

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА, АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ И ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В La_2CuO_4

В. Г. Орлов ^{a,b*}, Г. С. Сергеев ^a

^a Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

^b Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 18 ноября 2022 г.,
после переработки 6 марта 2023 г.
Принята к публикации 9 марта 2023 г.

В рамках метода функционала плотности с помощью комплекса программ WIEN2k выполнены расчеты электронной зонной структуры орторомбической фазы соединения La_2CuO_4 , являющегося исходным для нескольких семейств высокотемпературных сверхпроводников. Вычисления проводились с использованием двух обменно-корреляционных функционалов: первый представлял собой сумму модифицированного Траном и Блахой обменного потенциала Беке и Джонсона и корреляций в локальном приближении, в качестве второго был выбран функционал Пердюю–Бурке–Эрнзерхофа. Расчеты с учетом спиновой поляризации выявили наличие антиферромагнитного основного состояния орторомбического La_2CuO_4 . В случае использования первого функционала найдены магнитный момент атомов меди $M_{\text{Cu}} = 0.725\mu_B$ и полупроводниковая щель $E_g = 2\text{эВ}$, а во втором случае $M_{\text{Cu}} = 0.278\mu_B$ и $E_g = 0$. Результаты расчетов оптических свойств орторомбического La_2CuO_4 — функции энергетических потерь электронов, действительной части оптической проводимости и коэффициента отражения, оказались в хорошем согласии с экспериментальными данными. Рассчитанное пространственное распределение зарядовой плотности в орторомбическом La_2CuO_4 было проанализировано с целью выявления седловых критических точек, параметры которых дают возможность классифицировать тип химической связи в кристалле. Совокупность параметров критических точек в орторомбическом La_2CuO_4 была аналогична найденной нами ранее в тетрагональном La_2CuO_4 и родственных высокотемпературных сверхпроводниках. В частности, положительный знак лапласиана зарядовой плотности в критических точках типа bond, в соответствии с классификацией типов химической связи, принятой в «Квантовой теории атомов в молекулах и кристаллах» Бадера, свидетельствует об отсутствии ковалентной связи в La_2CuO_4 .

DOI: 10.31857/S0044451023070106

EDN:GFHEAW

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на активные исследования, ведущиеся в области высокотемпературной сверхпроводимости после ее открытия [1], в настоящее время отсутствует единая точка зрения на микроскопический механизм ее возникновения [2]. Одним из наиболее обсуждаемых вопросов относительно природы купратных высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) в семействах $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [1, 3, 4], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [4–6] и $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ (см. работу [7] и

ссылки в ней), полученных на основе соединения La_2CuO_4 , является связь между сверхпроводимостью и антиферромагнетизмом [8].

Соединение La_2CuO_4 при высокой температуре (около 1000 К) имеет тетрагональную кристаллическую решетку [9], симметрия которой описывается пространственной группой $I4/mmm$ (№ 139 [10]). При охлаждении до 523 К решетка становится орторомбической [9] с пространственной группой $Cmce$, D_{2h}^{18} (№ 64 [10]).

В ранних теоретических работах электронная зонная структура тетрагональной фазы La_2CuO_4 рассчитывалась близкими по своей формулировке методами DFT (density functional theory), LAPW (linear augmented plane wave) [11] и FLAPW (full

* E-mail: valeryorlov3@gmail.com

potential linearized augmented plane wave) [12]. Обмен и корреляции в электронной подсистеме учитывались в работах [11, 12] в локальном по электронной плотности приближении LDA (local density approximation). Серьезным несоответствием экспериментальным данным о наличии полупроводниковой щели в La_2CuO_4 был металлический характер полученной [11, 12] электронной зонной структуры La_2CuO_4 — уровень Ферми пересекал верхнюю валентную зону, образованную гибридизованными состояниями d -электронов меди и p -электронов кислорода. Данный факт активно обсуждался как авторами работ [11, 12], так и в последующих обзорах (см., например, [13]).

Вторым сложным для теоретического описания вопросом является антиферромагнитный (АФМ) характер основного состояния орторомбической фазы La_2CuO_4 , а также экспериментальная величина магнитного момента атомов меди $M_{\text{Cu}} \approx (0.5-0.6)\mu_B$ [14, 15]. В качестве причины обнаруженного несоответствия между полупроводниковым АФМ-характером основного состояния La_2CuO_4 и отсутствием щели в теоретических работах [11, 12], а также невозможностью получить АФМ-состояние в La_2CuO_4 в рамках приближения LSDA (local spin density approximation) [16] назывались сильные корреляции в CuO_2 -плоскостях La_2CuO_4 , не учитываемые в приближениях LDA и LSDA. Различные варианты модели Хаббарда [17–19], а также обобщенное приближение сильной связи (generalized tight-binding approximation) (см. работу [20] и ссылки в ней), учитывающие такие корреляции, хотя и не являются теоретическими *ab initio*-методами, но они дают возможность понять физику сложных явлений в ВТСП-материалах.

В рамках DFT-метода также появилась расчетная схема с обменно-корреляционным функционалом LSDA+ U [21, 22], учитывающая кулоновское отталкивание U двух d -электронов с противоположно направленными спинами на одном и том же атоме Cu. При этом в случае использования в работе [22] только LSDA полупроводниковая щель в La_2CuO_4 отсутствовала, в то время как функционал LSDA+ U дал щель, равную 1.65 эВ и магнитный момент на атоме меди $M_{\text{Cu}} = 0.62\mu_B$.

Оптимальный выбор обменно-корреляционного функционала для расчетов физических свойств в рамках DFT по-прежнему остается сложной проблемой. С целью устранения недостатков функционала LSDA были разработаны обменно-корреляционные функционалы, удовлетворяющие

целому ряду нормировочных условий [16, 23]. Одним из наиболее часто используемых для расчетов обменно-корреляционных функционалов является основанный на обобщенном градиентном приближении (generalized gradient approximation, GGA)) функционал PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [24], представляющий собой второй по сложности обменно-корреляционный функционал из ряда используемых в DFT [16, 23]. В работе [25] с помощью функционала PBE для орторомбической фазы La_2CuO_4 были получены следующие результаты: $M_{\text{Cu}} = 0.273\mu_B$ и энергетическая щель $E_g = 0.026$ эВ.

