

# ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОНОСЛОЯ $\text{CuO}$ В ПАРАМАГНИТНОЙ ФАЗЕ С УЧЕТОМ КУЛОНОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

*И. А. Макаров*<sup>a\*</sup>, *А. А. Слободчиков*<sup>b</sup>, *И. А. Некрасов*<sup>b,c</sup>, *Ю. С. Орлов*<sup>a</sup>,  
*Л. В. Бегунович*<sup>d</sup>, *М. М. Коршунов*<sup>a</sup>, *С. Г. Овчинников*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики им. Л. В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

<sup>b</sup> *Институт электрофизики  
Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, Россия*

<sup>c</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>d</sup> *Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 10 декабря 2024 г.,  
после переработки 4 февраля 2025 г.  
Принята к публикации 4 февраля 2025 г.

Исследуется электронная структура монослоя  $\text{CuO}$  с учетом внутриатомного и межатомного кулоновского взаимодействия на атомах меди и кислорода. Учет локальных кулоновских взаимодействий и эффектов ковалентности выполняется точно при построении квазичастичных возбуждений с помощью обобщенного метода сильной связи ГТВ. Электронная система описывается в дырочном представлении в рамках восьмизонной  $p-d$ -модели, включающей дальние перескоки до четырех ближайших соседей, с параметрами, полученными из расчетов методами теории функционала плотности. В рамках записанной на ее основе многозонной модели Хаббарда вычислены зависимости зонной структуры квазичастичных возбуждений, поверхностей Ферми, карт постоянной энергии на потолке валентной зоны, величин диэлектрической щели и вкладов различных орбиталей в состояния на потолке валентной зоны в режиме сильных внутриатомных кулоновских взаимодействий на меди для различных значений внутриатомного взаимодействия на кислороде  $U_p$  и межатомного медь-кислородного взаимодействия  $V_{pd}$ . Показано, что в зависимости от величины параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$  электронное состояние меняется от диэлектрического с  $d$ -состояниями на потолке валентной зоны к металлическому, в котором в низкоэнергетические возбуждения основной вклад дают кислородные орбитали.

DOI: 10.31857/S0044451025050074

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Среди соединений меди наибольшее внимание привлекает класс ВТСП-купратов из-за наличия таких свойств, как высокотемпературная сверхпроводимость, псевдощелевое состояние, спиновое и зарядовое упорядочение. Результаты

огромного количества экспериментальных и теоретических исследований ВТСП-купратов, в том числе их пленок толщиной в одну элементарную ячейку [1–6] и монослоев  $\text{CuO}_2$  [7, 8], позволяют с уверенностью утверждать, что ключевую роль в формировании необычных свойств играет их общий структурный элемент — плоскость  $\text{CuO}_2$  [9,10]. Открытие сверхпроводимости в никелатах  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_2$  и сверхрешетке  $\text{LaNiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [11–15], признаки сверхпроводящей щели в  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$  [16, 17] подтверждают

\* E-mail: maki@iph.krasn.ru

обусловленность необычной сверхпроводимости определенным типом электронной и кристаллической структуры, характерной для ВТСП-купратов и этих соединений. В квадратной решетке слоя  $\text{CuO}_2$  ближайшие атомы меди с четырьмя заполненными  $3d$ -орбиталями и одной полузаполненной  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью разделены атомами кислорода с полностью заполненными  $2p$ -орбиталями в недопированных купратах. При размещении допированных дырок на кислородных орбиталях разрушается дальний магнитный порядок и становится возможным возникновение сверхпроводящего состояния, как предполагается, благодаря суперобменному взаимодействию и спиновым флуктуациям. В недавних работах [18–20] на слоях графена, в его порах и в свободном состоянии была синтезирована новая форма медно-кислородных плоскостей в виде монослоя  $\text{CuO}$ . Монослой  $\text{CuO}$  и плоскость  $\text{CuO}_2$  в ВТСП-купратах обладают как сходствами, так и существенными различиями. Монослой  $\text{CuO}$  представляет собой двумерную, толщиной в один атом, медно-кислородную плоскость с квадратной решеткой. В элементарной ячейке недопированного  $\text{CuO}$  имеется одна дырка, атомы меди имеют конфигурацию  $3d^9$ , а атомы кислорода  $2p^6$ , т. е. так же, как в ВТСП-купратах. В отличие от  $\text{CuO}_2$ -слоя, в монослое  $\text{CuO}$  атомами кислорода разделены не ближайшие, а следующие за ближайшими соседями атомы меди в направлении  $[110]$ . Это может существенным образом отразиться на дисперсии, магнитных корреляциях и степени локализации/делокализации носителей заряда на валентной оболочке атома меди. В отличие от купратов монослой  $\text{CuO}$  изучены пока очень слабо, поэтому непонятно, что из себя представляет электронная и магнитная системы этих соединений, возможна ли в них двумерная сверхпроводимость, обладают ли они другими уникальными свойствами ВТСП-купратов. Исследование электронной структуры монослоев  $\text{CuO}$  и ее сопоставление с характеристиками ВТСП-купратов должно пролить свет на природу низкоэнергетических возбуждений в этих системах и на их связь со сверхпроводящим состоянием.

Изначально для  $\text{CuO}$  была предсказана кубическая структура, аналогичная структуре  $\text{NaCl}$ , и состояние коррелированного антиферромагнитного диэлектрика с высокими температурами Нееля (700–800 К), подобно другим монооксидам переходных  $3d$ -металлов ( $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ) [21–24]. Оказалось, что  $\text{CuO}$  имеет низкосимметричную моноклинную структуру [25], а температура Нееля со-

ставляет всего около 200 К. В работе [26] с помощью эпитаксиального роста на подложке  $\text{SrTiO}_3$  удалось получить вытянутую вдоль оси  $z$  тетрагональную структуру  $\text{CuO}$  ( $T\text{-CuO}$ ). В работах [26, 27] было показано, что тетрагональная структура  $\text{CuO}$  становится стабильной в виде тонких пленок толщиной несколько элементарных ячеек.  $T\text{-CuO}$  состоит из  $\text{CuO}$ -плоскостей, соседние вдоль оси  $z$  плоскости сдвинуты на половину элементарной ячейки в направлении оси  $x$  или  $y$ , причем каждый атом меди с ближайшими атомами кислорода образуют  $\text{CuO}_6$ -октаэдры [27]. Поскольку абсолютным минимумом энергии обладает структура с вытянутым  $\text{CuO}_6$ -октаэдром [28, 29], единственная дырка на атомах меди будет находиться на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, что подтверждается XAS-экспериментами [27]. Расчеты *ab initio* в рамках метода функционала локальной плотности [30] показывают, что тетрагональный AF-II  $\text{CuO}$  с вытянутым октаэдром должен быть диэлектриком со щелью 1.1 эВ [28], а расчеты с помощью гибридной теории функционала плотности, основанной на методе Хайда–Скузерия–Эрнзерхофа [29] предсказывают щель 2.7 эВ. Диэлектрическое состояние также было получено в приближении LDA+U с величиной кулоновского отталкивания, превышающей 6.52 эВ [31]. В работе [32] для слоя  $T\text{-CuO}$  толщиной 6 элементарных ячеек с помощью ARPES (фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением) исследована зонная структура валентной зоны и карты постоянной энергии на толчке валентной зоны, имитирующие контур Ферми. Нижняя граница величины диэлектрической щели была оценена в 2.35 эВ. Зонная структура напоминает дисперсию в купратах, повернутую на 45 градусов в зоне Бриллюэна, состояние валентной зоны с максимальной энергией находится в направлении  $(0, 0) - (\pi, 0)$  (здесь и далее значения волновых векторов будут указаны в единицах  $1/a$ , где  $a$  — постоянная решетки) [32]. Из топологии карт постоянной энергии можно сделать вывод о том, что слои  $\text{CuO}$  формируются в виде двух подрешеток атомов меди, одна из которых находится выше, а другая — ниже плоскости атомов кислорода, а соседние атомы меди принадлежат разным подрешеткам.

