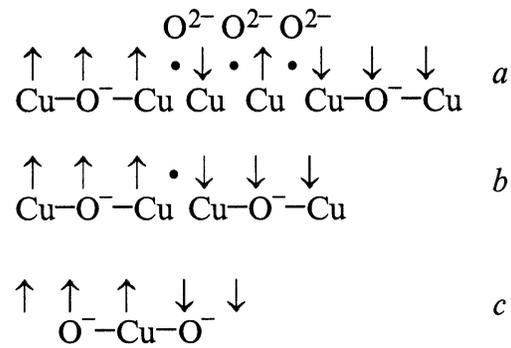
Для аналогичной тройки ионов  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{-}-\text{Cu}^{2+}$  численные значения поправок к энергии для соответствующих конфигураций спинов равны [6]

$$\begin{aligned} E'_\alpha(\uparrow\uparrow\uparrow) &= -0.76 \text{ a.u.}, \\ E'_\beta(\uparrow\downarrow\downarrow) &= -0.67 \text{ a.u.}, \\ E'_\gamma(\uparrow\downarrow\uparrow) &= -0.64 \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (12)$$

Параметр Гейзенберга в окрестности иновалентного кислорода

$$J = E'_\beta - E'_\alpha = 0.09 \text{ a.u.} = 2.51 \text{ eV}.$$

Таким образом, легирование материала, активизирующее ионы кислорода  $\text{O}^{-}$ , действительно может приводить к переориентации спинов электронов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и к появлению сильного ферромагнетизма.



Спиновое упорядочение в цепочках купратного слоя.

Поэтому, как указано в [13] на основе анализа экспериментальных фактов, сильная ферромагнитная связь в плоскости  $\text{CuO}_2$  разрушает локальный антиферромагнитный порядок. В случае сильной локализации концентрации Ф-связей была бы равна  $x$ . По мере возрастания  $x$  увеличивается длина локализации  $l_0$  каждой дырки, а это вызывает рост эффективной концентрации Ф-связей. Недавно было показано [13], что большая величина отношения  $J/|j|$  уменьшает пороговые значения концентрации  $x$ , при которых исчезает антиферромагнетизм в легированном  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [19,20]. Анализ полученных значений энергий соответствующих спиновых конфигураций позволяет сделать вывод о поведении цепочек, насыщенных кислородом.

Если в цепочке купратного слоя имеются хотя бы две "дырки" или, иначе говоря, два иона  $\text{O}^{-}$ , далеко отстоящие друг от друга, то каждый из этих ионов "провоцирует" выстраивание нескомпенсированных спинов ионов  $\text{Cu}^{2+}$  параллельно спину иона кислорода, т.е. возникают две конфигурации типа  $\uparrow\uparrow\uparrow$  (12). Можно ожидать, что такие два трехспиновых объекта будут перемещаться по цепочке навстречу друг другу, так как имеется в соответствии с (11) эффективное притяжение (см. рисунок, a, b). Встретившись, эти объекты устанавливают энергетически выгодную конфигурацию, согласно (11) и (12), такую, что спины дырок оказываются антипараллельными, а ионы меди, сохраняя ближний ферромагнитный порядок, дают картину флуктуирующей спиновой жидкости (см. рисунок, c). Этот качественный вывод не противоречит как представлениям о резонирующих валентных связях, предложенным Андерсоном [5], так и результатам численного расчета лестничных конфигураций [10].

Вычислим разность энергий спиновых конфигураций, изображенных на рисунке a и c,

$$\Delta E = E_c - E_a = 0.5(E'_\beta - E'_\alpha - E_\alpha + E_\beta) = -0.41 \text{ eV}.$$

Отсюда ясно, что конфигурация спинов, изображенная на рисунке, c, энергетически более выгодна. Таким образом, при суперобменном механизме спаривания дырок возникающий выигрыш в энергии будет равен 0.41 eV.

Эксперименты по поглощению в среднем инфракрасном диапазоне для легированных сверхпроводящих образцов  $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$  дают резонанс на частоте, соответствующей энергетической щели (0.3–0.6 eV [14]). Подобные пики в среднем инфракрасном диапазоне связываются обычно с наличием в материале сверхпроводящей фазы [20,21]. В [22] также рассмотрены возможные переходы с учетом взаимодействий с решеткой; экспериментальное значение возникающей в материале щели оценивается здесь как 0.34 eV. Модели, основанные на поляронном механизме спаривания [23], дают такие же значения энергии щели — 0.3–0.5 eV; при этом, однако, делается малообоснованное предположение об очень сильном притяжении двух электронов на одном узле, которое превалирует над неэкранированным кулоновским отталкиванием [24].