Гибридные обменно-корреляционные функционалы B3LYP (Becker–3–Lee–Yang–Parr) [26, 27] и HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [28], не содержащие параметра U , позволили получить в рамках DFT-метода полупроводниковую щель в La_2CuO_4 порядка 2 эВ [29, 30]. В работах [25, 31] исследовалась электронная структура и магнитные свойства La_2CuO_4 с помощью расчетов, проведенных в рамках DFT с использованием обменно-корреляционного функционала SCAN (strongly constraint and appropriately normed semilocal density functional) [32]. Функционал SCAN относится к meta-GGA функционалам [16, 23]. Основная его особенность состоит в том, что он учитывает не только электронные спиновые плотности и их градиенты в приближении GGA, но также и плотность кинетической энергии электронов, рассчитанную с помощью кон-шэмовских орбиталей. Для орторомбической фазы La_2CuO_4 в работах [25, 31] получены значения $M_{\text{Cu}} = 0.49\mu_B$ и $E_g = 1.0$ эВ.

В работах [25, 29–31] основное внимание при исследовании электронной структуры La_2CuO_4 уделялось состояниям d -электронов меди и p -электронов кислорода, расположенным в верхней части валентной зоны вблизи уровня Ферми. Данная информация важна для ответов на вопросы, в каких состояниях появляются дырки при допировании La_2CuO_4 атомами Ba или Sr с целью инициации перехода полупроводник–металл и каков механизм высокотемпературной сверхпроводимости. Для более полного понимания особенностей структуры и свойств La_2CuO_4 желательно иметь информацию о его электронной структуре в широком интервале энергий, включающем как валентные электроны, так и незаполненные состояния зоны проводимости. Для получения такой информации нами были проведены расчеты электронной зонной структуры и магнитных свойств орторомбической фазы La_2CuO_4 с использованием программного комплекса WIEN2k [33, 34], ос-

нованном на методе DFT «Присоединенные плоские волны плюс локальные орбитали» (an augmented plane wave + local orbitals). В качестве обменного потенциала был выбран модифицированный Траном и Блахой [35] обменный потенциал Беке и Джонсона (mBJ), который, как и функционал SCAN и обменно-корреляционные функционалы B3LYP и HSE06, включает в себя плотность кинетической энергии электронов. Корреляции учитывались в приближении LDA [36]. Потенциал mBJ дает величины энергетических щелей в полупроводниках и оксидах, близкие к экспериментальным [37]. В работе [38] была проведена апробация потенциала mBJ в расчетах электронной структуры большого количества полупроводниковых и диэлектрических веществ, а также антиферромагнитного соединения CaCuO_2 . В [38] было отмечено, что электронная структура исследованных веществ описывалась при использовании потенциала mBJ лучше, чем с помощью функционала PBE. Потенциал mBJ также позволил правильно воспроизвести основное АФМ-состояние CaCuO_2 [38]. В настоящей работе расчеты электронной структуры и исследование магнитных свойств La_2CuO_4 для сравнения проводились и с функционалом PBE.

Обменный потенциал mBJ использовался нами ранее для расчетов электронной зонной структуры и анализа особенностей в распределении зарядовой плотности в халькогенидах висмута и сурьмы, пниктидах железа, купратах и изготовленных на их основе ВТСП [39–41]. В работе [39] была выявлена корреляция между температурой сверхпроводящего перехода T_c и величиной лапласиана зарядовой плотности в критической точке типа bond с наибольшей величиной заряда. В методе «Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах», впервые предложенном Бадером [42–44], критической точкой типа bond (BCP) называется седловая точка в распределении зарядовой плотности, в которой градиент зарядовой плотности равен нулю, два из трех главных значений матрицы вторых производных зарядовой плотности по координатам (матрицы Гессе) отрицательны, а третье главное значение матрицы Гессе положительно. В [39] было также показано, что как у исходных для получения ВТСП-соединений моноклинного $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и тетрагонального La_2CuO_4 , так и у самих ВТСП знаки лапласианов зарядовой плотности для всех ВСП положительны. Согласно классификации типов химической связи, принятой в [42–44], положительный знак лапласиана зарядовой плотности в ВСП говорит об отсутствии ковалентной связи в соединении. В работах [39–41] так-

же указывалось на возможность флуктуаций зарядовой плотности в исходных материалах и ВТСП-соединениях, поскольку количество ВСП N_{at} , приходящееся на неэквивалентные атомы в формульных единицах, превышало число валентных электронов в атомах, входящих в состав соединений. В настоящей работе на основе результатов расчетов электронной зонной структуры орторомбического La_2CuO_4 найдены критические точки в распределении зарядовой плотности и проведен анализ их параметров.

2. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЙ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты электронной зонной структуры орторомбической модификации La_2CuO_4 проводились для экспериментальных значений параметров решетки $a = 5.3614 \text{ \AA}$, $b = 13.1538 \text{ \AA}$, $c = 5.402 \text{ \AA}$ и координат позиций атомов в элементарной ячейке [9], см. табл. 1.

В табл. 1 приведены координаты одной из позиций данного типа в долях от соответствующего параметра решетки. В работе [9] был выбран вариант элементарной ячейки, в котором по вертикали направлена ось y , а плоскость xz является горизонтальной. При этом в элементарной ячейке находятся 28 атомов (4 формульных единицы La_2CuO_4).