Для монослоя  $\text{CuO}$  с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) в приближении LDA было получено металлическое состояние с зоной  $d_{x^2-y^2}$ -,  $p_x$ -,  $p_y$ -орбиталей на уровне Ферми и зоной  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ - и  $p_z$ -орбиталей, находящейся очень близко к нему в точке  $(\pi, 0)$  [33]. Поскольку в монослоях  $\text{CuO}$ , так же как и в купратах, могут играть важную роль сильные элект-

тронные корреляции (СЭК), необходимо учесть их в расчетах. В рамках DFT+U-подхода были получены два различающихся варианта зонной структуры [18, 19]. В работе [18] величина разницы параметров  $U - J$  была оценена в 8.5 эВ на основании корректного воспроизведения величины диэлектрической щели в объемном моноклинном CuO. В приближении LSDA+U [34] было получено диэлектрическое состояние монослоя CuO, а также выяснено, что непрямая диэлектрическая щель имеет величину 2.7 эВ, максимум валентной зоны находится в точке  $(\pi, 0)$ , основной вклад в состояния на дне зоны проводимости дают орбитали меди, а в состоянии на потолке валентной зоны – орбитали кислорода [18]. В DFT+U-расчетах [19] с  $U = 6.52$  эВ была получена зонная структура с непрямой диэлектрической щелью размером 3.37 эВ и потолком валентной зоны в направлении  $(0, 0) - (\pi, 0)$ .

Для систем с СЭК одночастичный подход дает неверные результаты. Для корректного учета СЭК и многочастичных эффектов был развит метод GTB (generalized tight binding) [35–38], являющийся кластерной формой теории возмущений на языке операторов Хаббарда. В данной работе выполняется обобщение метода GTB для описания электронной структуры монослоя CuO с точным учетом сильных локальных взаимодействий, таких как кулоновское взаимодействие и медь-кислородная гибридизация, при построении локальных многочастичных состояний, квазичастичные возбуждения между которыми будут формировать электронную структуру. Электронная система монослоя CuO описывается в рамках восьмизонной  $p-d$ -модели, включающей кулоновские внутриатомное внутриорбитальное  $U_d$ , межорбитальное  $V_d$ , хундовское  $J_d$  взаимодействия на атомах меди, внутриатомные взаимодействия на атомах кислорода  $U_p$  и межатомные взаимодействия между атомами меди и кислорода  $V_{pd}$ . Значения параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$  будут обсуждаться ниже в разд. 2. Электронная структура квазичастичных возбуждений рассчитывается в рамках многозонной модели Хаббарда с помощью уравнений движения для функций Грина в приближении Хаббард I.

Работа состоит из пяти разделов. В разд. 2 представлена кристаллическая структура, базисные атомные орбитали и гамильтониан восьмизонной  $p-d$ -модели в электронном представлении. В разд. 3 рассматриваются переход к дырочному представлению для гамильтониана и обобщение метода GTB для описания электронной структуры монослоя CuO. В разд. 4 приведена электронная структура без учета кулоновских взаимодействий. В разд. 5

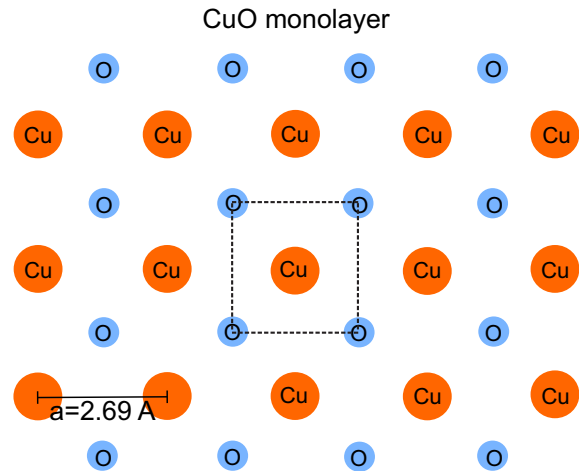


Рис. 1. Кристаллическая структура монослоя CuO. Пунктирные линии обозначают границы элементарной ячейки

описываются результаты, касающиеся электронной структуры в режиме сильного кулоновского внутриатомного взаимодействия на атомах меди и влияния на нее кулоновских параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$ . В Заключении собраны основные результаты работы.

## 2. ГАМИЛЬТониАН ВОСЬМИЗОННОЙ $p-d$ -МОДЕЛИ В ЭЛЕКТРОННОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

Монослой CuO – это двумерная плоскость с квадратной решеткой, состоящая из атомов меди (орбитальное число  $l_{Cu} = 2$ ) и кислорода (орбитальное число  $l_O = 1$ ), с постоянной решетки  $a = b = 2.69 \text{ \AA}$  [19], см. рис. 1. Расстояние между ближайшими атомами меди и кислорода составляет  $R_{Cu-O} = 1.9 \text{ \AA}$ , т. е. очень близко к аналогичной величине в купратах  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  и  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ . В монослое CuO каждый атом меди окружен четырьмя атомами кислорода ( $z_{dp} = 4$ ), а атом кислорода окружен четырьмя атомами меди ( $z_{pd} = 4$ ). Элементарная ячейка представляет собой квадрат с одним атомом меди в центре и четырьмя атомами кислорода в углах (рис. 1). В структуре CuO ионы меди имеют заряд  $2+$  и электронную конфигурацию валентных орбиталей  $3d^9$ , а ионы кислорода имеют заряд  $2-$  и электронную конфигурацию  $2p^6$ . В качестве базиса многозонной  $p-d$ -модели для монослоя CuO выберем восемь электронных атомных орбиталей: пять  $3d$ -орбиталей на атоме меди –  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , и три  $2p$ -кислородные орбитали –  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Они показаны на рис. 2a, b, где приведены знаки фаз волновых функций, по-

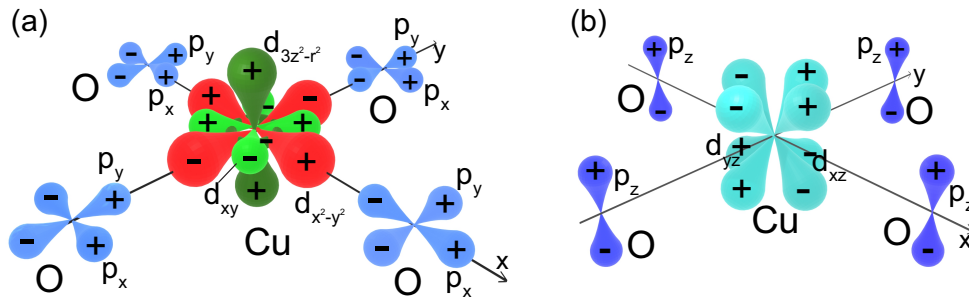


Рис. 2. *a* — Базисные атомные орбитали  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$  меди и  $p_x$ ,  $p_y$  кислорода многозонной  $p$ - $d$ -модели в элементарной ячейке CuO. *b* — Базисные атомные орбитали  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  меди и  $p_z$  кислорода в элементарной ячейке CuO. Для каждой орбитали показаны знаки фаз волновой функции

Таблица 1. Значения одноэлектронных энергий в гамильтониане восьмизонной  $p$ - $d$ -модели, полученные из DFT-расчета [33] (в единицах эВ)

$\varepsilon_{d_{x^2-y^2}}$	$\varepsilon_{d_{3z^2-r^2}}$	$\varepsilon_{d_{xy}}$	$\varepsilon_{d_{xz}}$ ( $\varepsilon_{d_{yz}}$ )	$\varepsilon_{p_x}$ ( $\varepsilon_{p_y}$ )	$\varepsilon_{p_z}$
0.787	0.498	0.024	0.3830	-1.942	-0.168

лученные в рамках теории функционала плотности. Наиболее высокоэнергетической электронной  $d$ -орбиталью меди является  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь (табл. 1, рис. 3), и именно  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь будет наполовину заполненной электронами в стехиометрическом составе монослоя CuO.