3. В настоящей работе авторы, не претендуя на теоретическое описание появления самой энергетической щели, основное внимание уделяют объяснению магнитных эффектов и эффекта спаривания дырок в купратном слое. Спаривание является необходимым, но недостаточным условием существования энергетической щели, которая, однако, по порядку величины совпадает с вычисленной энергией спаривания дырок. Тем не менее наличие суперобменных эффектов, которые мы описываем *ab initio*, позволяет качественно и количественно объяснить существование ближнего ферромагнитного порядка, обусловленного соориентацией спинов электронов ионов меди, и куперовского спаривания дырок. В этом случае размер пары составляет две постоянные решетки, т.е.  $\sim 7$  а.у., как и указывалось в [22].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1) В цепочках купратного слоя анализ суперобменного взаимодействия позволяет не только вычислять а priori параметр Гейзенберга, фигурирующий в любой спиновой модели, но и дает ясную картину тенденций к установлению наиболее энергетически выгодной конфигурации спинов. Не вдаваясь в подробности динамики процесса, удается предсказать статическую картину ориентирования спинов электронов, принадлежащих ионам меди и ионам кислорода. Численное значение указанного параметра прекрасно согласуется с имеющимися экспериментальными данными [25].

2) Возникающие уже в первом порядке ОТВ суперобменные трехцентровые интегралы дают равноправные по порядку величины вклады в энергию, которые если и не превышают в среднем значение парного обменного вклада, то и не являются малыми поправками к последним. Поэтому необходимо учитывать все возможные конфигурационные суперобменные вкладываемые с соответствующими знаками, дающие неаддитивный вклад и, следовательно, содержащие в себе дальние корреляции. Классификация и численный расчет всех возможных трехцентровых вкладов нами проведены.

3) Вычисленные значения энергии спаривания дырок количественно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В заключение выражаем признательность Т.Ю. Латышевской за проведение большей части компьютерных расчетов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке одного из соавторов Фондом Сороса.

## Список литературы

- [1] Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинсберга. Мир, М. (1990). 534 с.
- [2] H. Ichara, M. Hirabayashi. Bull. Electrotechn. Lab. **53**, 57 (1989).
- [3] J. Mizuki, Y. Kubo. Physica **C156**, 781 (1989); R. de Renzi, C. Bucci. Physica **C155**, 162 (1989); G.M. Luke. Nature **338**, 49 (1989).
- [4] P.W. Anderson. Adv. Phys. **46**, 1, 1 (1997).
- [5] P.W. Anderson, G. Baskaran, Z. Zou, T. Hsu. Phys. Rev. Lett. **58**, 2790 (1987).
- [6] Е.В. Орленко, Т.Ю. Латышевская. ЖЭТФ **113**, 5, 2129 (1998); Е.В. Орленко, А.А. Румянцев. ЖЭТФ **97**, 2, 439 (1990).
- [7] А.С. Москвин, А.С. Овчинников. ФТТ **40**, 10, 1785 (1998); А.С. Москвин, А.С. Овчинников. ФТТ **40**, 10, 1795 (1998).
- [8] Г.М. Элиашберг. В сб.: Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников. Мир, М. (1990). С. 505–536.
- [9] Sudha Gopalan, T.M. Rice, M. Sigrist. Phys. Rev. **B49**, 8901 (1994).
- [10] Matthias Troyer, Hirokazu Tsunetsugu, T.M. Rice. Phys. Rev. **B53**, 251 (1996).
- [11] N. Nücker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.G. Durham et al. Phys. Rev. **B37**, 5158 (1988).
- [12] S.A. Carter, B. Batlogg, R.J. Cava, J.J. Krajewski et al. Phys. Rev. Lett. **77**, 1378 (1996).
- [13] Y. Budnic et al. Europhys. Lett. **5**, 647 (1988); T. Takahashi, F. Maeda, H. Arai et al. Physica **B148**, 3, 476 (1987); K. Kumagai, I. Watanabe, H. Aoke et al. Physica **B148**, 3, 480 (1987).
- [14] Р.Дж. Биржено, Дж. Ширан. В сб.: Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников / Под ред. Д.М. Гинсберга. Мир, М. (1990). С. 163.
- [15] A. Aharony, R.J. Birgeneau, A. Coniglio et al. Phys. Rev. Lett. **60**, 7, 1330 (1988).
- [16] P.J. Hay, J.C. Thibeault, R. Hoffmann. J. Am. Chem. Soc. **97**, 4884 (1975).
- [17] M. Moshinsky, Th. Seligman. Ann. Phys. **66**, 311 (1974); Е.В. Орленко. Автореф. дис. С-Петербург (1990).
- [18] R.J. Birgenau, J. Skalió, G. Schirane. Phys. Rev. **B13**, 1736 (1971).
- [19] J.M. Tranquada, P.E. Cox, W. Kunnmann et al. Phys. Rev. Lett. **60**, 1 (1988).
- [20] S.G. Kaplan, T.W. Noh, P.E. Sulewski et al. Phys. Rev. **B38**, 5006 (1988).
- [21] A.S. Barker. In: Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys / Ed. by F. Abelés. North-Holland, Amsterdam (1965); S. Tajama, S. Uchida, A. Masaki et al. Phys. Rev. **B32**, 6302 (1985).
- [22] Л.П. Горьков, Н.Б. Копнин. УФН **156**, 1, 115 (1988).
- [23] M.J. Rice, Y.R. Wang. Phys. Rev. **B36**, 12, 8794 (1987).
- [24] А.С. Давыдов. Высокотемпературная сверхпроводимость. Наук. думка. Киев (1990). С. 174.
- [25] C.J. Peters, R.J. Birgeneou, M.A. Kastner et al. Phys. Rev. **B37**, 16, 9761 (1988).