Для расчетов со спиновой поляризацией решетка орторомбической модификации La_2CuO_4 , описываемая симметрией пространственной группы $Cmce$ № 64 [10], была разбита на две подрешетки, каждая из которых описывалась симметрией моноклинной пространственной группы $P2_1/c$ № 14 [10] с углом между осями a и c , равным 90° . При этом атомы Cu, занимавшие в орторомбической элементарной ячейке позиции типа $4a$ (см. табл. 1) с координатами $(0, 0, 0)$, $(0, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, разделились на два типа — Cu(1) и Cu(2). Атомы Cu(1) в первой подрешетке располагаются в позициях типа $2a$ пространственной группы $P2_1/c$ с ко-

Таблица 1. Параметры позиций, занимаемых атомами в элементарной ячейке орторомбической фазы La_2CuO_4 [9]

Атом	Тип позиции	x/a	y/b	z/c
La	$8f$	0	0.3616	0.01
Cu	$4a$	0	0	0
O1	$8e$	0.25	0.007	0.25
O2	$8f$	0	0.183	0.97

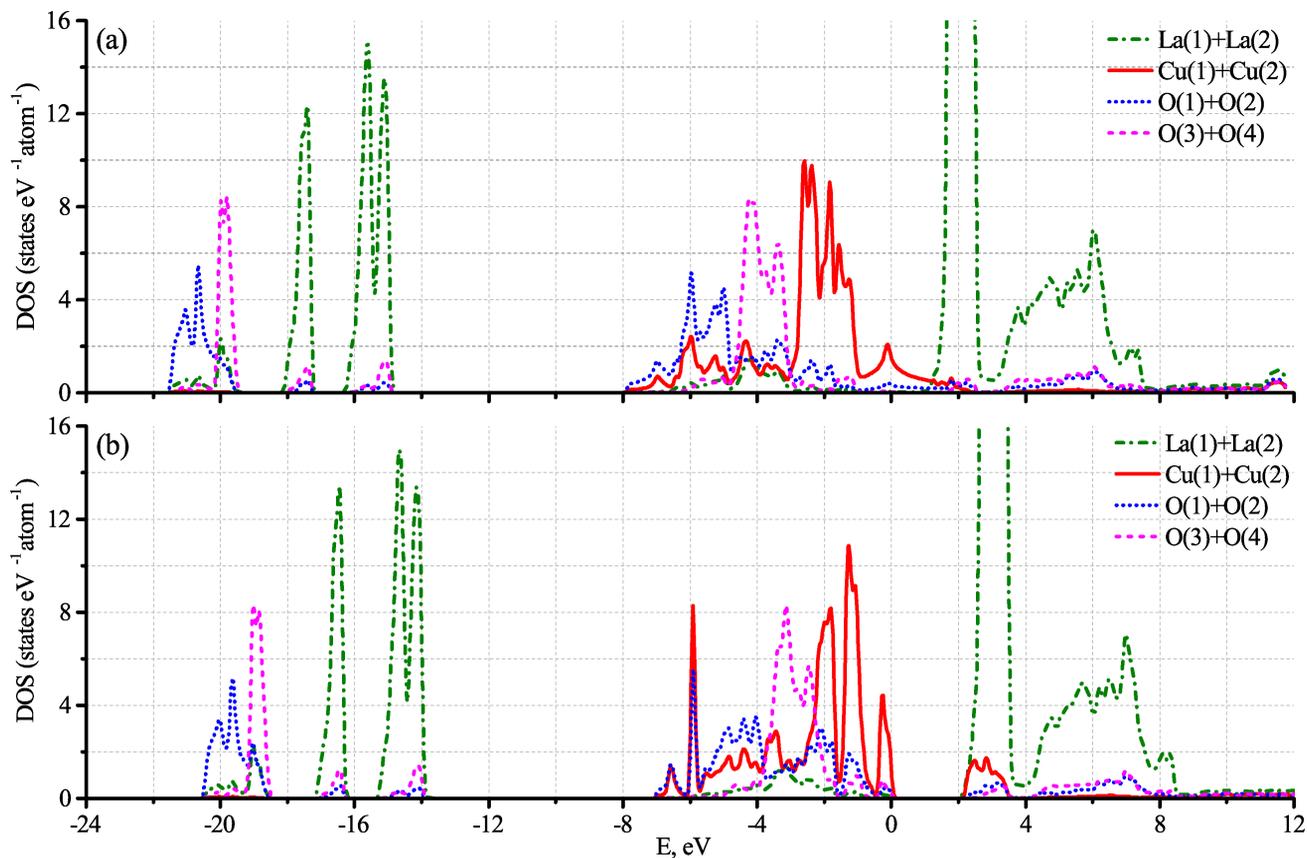


Рис. 1. (В цвете онлайн) Плотности энергетических состояний для атомов, входящих в состав орторомбической фазы La_2CuO_4 , рассчитанные без учета спиновой поляризации (a) и с учетом спиновой поляризации (b)

ординатами $(0, 0, 0)$ и $(0, 1/2, 1/2)$, а атомы $\text{Cu}(2)$ во второй подрешетке — в позициях типа $2d$ с координатами $(1/2, 0, 1/2)$ и $(1/2, 1/2, 0)$. Остальные атомы, входящие в состав La_2CuO_4 и занимающие восьмикратные позиции (см. табл. 1) в орторомбической фазе, стали занимать четырехкратные позиции типа $4e$ пространственной группы $P2_1/c$ [10] в двух подрешетках: $\text{La}(1)$, $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ в первой подрешетке и $\text{La}(2)$, $\text{O}(3)$ и $\text{O}(4)$ во второй подрешетке. Расчеты электронной структуры и магнитных свойств La_2CuO_4 проводились с использованием комплекса программ WIEN2k [33,34], обменного потенциала mBJ [35] и LDA-корреляций [36], а также с обменно-корреляционным функционалом PBE [24].

Магнитный момент атомов $\text{Cu}(1)$ первой подрешетки, в соответствии с экспериментальными данными [14], был параллелен положительному направлению оси c , а у атомов $\text{Cu}(2)$ второй подрешетки магнитный момент был направлен в противоположную сторону. В случае обменного потенциала mBJ и LDA-корреляций минимуму энергии соответствовал магнитный момент на атомах меди $M_{\text{Cu}} = 0.725\mu_B$, а для функционала PBE — $M_{\text{Cu}} = 0.278\mu_B$.

Большое количество атомов в элементарной ячейке орторомбического La_2CuO_4 делает слишком сложной для восприятия картину валентных зон и зон электронов проводимости. Для наглядности результаты расчетов электронной структуры с использованием обменного потенциала mBJ и LDA-корреляций представлены на рис. 1 в виде вклада в плотность энергетических состояний (DOS) для каждого типа атомов, входящих в состав соединения. На рис. 1a показаны результаты расчетов, выполненные без учета спиновой поляризации, а на рис. 1b — результаты расчетов с учетом спиновой поляризации.