В электронном представлении в каждой элементарной ячейке присутствует 15 электронов, заполнение ими атомных орбиталей изображено на рис. 3. Приведенные ниже значения энергий на рис. 3 и в табл. 1, а также модули интегралов перескоков в табл. 2–4 в Приложении 2 получены из расчета в рамках теории функционала плотности [33]. В дырочном представлении на фоне полностью заполнения электронных оболочек электронная конфигурация  $3d^9$  соответствует состоянию с одной дыркой. Из-за перекрытия медных и кислородных орбиталей дырка может занимать другие медные  $d$ -орбитали и кислородные  $p$ -орбитали.

Гамильтониан восьмизонной  $p$ - $d$ -модели имеет вид

$$\begin{aligned}
 H &= \sum_{\mathbf{r}\lambda\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda} - \mu) n_{\mathbf{r}\lambda\sigma} + \\
 &+ \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'\lambda\lambda'} t_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{\lambda\lambda'}) c_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}'\lambda'\sigma} + HU, \quad (1) \\
 HU &= \sum_{\mathbf{r}\lambda} U_\lambda n_{\mathbf{r}\lambda\downarrow} n_{\mathbf{r}\lambda\uparrow} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\lambda \neq \lambda' \sigma \sigma'} V_{\lambda\lambda'} n_{\mathbf{r}\lambda\sigma} n_{\mathbf{r}\lambda'\sigma'} - \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{r}\lambda \neq \lambda' \sigma \sigma'} J_{\lambda\lambda'} c_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}\lambda'\sigma'} c_{\mathbf{r}\lambda'\sigma'}^\dagger c_{\mathbf{r}\lambda\sigma}.
 \end{aligned}$$

Здесь индексы  $\lambda, \lambda'$  пробегает значения всех атомных  $d$ -орбиталей меди и  $p$ -орбиталей кислорода в монослое CuO,  $c_{\mathbf{r}\lambda\sigma}$  — оператор уничтожения электрона с проекцией спина  $\sigma$  на узле  $\mathbf{r}$  с орбитальным индексом  $\lambda$ ,  $c_{\mathbf{r}\lambda\sigma} = d_{\mathbf{r}\lambda\sigma}$  или  $p_{\mathbf{r}\lambda\sigma}$ ,  $n_{\mathbf{r}\lambda\sigma} = c_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^\dagger c_{\mathbf{r}\lambda\sigma}$ . Параметр  $\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda}$  — одноэлектронная энергия для орбитали  $\lambda$ ,  $\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda} = \varepsilon_{d\lambda}$  для  $d$ -орбиталей меди и  $\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda} = \varepsilon_{p\lambda}$  для  $p$ -орбиталей кислорода,  $t_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R}_{\lambda\lambda'})$  — интеграл перескока между орбиталями  $\lambda$  и  $\lambda'$ , вектор  $\mathbf{R}_{\lambda\lambda'} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  соединяет атомы на узлах  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , где расположены эти орбитали. Рассматриваются перескоки Cu–Cu, O–O между пятью ближайшими соседями и Cu–O между четырьмя ближайшими соседями (табл. 2–4 в Приложении 2). Параметр внутриатомного кулоновского взаимодействия  $U_\lambda$  равен  $U_d$  для медных орбиталей и  $U_p$  — для кислородных орбиталей. Параметр  $V_{\lambda\lambda'}$  является внутриатомным межорбитальным кулоновским взаимодействием, если орбитали  $\lambda$  и  $\lambda'$  находятся на одном атоме ( $V_{\lambda\lambda'} = V_d$  для Cu и  $V_p = U_p$  для O), и межатомным взаимодействием  $V_{pd}$ , если одна из орбиталей  $\lambda, \lambda'$  находится на Cu, а другая — на O, причем медь-кислородное взаимодействие  $V_{pd}$  рассматривается только между ближайшими соседями. Обменное взаимодействие  $J_{\lambda\lambda'}$  учитывается только между  $d$ -орбиталями на одном атоме меди ( $J_{\lambda\lambda'} = J_d$ ,  $J_p = 0$ ). Разница в энергиях между межорбитальными кулоновскими взаимодействиями двух электронов, находящихся на разных парах орбиталей одного атома, мала по сравнению с их абсолютной величиной. Например, для кулоновских параметров  $V_{d_{x^2-y^2}d_{3z^2-r^2}}$  и  $V_{d_{x^2-y^2}d_{xy}}$  эта разница составляет 4.8% от величины  $V_{d_{x^2-y^2}d_{xy}}$ . Поэтому при рассмотрении кулоновских взаимодействий  $V_d, U_p, V_{pd}$  и обменного  $J_d$  мы будем использовать приближение, в котором предполагается, что межорбитальное взаимодействие между двумя электронами, находящимися на разных парах орбиталей одних и тех же

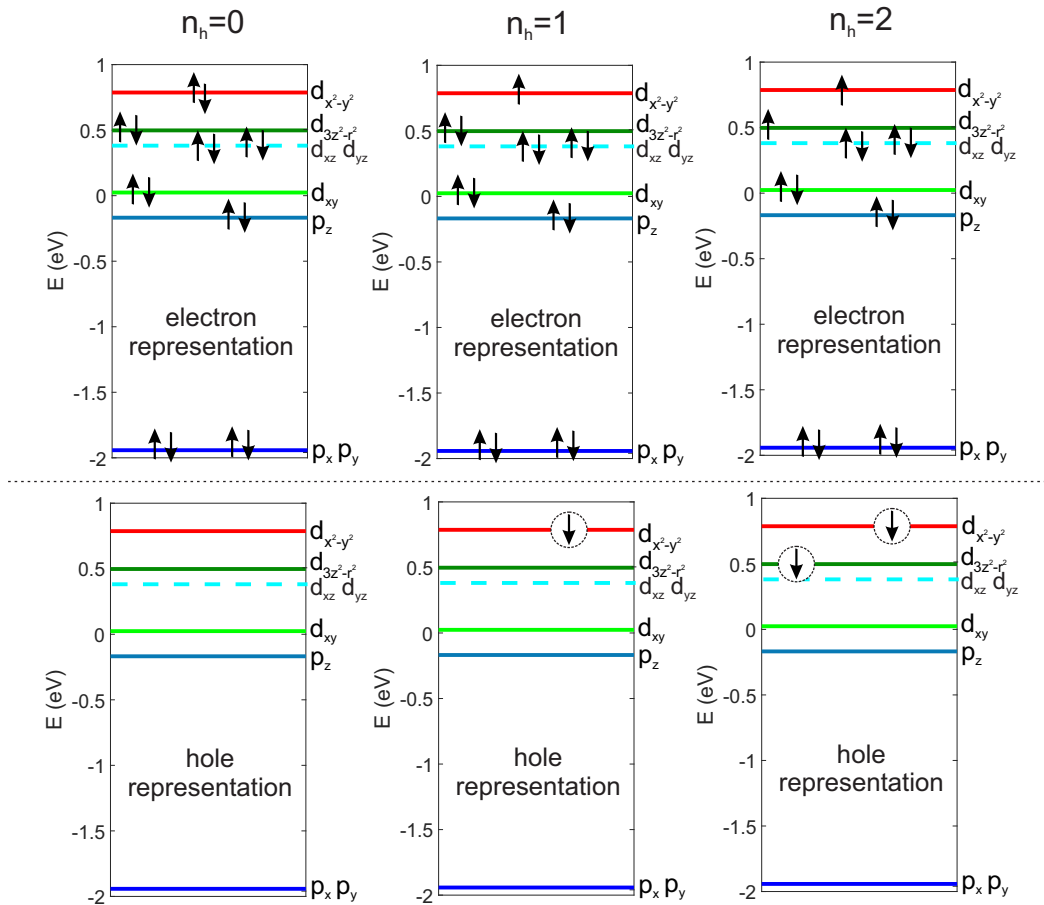


Рис. 3. Заполнение атомных медных и кислородных орбиталей в CuO-кластере в электронном и дырочном представлениях. Состояние с одной дыркой соответствует стехиометрическому составу монослоя CuO.