Перечислим основные особенности DOS La_2CuO_4 на рис. 1. Прежде всего следует отметить, что обменный потенциал mBJ дает энергетическую щель $E_g \approx 2$ эВ только при учете спиновой поляризации. Полученная теоретическая величина E_g находится в согласии с экспериментальными спектроскопическими данными [45–48]. На рис. 1a уровень Ферми пересекает зоны d -электронов меди и p -электронов кислорода $\text{O}(1)$ так же, как в работах [11, 12]. Расчеты с функционалом PBE

не выявили отличной от нуля E_g как без учета спиновой поляризации, так и с ее учетом.

На рис. 1*b* ширина верхней валентной полосы равна примерно 7 эВ, а состав электронных состояний этой полосы в АФМ La_2CuO_4 (d -электроны двух сортов меди Cu(1) и Cu(2), p -электроны всех сортов кислорода O(1), O(2) и O(3), O(4)) хорошо согласуется с результатами рентгеновской (XPS) и ультрафиолетовой (UPS) фотоэлектронных спектроскопий орторомбической фазы La_2CuO_4 [49–51]. Энергии (14–17 эВ) валентных $5p$ -состояний La(1) и La(2), а также валентных $2s$ -электронов всех сортов кислорода (19–20 эВ) находят подтверждение в XPS- и UPS-спектрах сверхпроводящих образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [52–54]. К валентным состояниям следует отнести и $5s$ -электроны La с энергией около 30 эВ, DOS которых не показана на рис. 1. Несмотря на большую энергию связи, эти электроны дают вклад в распределение зарядовой плотности в La_2CuO_4 , а также участвуют в межзонных переходах, проявляющихся в оптических свойствах [47].

Незаполненные состояния электронов в зоне проводимости АФМ La_2CuO_4 на рис. 1*b* представлены электронами лантана $4f$ (2–4 эВ) и $5d$ (4–8.5 эВ), электронами меди $3d$ (2–3.5 эВ) и электронами кислорода $2p$ (2–3.5, 4–8 эВ).

Для проверки адекватности найденной электронной зонной структуры орторомбической фазы La_2CuO_4 нами были проведены расчеты оптических свойств данного соединения, в которых непосредственно участвуют межзонные переходы: функции энергетических потерь электронов $L_{\alpha\alpha}$, действительной части оптической проводимости $\sigma_{\alpha\beta}$ и коэффициента отражения $R_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = x, y, z$). Для расчетов был использован пакет программ ОРТИС [55], включенный в комплекс программ WIEN2k [33, 34], рассматривающий в качестве входных данных рассчитанные волновые функции и энергии валентных электронов и электронов зоны проводимости. Пакет ОРТИС сначала вычисляет мнимую часть тензора диэлектрической проницаемости [56]:

$$\varepsilon_2^{\alpha\beta} = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega^2} \sum_{i,f} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \langle ik | P_\alpha | fk \rangle \langle fk | P_\beta | ik \rangle \times \\ \times f_i^k (1 - f_f^k) \delta(E_f^k - E_i^k - \hbar\omega), \quad (1)$$

где индексы « i » и « f » обозначают начальное (в валентной зоне) и конечное (в зоне проводимости) состояния, $|ik\rangle$ — собственная функция с волновым вектором k и индексом зоны i , E_i^k — соответствующее собственное значение, f_i^k — фермиевская функция распределения, P_α — компонента оператора

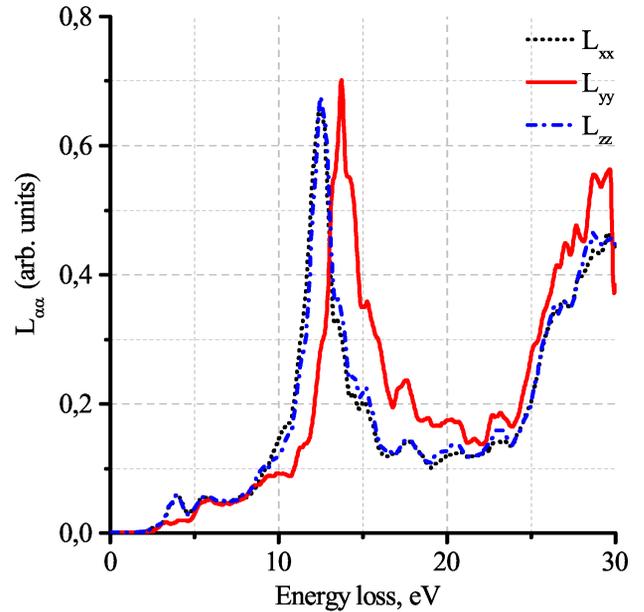


Рис. 2. (В цвете онлайн) Функции энергетических потерь $L_{\alpha\alpha}$ электронов орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4

импульса. Далее с помощью соотношения Крамерса–Кронига находится действительная часть тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1^{\alpha\beta}$, и по известным формулам — остальные оптические функции [55]:

$$L_{\alpha\alpha} = -\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon^{\alpha\alpha}(\omega)} \right), \\ \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}(\varepsilon^{\alpha\beta}), \quad (2) \\ R_{\alpha\alpha} = \frac{(n_{\alpha\alpha} - 1)^2 + k_{\alpha\alpha}^2}{(n_{\alpha\alpha} + 1)^2 + k_{\alpha\alpha}^2},$$

где $n_{\alpha\beta}$ и $k_{\alpha\beta}$ — действительная и мнимая части комплексного показателя преломления $N_{\alpha\beta}$ [55]. Результаты вычисления функции энергетических потерь электронов орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 представлены на рис. 2.