оболочек одного или разных атомов, имеют одну и ту же величину. Также предполагается, что величины внутриатомных кулоновских взаимодействий на атомах меди  $U_d, V_d, J_d$  близки к их значениям в купратах [39–47] и к рассчитанным в LDA+U-подходе для монослоя CuO [18], поэтому далее мы принимаем следующие их значения (кроме отдельно выделенных случаев):  $U_d = 9, V_d = 7, J_d = 1$  эВ. Также значения параметров  $U_p, V_{pd}$  будут взяты близкими к значениям в купратах ( $U_p = 3, V_{pd} = 1.5$  эВ). Далее их значения будут варьироваться в небольших пределах, чтобы исследовать возможные изменения электронной структуры монослоя CuO.

### 3. МЕТОД ГТВ ДЛЯ МОНОСЛОЯ CuO

В данном методе локальные многочастичные состояния и их энергии вычисляются с помощью точной диагонализации гамильтониана одного из идентичных кластеров, на совокупность которых разде-

ляется вся кристаллическая решетка рассматриваемого соединения. Возбуждения ферми-типа между этими состояниями описываются операторами Хаббарда. Далее строится полная или эффективная многозонная модель Хаббарда для квазичастичных возбуждений.

Минимальный размер кластера в случае монослоя CuO составляет одну элементарную ячейку, которая включает 15 электронов на десяти орбиталях наиболее высокоэнергетических оболочек в недопированном соединении. Базис для построения элементарных квазичастичных возбуждений ферми-типа состоит из многочастичных состояний с 14, 15 и 16 электронами (рис. 3). Рассмотрение такого количества базисных состояний и квазичастичных возбуждений требует больших временных затрат и компьютерных ресурсов. С другой стороны, в дырочном представлении (на фоне полностью заполненных электронных оболочек  $d^{10}p^6$ ) указанные многочастичные состояния являются двухды-

рочным, однодырочным и нуль-дырочным состояниями (рис. 3), а количество возбуждений между ними существенно сокращается. Поэтому для удобства описания нам следует перейти к дырочному представлению.

### 3.1. Дырочное представление гамильтониана $p$ - $d$ -модели

Базовое состояние электронов в представлении вторичного квантования — это вакуумное состояние  $|\dots, 0_{\lambda'\downarrow}, 0_{\lambda'\uparrow}, \dots, 0_{\lambda\downarrow}, 0_{\lambda\uparrow}, \dots\rangle_e$  с нулем электронов на каждой орбитали  $\lambda$  в монослой CuO. Для перехода к дырочному представлению мы принимаем за вакуумное состояние дырок состояние с полностью заполненными электронными состояниями  $|FB\rangle_e$  (full band) [48]:

$$\begin{aligned} |FB\rangle_e &= |\dots, 1_{\lambda'\downarrow}, 1_{\lambda'\uparrow}, \dots, 1_{\lambda\downarrow}, 1_{\lambda\uparrow}, \dots\rangle_e = \\ &= |\dots, 0_{\lambda'\downarrow}, 0_{\lambda'\uparrow}, \dots, 0_{\lambda\downarrow}, 0_{\lambda\uparrow}, \dots\rangle_h = |0\rangle_h. \end{aligned} \quad (2)$$

Соотношения между операторами рождения и уничтожения в электронном и дырочном представлениях определяются следующим образом [48]:

$$h_{\lambda\bar{\sigma}}^\dagger |0\rangle_h = c_{\lambda\sigma} |FB\rangle_e, \quad h_{\lambda\bar{\sigma}} |0\rangle_h = c_{\lambda\sigma}^\dagger |FB\rangle_e, \quad (3)$$

где  $h_{\lambda\sigma}$  ( $h_{\lambda\bar{\sigma}}^\dagger$ ) — оператор уничтожения (рождения) дырки. Тогда гамильтониан (1) в дырочном представлении примет вид

$$\begin{aligned} H^{(h)} &= \varepsilon_0 - \sum_{\mathbf{r}\lambda\sigma} (\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda} + \tilde{U}_{\mathbf{r}\lambda} - \mu) h_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^\dagger h_{\mathbf{r}\lambda\sigma} - \\ &- \sum_{\mathbf{r}\mathbf{r}'\lambda\lambda'\sigma} t_{\lambda\lambda'} (\mathbf{R}_{\lambda\lambda'}) h_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^\dagger h_{\mathbf{r}'\lambda'\sigma} + H_U^{(h)}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  — энергия полностью заполненных электронами  $3d$ -оболочек меди и  $2p$ -оболочек кислорода (вакуумного состояния дырок) на всех атомах монослоя CuO (приведена в Приложении 2). Коэффициенты перед операторами типа  $h_{\mathbf{r}\lambda\sigma}^\dagger h_{\mathbf{r}\lambda\sigma}$  в гамильтониане (4), соответствующие одноэлектронным энергиям, отличаются от аналогичных коэффициентов в гамильтониане (1) тем, что в них входят кулоновские взаимодействия  $\tilde{U}_{\mathbf{r}\lambda}$  ( $\tilde{U}_{\mathbf{r}\lambda} = \tilde{U}_d$  для каждой  $d$ -орбитали,  $\tilde{U}_{\mathbf{r}\lambda} = \tilde{U}_p$  для каждой  $p$ -орбитали), а также перед всем выражением стоит знак минус. Энергия дырки, добавленной к вакуумному дырочному состоянию, является той энергией, которая извлекается из системы при удалении электрона из полностью заполненной электронной конфигурации. Таким образом, вместе с электроном мы удаляем все взаимодействия с его участием, поэтому при

добавлении дырки на  $d_\lambda$ -орбиталь энергия системы уменьшается на

$$\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda}^{(h)} = \varepsilon_{d\lambda}^{(h)} = \varepsilon_{d\lambda} + \tilde{U}_d,$$

где

$$\tilde{U}_d = U_d + 4I_{Cu} (V_d + J_d) + 2(2l_O + 1) z_{dp} V_{pd}$$

— сумма энергий внутриорбитального, межорбитального и межатомных взаимодействий, в которые был вовлечен данный электрон. При добавлении дырки на  $p_\lambda$ -орбиталь поправка к одночастичной энергии  $\varepsilon_{p\lambda}$  от кулоновских взаимодействий имеет вид

$$\tilde{U}_p = (4I_{Cu} + 1) U_p + 2(2l_{Cu} + 1) z_{pd} V_{pd},$$

$$\varepsilon_{\mathbf{r}\lambda}^{(h)} = \varepsilon_{p\lambda}^{(h)} = \varepsilon_{p\lambda} + \tilde{U}_p.$$

Форма гамильтониана кулоновских взаимодействий  $H_U^{(h)}$  в дырочном представлении полностью совпадает с формой гамильтониана в электронном представлении  $H_U$  за исключением того, что в ней используются операторы рождения и уничтожения дырок. В дальнейшем, операторы рождения и уничтожения на узле  $\mathbf{f}$

$$d_{x^2-y^2\mathbf{f}\sigma}, d_{3z^2-r^2\mathbf{f}\sigma}, d_{xy\mathbf{f}\sigma},$$

$$d_{xz\mathbf{f}\sigma}, d_{yz\mathbf{f}\sigma}, p_{x\mathbf{f}\sigma}, p_{y\mathbf{f}\sigma}, p_{z\mathbf{f}\sigma}$$

будут относиться к дыркам, а не электронам.