Рассчитанные графики $L_{\alpha\alpha}$ на рис. 2 качественно и количественно воспроизводят экспериментальные данные, полученные в работе [47] с помощью спектроскопии высокого разрешения энергетических потерь электронов для стехиометрического образца орторомбического La_2CuO_4 . Первый размытый максимум в области малых энергий был интерпретирован [47] как межзонные переходы между заселенными кислородными $2p$ -зонами и свободными $3d$ -зонами меди. Интенсивный максимум в области энергий 12–13 эВ приписывался [47] межзонным переходам $O2p \rightarrow \text{La}5d/4f$, а второй интенсивный максимум на 29.4 эВ трактовался как объемный плазмон, обусловленный осцилляциями всех валент-

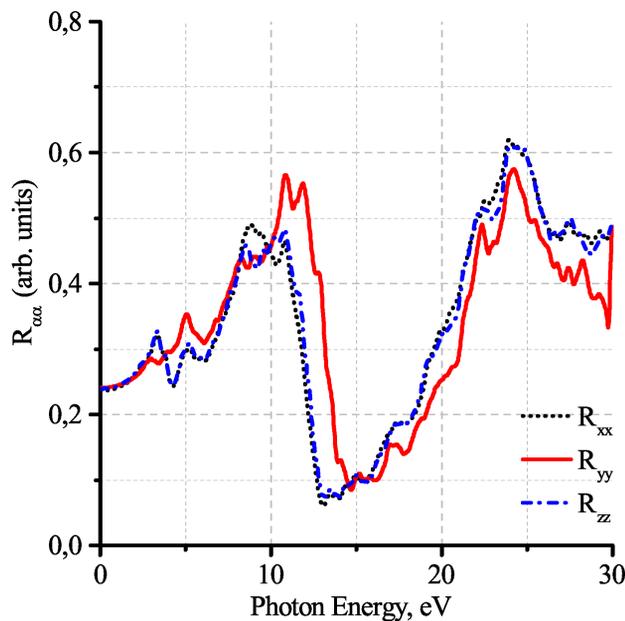


Рис. 3. (В цвете онлайн) Коэффициенты отражения $R_{\alpha\alpha}$ орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4

ных электронов. Как следует из рис. 2, в области энергий между 5 и 11 эВ на графиках $L_{\alpha\alpha}$ имеется еще несколько размытых особенностей, в которые дают вклад переходы $\text{Cu } 3d \rightarrow \text{La } 4f$. Большое количество особенностей на кривых $L_{\alpha\alpha}$ на рис. 2 в области энергий от 15 до 30 эВ, включая второй интенсивный максимум, может быть объяснено межзонными переходами $\text{La } 5p \rightarrow \text{La } 5d$, $\text{O } 2s \rightarrow \text{O } 2p$, $\text{La } 5s \rightarrow \text{O } 2p$ и $\text{O } 2s \rightarrow \text{Cu } 4p$.

Наличие межзонных переходов в La_2CuO_4 с энергиями от 15 до 30 эВ подтверждается и в измерениях коэффициента отражения, выполненных в работах [57, 58] для различных направлений поляризации падающего излучения. Результаты наших расчетов коэффициента отражения, представленные на рис. 3, находятся в качественном согласии с экспериментальными данными [57, 58].

Хорошо согласуются с экспериментальными данными [57] и результаты расчетов действительной части оптической проводимости La_2CuO_4 , показанные на рис. 4.

Таким образом, можно считать, что полученные нами с помощью комплекса программ WIEN2k [33, 34] и с использованием обменного потенциала mBJ [35] и LDA-корреляций [36] результаты спин-поляризованных расчетов электронной зонной структуры орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 соответствуют экспериментальным данным и могут служить основой для анализа изменений электронной структуры при появлении

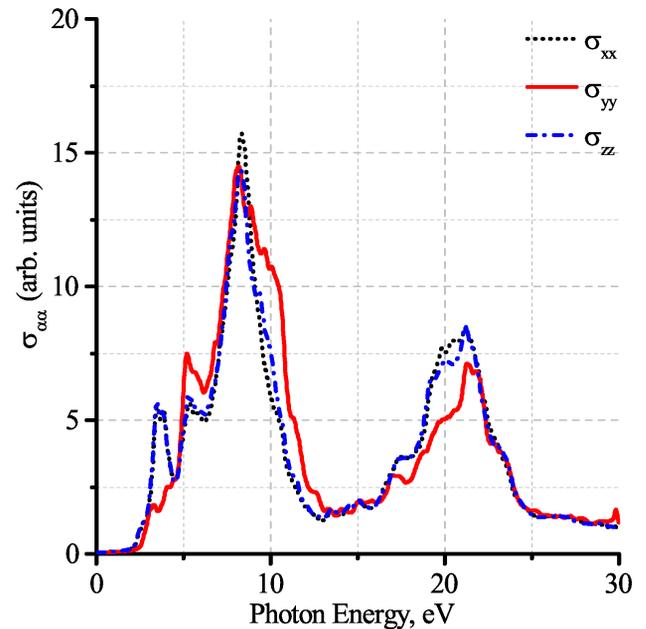


Рис. 4. (В цвете онлайн) Действительная часть оптической проводимости $\sigma_{\alpha\alpha}$ орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4

сверхпроводимости в образцах, допированных атомами бария и стронция, а также при создании избыточной концентрации атомов кислорода.

Для нахождения критических точек в распределении зарядовой плотности $\rho(\mathbf{r})$ орторомбической фазы La_2CuO_4 использовалась программа CRITIC2 [59], разработанная для топологического анализа скалярных полей в периодических решетках на основе метода «Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах» [42–44]. Классификация критических точек в распределении зарядовой плотности и их использование для анализа природы химической связи в кристаллах были подробно описаны в наших работах [39, 40, 60, 61]. Вследствие этого, кратко перечислим параметры ВСП, которые будут использоваться в последующем изложении для классификации типов химической связи в La_2CuO_4 : собственные значения λ_i матрицы Гессе — главные значения кривизны матрицы Гессе; лапласиан зарядовой плотности $\nabla^2 \rho_b$; величина зарядовой плотности ρ_b , а также безразмерный параметр — пологость (flatness) f — отношение минимальной зарядовой плотности в критической точке типа saddle (ρ_c^{min}) к максимальной зарядовой плотности в ВСП (ρ_b^{max}), которая характеризует однородность распределения зарядовой плотности в кристалле.