### 3.2. Гамильтониан $p$ - $d$ -модели в дырочном представлении в терминах молекулярных кислородных орбиталей

В качестве кластера мы выбираем элементарную ячейку CuO (рис. 1). Поскольку каждый атом кислорода принадлежит одновременно четырем элементарным ячейкам, состояния электронов на кислородных орбиталях не ортогональны в соседних ячейках. Для ортогонализации состояний на кислородных орбиталях  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , мы обобщаем процедуру Шастри, предложенную для двух орбиталей  $p_x$  и  $p_y$  [49, 50], на случай трех орбиталей. Ортогональное преобразование в  $\mathbf{k}$ -пространстве от орбиталей  $p_{x\mathbf{k}}$ ,  $p_{y\mathbf{k}}$ ,  $p_{z\mathbf{k}}$  к новому базису молекулярных орбиталей  $\alpha_{\mathbf{k}}$ ,  $\beta_{\mathbf{k}}$ ,  $\gamma_{\mathbf{k}}$  приведено в Приложении 1. В терминах новых молекулярных кислородных орбиталей гамильтониан (4) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned}
H^{(h)} = & \varepsilon_0 - \sum_{\mathbf{f}\zeta\sigma} \left[ \left( \varepsilon_{d\zeta}^{(h)} - \mu \right) d_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^\dagger d_{\zeta\mathbf{f}\sigma} + \sum_{\mathbf{R}\zeta'} t_{\zeta\zeta'}(\mathbf{R}) d_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^\dagger d_{\zeta'(\mathbf{f}+\mathbf{R})\sigma} + \sum_{\mathbf{R}j} \left( \kappa_{\mathbf{R}}^{(\zeta\rho_j)} d_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^\dagger \rho_{j(\mathbf{f}+\mathbf{R})\sigma} + h.c. \right) \right] - \\
& - \sum_{\mathbf{f}\mathbf{R}i j\sigma} \left[ \delta_{ij} \left( \nu_{\mathbf{R}}^{(i)} - \mu \right) + (1 - \delta_{ij}) \nu_{\mathbf{R}}^{(ij)} \right] \rho_{i\mathbf{f}\sigma}^\dagger \rho_{j(\mathbf{f}+\mathbf{R})\sigma} + \sum_{\mathbf{f}\mathbf{f}'\mathbf{g}\mathbf{g}' i i' j j'} U_p \Psi_{\mathbf{f}\mathbf{g}\mathbf{h}\mathbf{r}}^{\rho_i \rho_{i'} \rho_j \rho_{j'}} \rho_{i\mathbf{f}\sigma}^\dagger \rho_{i'\mathbf{f}'\sigma}^\dagger \rho_{j\mathbf{g}\sigma}^\dagger \rho_{j'\mathbf{g}'\sigma'} + \\
& + \sum_{\mathbf{f}\zeta\sigma} \left\{ \frac{1}{2} U_d n_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^{(d)} n_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^{(d)} + \frac{1}{2} \sum_{\zeta'\sigma'} \left[ V_d n_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^{(d)} n_{\zeta'\mathbf{f}\sigma'}^{(d)} - J_d d_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^\dagger d_{\zeta\mathbf{f}\sigma} d_{\zeta'\mathbf{f}\sigma'}^\dagger d_{\zeta'\mathbf{f}\sigma'} \right] + \sum_{\mathbf{g}\mathbf{g}' i j \sigma'} V_{pd} \Phi_{\mathbf{f}\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\rho_i \rho_j} d_{\zeta\mathbf{f}\sigma}^\dagger d_{\zeta\mathbf{f}\sigma} \rho_{i\mathbf{g}\sigma'}^\dagger \rho_{j\mathbf{g}'\sigma'} \right\}, \quad (5)
\end{aligned}$$

где  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$  — координаты центров CuO-кластеров,  $\mathbf{R}$  — векторы трансляции решетки. Индекс  $\zeta$  соответствует одной из пяти  $d$ -орбиталей меди;  $\rho_j$  — обозначение одной из трех молекулярных кислородных орбиталей,  $\rho_1 \equiv \alpha$ ,  $\rho_2 \equiv \beta$ ,  $\rho_3 \equiv \gamma$ . Определения энергетических параметров  $\nu_{\mathbf{f}\mathbf{g}}^{(i)}$ ,  $\nu_{\mathbf{f}\mathbf{g}}^{(ij)}$ ,  $\kappa_{\mathbf{f}\mathbf{g}}^{(\lambda\rho_j)}$ ,  $\Phi_{\mathbf{f}\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\rho_i \rho_j}$ ,  $\Psi_{\mathbf{f}\mathbf{f}'\mathbf{g}\mathbf{g}'}^{\rho_i \rho_{i'} \rho_j \rho_{j'}}$  даны в Приложении 1. Ввиду малости межкластерных коэффициентов далее мы будем учитывать только внутрикластерные коэффициенты  $\Phi_{000}^{\rho_i \rho_j}$  и  $\Psi_{0000}^{\rho_i \rho_{i'} \rho_j \rho_{j'}}$ .

### 3.3. Многозонная модель Хаббарда и уравнения движения для функций Грина

После процедуры ортогонализации гамильтониан (5) можно представить в виде суммы гамильтониана внутрикластерных взаимодействий и гамильтониана взаимодействий частиц, находящихся в разных кластерах:

$$H^{(h)} = \sum_{\mathbf{f}} H_{\mathbf{cf}}^{(h)} + \sum_{\mathbf{f}\mathbf{g}} H_{\mathbf{c}\mathbf{f}\mathbf{g}}^{(h)}. \quad (6)$$

Далее мы получаем собственные состояния  $|m\rangle$  отдельного CuO-кластера, решая стационарное уравнение Шредингера:

$$H_{\mathbf{cf}}^{(h)} |m\rangle = \varepsilon_m |m\rangle, \quad (7)$$

где  $\varepsilon_m$  — энергии собственных многочастичных состояний CuO-кластера. Процедура точной диагонализации выполняется для кластера с числом дырок  $n_h = 0, 1, 2$  для того, чтобы получить состояния, в которые переходит кластер из стехиометрического состава с одной дыркой при элементарных фермиевских возбуждениях, рождающих или уничтожающих одну дырку. Многочастичные собственные состояния кластера представляют собой одно вакуумное состояние с нулем дырок  $|0\rangle$ , шестнадцать однодырочных состояний  $|b_{i\sigma}\rangle$  (восемь дублетов) и 120 двухдырочных состояний  $|L_j\rangle$  (рис. 4). В системе

без допирования всегда заполнено только основное однодырочное состояние, его компоненты с проекциями спина  $1/2$  и  $-1/2$  вырождены по энергии. Энергия, орбитальный состав, симметрия, распределение плотности вероятности между разными орбиталями зависят от кулоновских параметров. Кулоновские взаимодействия  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $J_d$  увеличивают плотность вероятности нахождения дырки на медных  $d$ -орбиталях в локальных состояниях кластера, а взаимодействия  $U_p$ ,  $V_{pd}$  приводят к росту числа дырок на кислородных  $p$ -орбиталях. При изменении соотношения между этими типами кулоновских взаимодействий будет происходить конкуренция состояний с различным распределением плотности вероятности дырки, а также перенос заряда между  $d$ - и  $p$ -состояниями. Перестройка локальных многочастичных собственных состояний CuO-кластера будет влиять на энергию и орбитальный характер квазичастичных возбуждений, формирующих электронную структуру CuO-монослоя. Квазичастичные возбуждения ( $m'm$ ) (рис. 4) между начальным  $|m\rangle$  и конечным  $|m'\rangle$  собственными состояниями CuO-кластера на узле  $\mathbf{f}$  с числом фермионов, отличающимся на единицу, описываются операторами Хаббарда  $X_{\mathbf{f}}^{m'm} = |m'\rangle \langle m|$ . Фермиевские операторы уничтожения (и рождения) дырок на атомных или молекулярных орбиталях выражаются через операторы Хаббарда с помощью следующего соотношения:

$$h_{\lambda\mathbf{f}\sigma} = \sum_{mm'} \gamma_{\lambda\sigma}^{m'm} X_{\mathbf{f}}^{m'm}, \quad (8)$$

где  $\gamma_{\lambda\sigma}^{m'm} = \langle m' | h_{\lambda\mathbf{f}\sigma} | m \rangle$ .

Для того чтобы воспроизвести полную электронную структуру восьмизонной  $p$ - $d$ -модели на языке квазичастичных возбуждений, необходимо рассмотреть дисперсию всех возможных квазичастиц ферми-типа с переходами ( $m'm$ ) между всеми многочастичными собственными состояниями CuO-

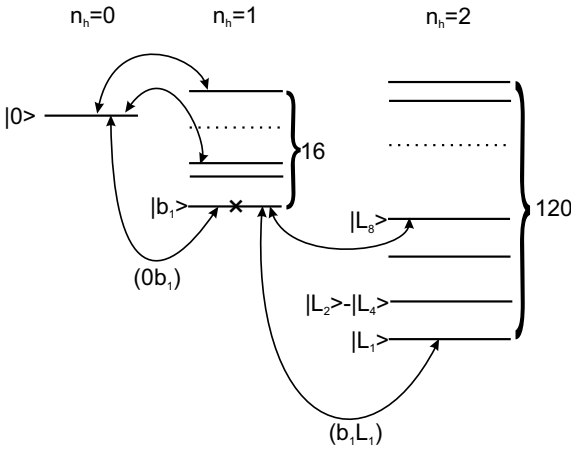


Рис. 4. Схематическое изображение уровней энергии собственных состояний кластера с числом дырок  $n_h = 0, 1, 2$  (горизонтальные линии) и квазичастичных возбуждений фермиевского типа между ними (кривые со стрелками). Крестиком обозначено единственное заполненное в стехиометрическом составе монослоя CuO основное однодырочное состояние

кластера (рис. 4). На основе базиса многочастичных собственных состояний кластера формируется базис многозонной модели Хаббарда из 1936 квазичастичных возбуждений. Некоторые из этих возбуждений имеют нулевой спектральный вес, часть — из-за нулевых матричных элементов, другая часть — из-за нулевого заполнения начального и конечного состояний. Гамильтониан на языке операторов Хаббарда имеет стандартный вид, отличаясь от обычной модели Хаббарда количеством собственных состояний, определяющих размер матрицы  $X$ -операторов:

$$H = \sum_{\mathbf{f}m} (\varepsilon_m - \hat{N}\mu) X_{\mathbf{f}}^{mm} + \sum_{\mathbf{f}'mm'n'n} t_{n'n}^{mm'}(\mathbf{f} - \mathbf{f}') X_{\mathbf{f}}^{mm'} X_{\mathbf{f}'}^{n'n}, \quad (9)$$

где индексы  $m, m', n, n'$  пробегает значения всех нуль-, одно- и двухдырочных собственных состояний CuO-кластера. Интегралы перескоков  $t_{n'n}^{mm'}(\mathbf{R} = \mathbf{f} - \mathbf{f}')$  между квазичастичными возбуждениями  $(mm')$  и  $(n'n)$  определены следующим образом:

$$t_{n'n}^{mm'}(\mathbf{R}) = \sum_{\zeta\zeta'\sigma} t_{\zeta\zeta'}(\mathbf{R}) \gamma_{d\zeta\sigma}^{mm'*} \gamma_{d\zeta'\sigma}^{n'n} + \sum_{ij\sigma} v_{\mathbf{R}}^{(ij)} \gamma_{\rho_i\sigma}^{mm'*} \gamma_{\rho_j\sigma}^{n'n} + \sum_{\zeta i\sigma} \left( \kappa_{\mathbf{R}}^{(\zeta\rho_i)} \gamma_{d\zeta\sigma}^{mm'*} \gamma_{\rho_i\sigma}^{n'n} + \kappa_{\mathbf{R}}^{(\zeta\rho_i)*} \gamma_{\rho_i\sigma}^{mm'*} \gamma_{d\zeta\sigma}^{n'n} \right). \quad (10)$$

Для получения электронного спектра мы будем использовать метод уравнения движения для запаздывающей электронной функции Грина

$$G_{\lambda\lambda'\sigma}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; t) = \langle\langle c_{\lambda\mathbf{f}\sigma}(t) | c_{\lambda'\mathbf{f}'\sigma}^\dagger(0) \rangle\rangle.$$

Необходимо перейти от электронной функции Грина к дырочной функции Грина квазичастичных возбуждений:

$$G_{\lambda\lambda'\sigma}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; t) = \langle\langle h_{\lambda\mathbf{f}\bar{\sigma}}^\dagger(t) | h_{\lambda'\mathbf{f}'\bar{\sigma}}(0) \rangle\rangle = \sum_{\lambda\lambda'} \gamma_{\lambda\bar{\sigma}}^{mm'*} \gamma_{\lambda'\bar{\sigma}}^{n'n} \langle\langle X_{\mathbf{f}}^{mm'}(t) | X_{\mathbf{f}'}^{n'n}(0) \rangle\rangle, \quad (11)$$

где количество дырок в состоянии  $m$  ( $n$ ) на единицу больше, чем в  $m'$  ( $n'$ ). Далее уравнения движения будут записываться для функции Грина

$$D_{n'n}^{mm'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; t) = \langle\langle X_{\mathbf{f}}^{mm'}(t) | X_{\mathbf{f}'}^{n'n}(0) \rangle\rangle.$$

Система уравнений для компонент матричной формы функции Грина  $\hat{D}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; \omega)$ , расцепленных в приближении Хаббард I, имеет вид

$$\omega D_{n'n}^{mm'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; \omega) = \delta_{mn} \delta_{m'n'} F^{mm'} - \Omega(m'm) D_{n'n}^{mm'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; \omega) - \sum_{pq} F^{pq} T_{pq}^{mm'}(\mathbf{f}, \mathbf{f}') D_{n'n}^{pq}(\mathbf{f}, \mathbf{f}'; \omega), \quad (12)$$

где слагаемое

$$\Omega(m'm) = \varepsilon_m - \varepsilon_{m'} - \mu \quad (13)$$

является энергией квазичастицы  $(m'm)$ . Энергия квазичастиц не зависит от величины  $\varepsilon_0$ , а значит, последняя не будет влиять на зонную структуру. Величины  $F^{mm'} = \langle X^{mm} \rangle + \langle X^{m'm'} \rangle$  являются факторами заполнения, где  $\langle X^{mm} \rangle$  — числа заполнения состояний. Заполнение компонент основного однодырочного состояния  $\langle X^{b_{1\downarrow}b_{1\downarrow}} \rangle = \langle X^{b_{1\uparrow}b_{1\uparrow}} \rangle = 1/2$ , а нуль-дырочное и двухдырочные состояния пусты,  $\langle X^{00} \rangle = \langle X^{L_j L_j} \rangle = 0$ . Уравнение Дайсона в  $\mathbf{k}$ -пространстве имеет вид

$$\hat{D}(\mathbf{k}; \omega) = (\omega - \hat{\Omega} - \hat{F}\hat{T}_{\mathbf{k}})^{-1}, \quad (14)$$

где  $\hat{\Omega}$  и  $\hat{F}$  — диагональные матрицы энергий квазичастиц и их факторов заполнения соответственно, а  $\hat{T}_{\mathbf{k}}$  — матрица перескоков в  $\mathbf{k}$ -пространстве с элементами

$$t_{n'n}^{mm'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} t_{n'n}^{mm'}(\mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}.$$

#### 4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БЕЗ УЧЕТА КУЛОНОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Зонная структура квазичастичных возбуждений монослоя CuO без учета кулоновских взаимодействий (рис. 5 а), полученная с помощью метода GTB, полностью совпадает с зонной структурой, полученной в результате проектирования зон электронов в рамках восьмизонной  $p-d$ -модели на зоны LDA [33]. Общая ширина всех зон составляет 10 эВ. На рис. 5 б показаны вклады каждой из базисных орбиталей в квазичастичные зоны. Самая высокоэнергетическая зона образована антисвязывающей  $d_{x^2-y^2} - \beta$ -орбиталью, в которую дает больший вклад медная  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталь.