Программа CRITIC2 при анализе особенностей в распределении зарядовой плотности в орторомбической АФМ- и парамагнитной фазах La_2CuO_4 нашла

Таблица 2. Параметры ВСР в распределении зарядовой плотности в орторомбической фазе La_2CuO_4 для двух типов обменно-корреляционного функционала

Тип функционала	Связь между атомами	$N_{ВСР}$	Тип позиции	$d, \text{Å}$	$ \lambda_{1,2} /\lambda_3$	$\nabla^2 \rho_b, e/\text{Å}^5$	$\rho_b, e/\text{Å}^3$	$f, \%$	N_{at}
mBJ + LDA	Cu–O1	4	16g	1.905	0.17	11.13	0.64	2.9	$N_{\text{Cu}} = 6$ $N_{\text{La}} = 9$ $N_{\text{O1}} = 6$ $N_{\text{O2}} = 6$
	La–O2	1	8f	2.360	0.24	4.85	0.50		
	La–O2	1	8f	2.553	0.21	3.58	0.32		
	La–O1	2	16g	2.599	0.20	3.34	0.28		
	La–O1	2	16g	2.671	0.19	2.99	0.24		
	Cu–O2	2	8f	2.413	0.15	3.17	0.21		
	La–O2	2	16g	2.746	0.119	2.53	0.21		
	La–O2	1	8f	2.976	0.16	1.59	0.12		
PBE	Cu–O1	4	16g	1.905	0.21	9.36	0.69	4.3	$N_{\text{Cu}} = 6$ $N_{\text{La}} = 9$ $N_{\text{O1}} = 6$ $N_{\text{O2}} = 6$
	La–O2	1	8f	2.360	0.23	4.58	0.48		
	La–O2	1	8f	2.553	0.21	3.27	0.32		
	La–O1	2	16g	2.599	0.20	3.06	0.28		
	La–O1	2	16g	2.671	0.17	2.80	0.24		
	Cu–O2	2	8f	2.413	0.19	2.74	0.24		
	La–O2	2	16g	2.746	0.19	2.31	0.21		
	La–O2	1	8f	2.976	0.16	1.47	0.13		

соответственно 32 и 8 ВСР. При этом разбиение кристаллической структуры La_2CuO_4 на две подрешетки, необходимое для выявления АФМ-упорядочения магнитных моментов атомов Cu, не дало значимых различий в параметрах критических точек, связывающих атомы в разных подрешетках. Поэтому в табл. 2 приведен список восьми ВСР как для парамагнитной фазы La_2CuO_4 , но их параметры найдены программой CRITIC2 на основе анализа результатов расчетов электронной структуры, проведенных с учетом спиновой поляризации. В частности, в табл. 2 указаны тип использованного для расчетов электронной структуры обменно-корреляционного функционала, атомы, между которыми найдена связывающая их ВСР, число каждого из типов ВСР для неэквивалентных атомов в элементарной ячейке ($N_{ВСР}$), тип позиции высокой симметрии (Wyckoff symbol [10]), которую занимает данная ВСР в кристаллической структуре La_2CuO_4 , расстояние d между атомами, бадеровские параметры [42–44] данной ВСР (отношение собственных значений матрицы Гессе $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3$, лапласиан $\nabla^2 \rho_b$ и зарядовая плотность ρ_b), пологость f и полное число ВСР N_{at} , приходящихся на один атом данного типа в элементарной ячейке La_2CuO_4 .

Программа CRITIC2 при анализе особенностей в распределении зарядовой плотности в La_2CuO_4 , рассчитанной без учета спиновой поляризации, по сравнению с данными в табл. 2 выявила различия в

бадеровских параметрах только первой ВСР, расположенной между атомами Cu и O1. При использовании обменного потенциала mBJ и LDA-корреляций для этой ВСР были получены следующие бадеровские параметры: $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3 = 0.19$, $\nabla^2 \rho_b = 10.39 e/\text{Å}^5$, $\rho_b = 0.66 e/\text{Å}^3$. Для остальных ВСР бадеровские параметры, найденные без учета спиновой поляризации, отличались от приведенных в табл. 2 в третьем знаке после запятой.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Параметры ВСР для орторомбического La_2CuO_4 , приведенные в табл. 2, не соответствуют ни одному из типов химической связи, классифицированных в методе «Квантовая теория атомов в молекулах и кристаллах» [42–44]. Так, ковалентная связь характеризуется отрицательным значением лапласиана зарядовой плотности, $\nabla^2 \rho_b < 0$, двумя отрицательными собственными значениями $\lambda_{1,2}$ матрицы Гессе, по абсолютной величине значительно превосходящими третье собственное значение, $|\lambda_{1,2}| \gg \lambda_3$, и большой величиной зарядовой плотности ρ_b . Для ионной связи $\nabla^2 \rho_b > 0$, $|\lambda_{1,2}| \ll \lambda_3$, величина ρ_b мала и зарядовая плотность сконцентрирована главным образом на атомах. В качестве примера ковалентной

связи можно привести исследованную в наших работах связь между атомами винтовых цепочек в тригональных Se и Te [60], а также связь между атомами в шестизвенных и восьмизвенных кольцах молекулярных кристаллов Se и S [61]. В работе [60] отмечено, что в тригональном Se с параметрами $\nabla^2 \rho_b = -1.72 e/\text{Å}^5$, $\rho_b = 0.69 e/\text{Å}^3$ и $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3 = 0.82$ степень ковалентности связи между атомами винтовых цепочек выше, чем в тригональном Te ($\nabla^2 \rho_b = -0.32 e/\text{Å}^5$, $\rho_b = 0.44 e/\text{Å}^3$, $|\lambda_{1,2}|/\lambda_3 = 0.58$). Данный вывод коррелирует с классификацией Te в химии в качестве металлоида. Параметры ВСП, ковалентным образом связывающих соседние атомы в шестизвенных и восьмизвенных кольцах в молекулярных кристаллах Se и S [61], также находятся в качественном соответствии с экспериментальными термодинамическими свойствами Se и S [62].