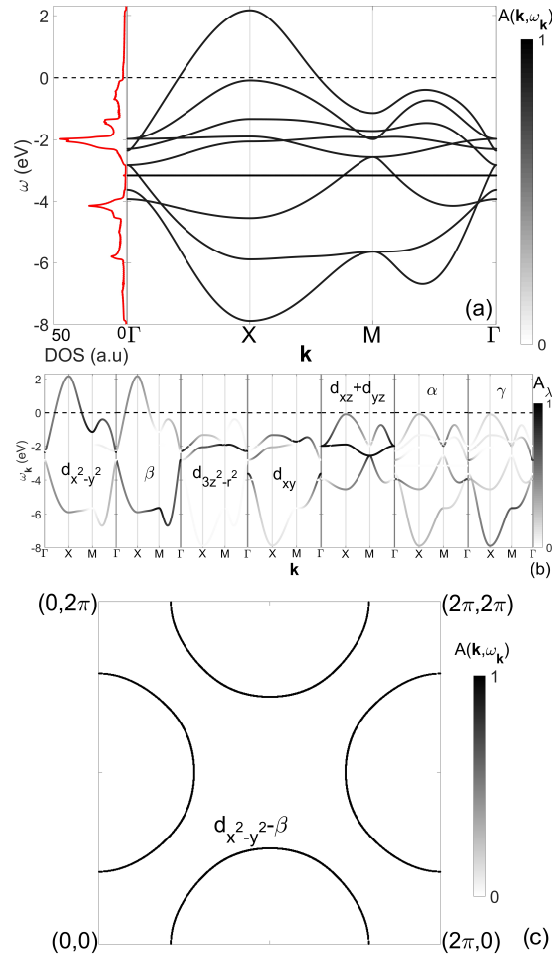
Вклад орбитали  $\lambda$  в зонные состояния определяется слагаемым  $A_\lambda(\mathbf{k}, \omega)$  в сумме полной спектральной плотности

$$\begin{aligned}
 A_\sigma(\mathbf{k}, \omega) &= \sum_\lambda A_{\lambda\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_\lambda \text{Im} G_{\lambda\lambda\sigma}(\mathbf{k}, \omega + i\delta) = \\
 &= -\frac{1}{\pi} \sum_{\lambda mm'n'n'} \gamma_{\lambda\sigma}^{mm'} \gamma_{\lambda\sigma}^{n'n} \text{Im} D_{n'n}^{mm'}(\mathbf{k}, \omega + i\delta), \quad (15)
 \end{aligned}$$

Величины вкладов  $d_{x^2-y^2}$ - и  $\beta$ -орбиталей в спектральную плотность состояний зон  $d_{x^2-y^2} - \beta$  и их соотношение зависят от волнового вектора. Уровень Ферми пересекает посередине зону антисвязывающей  $d_{x^2-y^2} - \beta$ -орбитали. Поэтому для монослоя CuO многозонная  $p-d$ -модель без кулоновских взаимодействий предсказывает металлическое состояние.

Близко к уровню Ферми лежит зона, сформированная преимущественно  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбитальями меди. Состояния этой зоны гибридованы в большей степени с молекулярной кислородной орбиталью  $\alpha$  и в меньшей степени с  $\gamma$ . В точке  $X = (\pi, 0)$  состояние зоны находится на глубине 0.02 эВ от уровня Ферми [33]. Данная зона входит в набор, состоящий из трех зон (рис. 5 б), две из которых являются широкодисперсными за счет гибридизации с кислородными орбитальями и одной слабодисперсной, которая полностью образована медными орбитальями  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ . Зоны с преимущественным вкладом  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей распространяются от уровня Ферми на 4.5 эВ в область низких энергий.

Набор зон, образованных преимущественно  $d_{3z^2-r^2}$ - и  $d_{xy}$ -орбитальями, находится в области энергий от  $-3$  до  $-1$  эВ (рис. 5 б). В данном наборе есть две слабодисперсные зоны с небольшим подмешиванием кислородных орбиталей. Соотношение



**Рис. 5.** а — Зонная структура и плотность состояний (DOS) квазичастичных возбуждений монослоя CuO без учета кулоновских взаимодействий. б — Вклады различных орбиталей в зоны квазичастичных возбуждений. в — Контур Ферми для монослоя CuO без учета кулоновских взаимодействий. Используются следующие обозначения для точек зоны Бриллюэна  $\Gamma - (0, 0)$ ,  $X - (\pi, 0)$ ,  $M - (\pi, \pi)$  (в единицах  $1/a$ ). Интенсивность черного цвета точек показывает полную  $A(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}})$  или частичную  $A_\lambda(\mathbf{k}, \omega_{\mathbf{k}})$  (орбитали  $\lambda$ ) спектральную плотность состояний с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и энергией  $\omega_{\mathbf{k}}$ . Соответствие между цветом и величиной спектральной плотности показано на градиентной шкале. Здесь и далее горизонтальная пунктирная линия на зонных структурах при  $\omega_{\mathbf{k}} = 0$  показывает уровень химического потенциала  $\mu$ . Возле контура Ферми указаны орбитали с наибольшим вкладом в спектральную плотность его состояний

вкладов  $d_{3z^2-r^2}$ - или  $d_{xy}$ -орбиталей в каждую из этих зон зависит от волнового вектора. В нижней зоне вклад  $d_{3z^2-r^2}$ -орбитали преобладает в nodальном  $\Gamma-M$  ( $\Gamma = (0, 0)$ ,  $M = (\pi, \pi)$ ) и антинодальном  $X-M$  направлениях, в то время как на большей части направления  $\Gamma-X$  больший вклад дает  $d_{xy}$ -

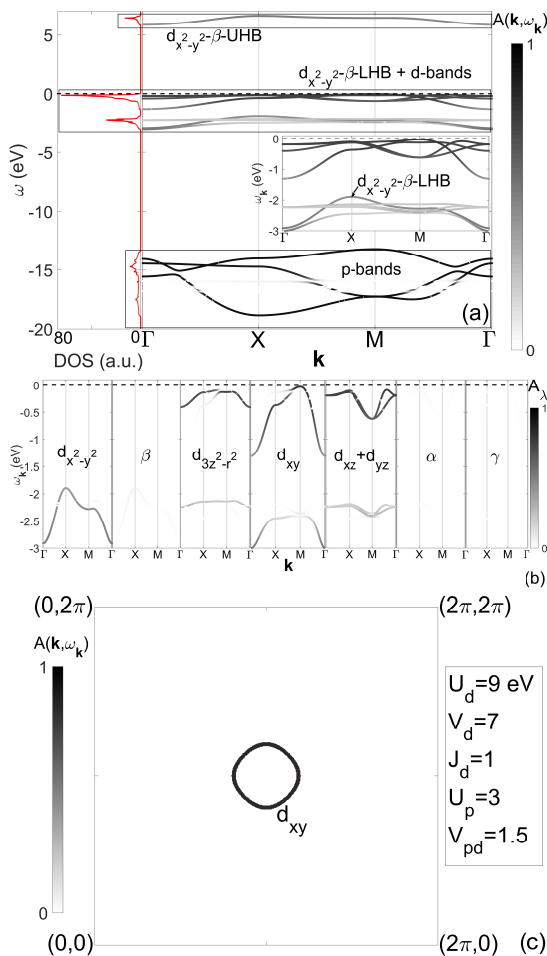


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но при  $U_d = 9$ ,  $V_d = 7$ ,  $J_d = 1$ ,  $U_p = 3$ ,  $V_{pd} = 1.5$  эВ. На панели (с) изображена карта постоянной энергии на потолке валентной зоны (на  $-0.025$  эВ ниже уровня Ферми)

орбиталь (рис. 5 б). В верхней зоне имеет место обратная ситуация по преобладанию вкладов в том или ином направлении в зоне Бриллюэна. Состояния зон с преимущественным вкладом  $d_{xy}$ -орбитали гибридизованы в большей степени с кислородной орбиталью  $\gamma$  и в меньшей степени с  $\alpha$ .

Исходя из распределения медных и кислородных вкладов в зонах и ширины зон, видно, что наиболее сильная гибридизация с кислородными орбиталями имеет место для  $d_{x^2-y^2}$ -,  $d_{xz}$ - и  $d_{yz}$ -орбиталей (рис. 5 б). Для  $d_{xy}$ -орбитали  $p$ - $d$ -гибридизация слабее, в то время как для  $d_{3z^2-r^2}$ -состояний ее почти нет. Поэтому вклад кислородных орбиталей есть только в семи из восьми зон. Кислородные зоны (зоны с преобладающим вкладом кислородных состояний) располагаются в интервале от  $-8$  до  $-3$  эВ. Ориентируясь на центры тяжести кислородных зон,

можно сказать, что выше всех находится зона с преобладающим вкладом  $\alpha$ -орбитали, под ней находится  $\beta$ -зона и ниже всех —  $\gamma$ -зона.