Из табл. 2 следует, что для всех ВСП орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 , так же как у исследованной нами ранее [39] тетрагональной фазы La_2CuO_4 , лапласианы зарядовой плотности $\nabla^2 \rho_b$ имеют положительный знак. Но при этом зарядовая плотность для связи Cu–O1 не мала, $\rho_b = 0.64 e/\text{Å}^3$, что не позволяет классифицировать данную связь ни как ковалентную, ни как ионную. Эта особенность электронной структуры, по-видимому, отличает как исходные для получения ВТСП вещества La_2CuO_4 и $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, так и сами ВТСП-соединения [39]. Положительный знак лапласианов зарядовой плотности, $\nabla^2 \rho_b > 0$, свидетельствующий о выталкивании заряда из области ВСП [42–44], а также числа $N_{\text{Cu}} = 6$ и $N_{\text{La}} = 9$, заметно превышающие валентности атомов Cu и La, позволяют сделать предположение о наличии в La_2CuO_4 специфического механизма химической связи, который можно условно назвать флуктуационным [39]. Данный механизм при допировании исходных полупроводниковых образцов, по-видимому, способствует возникновению в их электронной подсистеме неустойчивостей, таких как псевдощель [63], нематическая неустойчивость [64], волны зарядовой плотности (CDW) [65, 66]. Особый интерес вызывают обнаруженные в недавних экспериментах по резонансному неупругому рассеянию рентгеновского излучения (RIXS) на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ короткодействующие динамические флуктуации зарядовой плотности [67, 68]. Данные флуктуации имеют характерную энергию в несколько миллиэлектронвольт, возникают при температурах, более высоких по сравнению с температурой T^* , при которой появляется псевдощель, наблюдаются в ши-

рокой области концентраций дырок p в электронной подсистеме на фазовой диаграмме T – p . В работах [67, 68] отмечалось, что наличие короткодействующих динамических флуктуаций зарядовой плотности практически у всех семейств купратных ВТСП было установлено лишь в последние годы благодаря улучшению разрешающей способности RIXS-спектроскопии. Вполне возможно, что на отсутствие у La_2CuO_4 короткодействующих динамических флуктуаций зарядовой плотности в RIXS-экспериментах с энергией, меньшей 300 мэВ [69], повлияло наличие структурного фазового перехода при температуре 523 К [9]. Интересно отметить, что в работе [70] сообщалось о наличии в области температур около 450 К экзотермических максимумов на кривых, полученных с помощью дифференциального термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с характерной энергией около 10 мэВ, не сопровождавшихся структурными фазовыми переходами и интерпретированных как свидетельство флуктуаций зарядовой плотности в исходном для получения ВТСП оксиде висмута.

В большинстве статей, посвященных изучению La_2CuO_4 и ВТСП, полученных на их основе, данные соединения классифицируются как квазидвумерные, состоящие из слоев Cu–O1 и La–O2. Анализ расположения ВСП в элементарной ячейке La_2CuO_4 [9] показал, что из восьми ВСП, перечисленных в табл. 2, первая ВСП с наибольшей величиной зарядовой плотности ρ_b осуществляет связь между атомами в слоях Cu–O1, седьмая и восьмая ВСП с наименьшими значениями ρ_b связывают атомы в слоях La–O2, в то время как остальные пять ВСП связывают слои атомов Cu–O1 и La–O2. Подтверждением иерархии «силы» ВСП в элементарной ячейке орторомбического La_2CuO_4 может служить экспериментальное обнаружение пространственного расположения избыточных атомов O в соединении $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ в позициях $(1/4, 1/4, 1/4)$ [71] в слоях La–O2 с наименьшими значениями бадеровских параметров ВСП.

Второе часто встречающееся утверждение относительно свойств купратных ВТСП состоит в том, что эти вещества являются системами с сильными электронными корреляциями. Как отмечалось во Введении, сильные взаимодействия типа кулоновского U в модели Хаббарда привлекались вследствие невозможности получить для La_2CuO_4 основное АФМ-состояние с полупроводниковой щелью E_g в рамках метода функционала плотности с обменно-корреляционным LSDA-функционалом. Между тем

в нашей работе, так же как в работах [25, 29–31], АФМ-состояние La_2CuO_4 в методе функционала плотности было получено без привлечения дополнительных параметров, описывающих сильные корреляции в электронной подсистеме. Причем в нашей статье, в отличие от работ [25, 29–31], в которых основное внимание было уделено валентным d -электронам меди и p -электронам кислорода, найдены вклады валентных электронов всех атомов, включая La, в плотность электронных состояний орторомбической АФМ-фазы La_2CuO_4 в области энергии от -30 до $+15$ эВ.

4. ВЫВОДЫ

Теоретически исследована электронная зонная структура соединения La_2CuO_4 с орторомбической кристаллической решеткой. Показано, что комплекс компьютерных программ WIEN2k, основанный на методе функционала электронной плотности «Присоединенные плоские волны плюс локальные орбитали», в случае использования обменного mBJ-потенциала и электронных корреляций в LDA-приближении дает возможность получить основное АФМ-состояние и полупроводниковую щель величиной 2 эВ без привлечения гипотезы о сильных электронных корреляциях в электронной подсистеме. Рассчитанная плотность энергетических состояний валентных электронов La_2CuO_4 находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами XPS- и UPS-спектроскопии. Корректность результатов расчетов состояний электронов зоны проводимости проверена путем сравнения экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов оптических свойств La_2CuO_4 , чувствительных к межзонным переходам, таких как функция энергетических потерь электронов, действительная часть оптической проводимости и коэффициент отражения. Анализ особенностей пространственного распределения зарядовой плотности в орторомбическом La_2CuO_4 позволил найти восемь седловых критических точек типа bond, параметры которых показали отсутствие ковалентной связи в La_2CuO_4 , а также дали возможность высказать гипотезу о существовании в данном соединении и родственных ему ВТСП механизма химической связи, который при допировании La_2CuO_4 атомами Sr и Ba, по-видимому, способствует появлению флуктуаций зарядовой плотности.

Благодарности. Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» [72].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
2. X. Zhou, W.-S. Lee, M. Imada et al., *Nat. Rev. Phys.* **3**, 462 (2021).
3. J. G. Bednorz, M. Takashige, and K. A. Müller, *Europhys. Lett.* **3**, 379 (1987).
4. J. G. Bednorz, M. Takashige, and K. A. Müller, *Mater. Res. Bull.* **22**, 819 (1987).
5. J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon et al., *Science* **235**, 1373 (1987).
6. R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Battlog et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987).
7. F. C. Chou and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **54**, 572 (1996).
8. S. A. Kivelson, G. Aeppli, and V. J. Emery, *PNAS* **98**, 11903 (2001).
9. R. Hord, G. Cordier, K. Hofmann et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637**, 1114 (2011).
10. *Int. Tables for Crystallography, Vol. A. Space-group symmetry, 5th ed.*, ed. by Th. Hahn, Springer (2005).
11. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1028 (1987).
12. J. Yu, A. F. Freeman, and J.-H. Xu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1035 (1987).
13. W. E. Pickett, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
14. D. Vaknin, S. K. Sinha, D. E. Moncton et al., *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802 (1987).
15. K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh et al., *Sol. St. Comm.* **64**, 753 (1987).
16. J. P. Perdew and K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* **577**, 1 (2001).
17. V. J. Emery, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2794 (1987).
18. F. C. Zhang and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **37**, 3759 (1988).
19. V. J. Emery and G. Reiter, *Phys. Rev. B* **38**, 4547 (1988).
20. И. А. Макаров, С. Г. Овчинников, *ЖЭТФ* **148**, 526 (2015).
21. V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
22. M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
23. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao et al., *J. Chem. Phys.* **123**, 062201 (2005).
24. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

25. J. W. Furness, Y. Zhang, C. Lane et al., *Comm. Phys.* **1**, 11 (2018).
26. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
27. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
28. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
29. J. K. Perry, J. Tahir-Kheli, and W. A. Goddard III, *Phys. Rev. B* **63**, 144510 (2001).
30. P. Rivero, I. de P. R. Moreira, and F. Illeas, *Phys. Rev. B* **81**, 205123 (2010).
31. C. Lane, J. W. Furness, I. G. Buda et al., *Phys. Rev. B* **98**, 125140 (2018).
32. J. Sun, A. Ruzsinszky, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 036402 (2015).
33. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* Vienna Univ. of Technology, Austria (2021). ISBN 3-9501031-1-2.
34. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran et al., *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
35. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
36. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
37. H. Dixit, R. Saniz, S. Cottenier et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 205503 (2012).
38. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 205102 (2010).
39. V. G. Orlov and G. S. Sergeev, *Physica B* **536**, 839 (2018).
40. V. G. Orlov and G. S. Sergeev, *JMMM* **475**, 627 (2019).
41. Э. А. Кравченко, В. Г. Орлов, Г. С. Сергеев, *ЖЭТФ* **158**, 876 (2020).
42. R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, International Series of Monographs on Chemistry 22, Oxford Sci. Publ., Oxford (1990).
43. C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **220**, 399 (2005).
44. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules. From Solid State to DNA and Drug Design*, ed. by C. F. Matta and R. J. Boyd WILEY-VCH, Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim (2007).
45. J. M. Ginger, M. G. Roe, Y. Song et al., *Phys. Rev. B* **37**, 7506 (1988).
46. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
47. M. Terauchi and M. Tanaka, *Micron* **30**, 371 (1999).
48. M. Hidaka, N. Tokiwa, M. Oda et al., *Phase Trans.* **76**, 905 (2003).
49. P. Steiner, J. Albers, V. Kinsinger et al., *Z. Phys. B* **66**, 275 (1987).
50. T. Takahashi, F. Maeda, H. Katayama-Yoshida et al., *Phys. Rev. B* **37**, 9788 (1988).
51. N. Nucker, J. Fink, B. Renker et al., *Z. Phys. B* **67**, 9 (1987).
52. B. Reihl, T. Riesterer, J. G. Bednorz et al., *Phys. Rev. B* **35**, 8804 (1987).
53. A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida et al., *Phys. Rev. B* **35**, 8814 (1987).
54. Z.-X. Shen, J. W. Allen, J. J. Yeh et al., *Phys. Rev. B* **36**, 8414 (1987).
55. C. Ambrosch-Draxl and J. O. Sofo, *Comp. Phys. Comm.* **175**, 1 (2006).
56. R. Abt, C. Ambrosch-Draxl, and P. Knoll, *Physica B* **194–196**, 1451 (1994).
57. S. Tajima, H. Ishii, T. Nakahashi et al., *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 475 (1989).
58. S. Uchida, T. Ido, H. Takagi et al., *Phys. Rev. B* **43**, 7942 (1991).
59. A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, and V. Luana, *Comp. Phys. Comm.* **185**, 1007 (2014).
60. V. G. Orlov and G. S. Sergeev, *AIP Adv.* **12**, 055110 (2022).
61. В. Г. Орлов, Г. С. Сергеев, *ФТТ* **64**, 1900 (2022).
62. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker et al., *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**, Suppl. 2 (1982).
63. T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61 (1999).
64. M. J. Lawler, K. Fujita, J. Lee et al., *Nature* **466**, 347 (2010).
65. R. Comin and A. Damascelli, *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **7**, 369 (2016).
66. H. Miao, G. Fabbris, R. J. Koch et al., *npj Quantum Materials* **6**, 31 (2021).
67. R. Arpaia, S. Caprara, R. Fumagalli et al., *Science* **365**, 906 (2019).
68. R. Arpaia and G. Chirighelli, *J. Phys. Soc. Jpn* **90**, 111005 (2021).
69. H. C. Robarts, M. Garcia-Fernandez, J. Li et al., *Phys. Rev. B* **103**, 224427 (2021).
70. V. G. Orlov, A. A. Bush, S. A. Ivanov et al., *J. Low Temp. Phys.* **105**, 1541 (1996).
71. B. O. Wells, R. J. Birgenaeu, F. C. Chou et al., *Z. Phys. B* **100**, 535 (1996).
72. <http://ckp.nrcki.ru/>