Поверхность Ферми (а точнее, контур Ферми, так как рассматриваемая система является двухмерной) монослоя CuO без кулоновских взаимодействий представляет собой четыре дырочных кармана (рис. 5 с) вокруг каждой из точек  $(\pm\pi, 0)$ ,  $(0, \pm\pi)$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Эти карманы имеют природу медной  $d_{x^2-y^2}$ - и кислородных  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей. Поскольку близко к уровню Ферми находятся зоны с природой медных  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ - и кислородной  $p_z$ -орбиталей, ожидается, что при различных небольших воздействиях (давление, допирование) эта зона может пересечь уровень Ферми и тогда на контуре Ферми могут появиться еще четыре внутренних кармана вокруг тех же  $\mathbf{k}$ -точек.

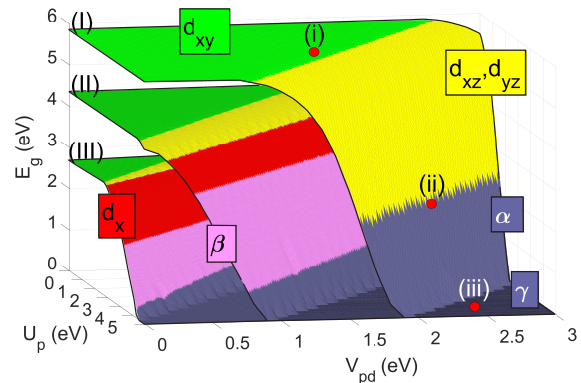
### 5. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА CuO-МОНОСЛОЯ С УЧЕТОМ КУЛОНОВСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Учет кулоновских взаимодействий существенно меняет зонную структуру. Кулоновское взаимодействие  $U_d$  приводит к расщеплению зон квазичастичных возбуждений, сформированных наполовину заполненной медной  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталью и кислородной орбиталью  $\beta$ , на верхнюю (УНВ) и нижнюю (ЛНВ) хаббардовские подзоны  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -УНВ и  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -ЛНВ. Внутриатомные кулоновские взаимодействия на меди увеличивают энергию электронов в полностью заполненных зонах, образованных преимущественно медными  $d$ -орбиталями. В зависимости от соотношения между параметрами внутриатомных кулоновских взаимодействий на атомах меди  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $J_d$  и параметрами аналогичных взаимодействий на атомах кислорода  $U_p$  вместе с  $V_{pd}$  меняется положение зон с преимущественным вкладом медных орбиталей относительно возбуждений, имеющих преобладающий вклад кислородных состояний. Изменение относительного положения  $d$ - и  $p$ -зон влияет на эффекты гибридизации медных и кислородных орбиталей, вызывая перестройку дисперсии, перераспределение спектрального веса между зонами и перераспределение вкладов каждой из орбиталей в спектральный вес зонных состояний. Эффекты влияния величины различных видов кулоновского взаимодействия на электронную структуру удобно рассматривать в виде изменения расположения и структуры определенных блоков зон. Можно выделить четыре блока зон (показаны на рис. 6 а):

хаббардовские подзоны  $d_{x^2-y^2-\beta}$ -УНВ и  $d_{x^2-y^2-\beta}$ -ЛНВ,  $d$ -зоны (включающие зоны  $d_{3z^2-r^2-}$ ,  $d_{xy-}$ ,  $d_{xz-}$ ,  $d_{yz}$ -орбиталей) и  $p$ -зоны кислородных орбиталей  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Наименование каждой зоны с помощью орбиталей происходит по принципу того, какие орбитали дают преобладающий вклад в эту зону.

При значениях параметров  $U_p = 3$ ,  $V_{pd} = 1.5$  (рис. 7, точка (i))  $d$ -зоны имеют большую энергию по сравнению с  $p$ -зонами. Верхнюю часть валентной зоны формируют  $d$ -зоны, подзона  $d_{x^2-y^2-\beta}$ -ЛНВ находится в нижней части группы  $d$ -зон (вставка на рис. 6 a). Зоной проводимости является верхняя хаббардовская подзона  $d_{x^2-y^2-\beta}$ -УНВ. Кислородные  $p$ -состояния находятся в глубине валентной зоны (рис. 6 a) и почти не влияют на верхнюю часть валентной зоны, зону проводимости и величину диэлектрической щели. Из-за этого эффекты медь-кислородной гибридизации ослабляются и каждая из зон приобретает ярко выраженный характер либо  $d$ -, либо  $p$ -орбиталей (рис. 6 b). Слабое влияние кислородных зон на величину диэлектрической щели имеет место в широкой области параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$ , формирующих плато (рис. 7, поверхность (I), зеленый цвет с меткой  $d_{xy}$ ) на поверхности величины диэлектрической щели  $E_g(U_p, V_{pd})$  для фиксированных параметров  $U_d = 9$ ,  $V_d = 7$ ,  $J_d = 1$  эВ. Заметим, что для других фиксированных наборов  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $J_d$  меньшей величины такое плато сохраняется, хоть и в более узкой области параметров  $U_p$ ,  $V_{pd}$  (рис. 7, поверхности (II), (III)). Диэлектрическая щель открыта между подзоной  $d_{x^2-y^2-\beta}$ -УНВ и зоной антисвязывающей орбитали  $d_{xy-\alpha-\gamma}$  (рис. 6 a, b) с преимущественным вкладом  $d_{xy}$ -состояний, которая формирует потолок валентной зоны (рис. 7). Максимум валентной зоны находится в точке М (рис. 6 b, вставка на рис. 6 a), состояния на небольшой глубине от потолка валентной зоны формируют карту постоянной энергии в виде контура вокруг этой точки с состояниями высокой спектральной плотности (рис. 6 c).

Внутриатомное взаимодействие на атомах кислорода  $U_p$  и межатомное взаимодействие  $V_{pd}$  увеличивают энергию электронов на полностью заполненных кислородных орбиталях. По отношению к  $U_p$  это очевидно. Количество межатомных взаимодействий электронов, находящихся на кислородных орбиталях, с электронами соседних атомов меди ( $2(2l_{Cu} + 1)z_{pd}$ ) больше, чем число аналогичных взаимодействий электрона на меди с электронами соседних атомов кислорода ( $2(2l_O + 1)z_{dp}$ ). А значит, при увеличении  $V_{pd}$  будет происходить рост энергии электронов на кислороде по сравнению с



**Рис. 7.** Зависимости величины диэлектрической щели  $E_g$  для монослоя CuO в парамагнитной фазе в пространстве параметров внутриатомного кулоновского взаимодействия на атомах кислорода  $U_p$  и межатомного медь-кислородного кулоновского взаимодействия  $V_{pd}$  для трех фиксированных наборов внутриатомных кулоновских взаимодействий на меди,  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $J_d$ : (I)  $U_d = 9$ ,  $V_d = 7$ ,  $J_d = 1$ ; (II)  $U_d = 6$ ,  $V_d = 5$ ,  $J_d = 0.5$ ; (III)  $U_d = 4$ ,  $V_d = 3.2$ ,  $J_d = 0.4$  эВ. Однородные по цвету участки поверхностей показывают области кулоновских параметров, при которых определенная орбиталь, указанная рядом с соответствующим участком, дает преимущественный вклад в состояния на потолке валентной зоны. При всех значениях кулоновских параметров диэлектрическая щель является непрямой. Точки (i), (ii) и (iii) показывают значения параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$ , для которых далее будет исследоваться зонная структура

энергией электронов на меди. Зонная структура гораздо более чувствительна к величине параметра  $V_{pd}$ , чем к  $U_p$ .

На рис. 7 видно, что при превышении кулоновскими параметрами  $U_p$  и  $V_{pd}$  определенных величин природа состояний на потолке валентной зоны меняется и размер диэлектрической щели начинает резко уменьшаться. Вместо  $d_{xy}$ -орбиталей на потолок валентной зоны выходят состояния с природой  $d_{xz-}$ ,  $d_{yz}$ -орбиталей (рис. 7, желтый цвет с меткой  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ). Эти изменения обусловлены влиянием  $p$ -зон: чем больше значения параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$ , тем выше энергии кислородных состояний, а значит, эти состояния начинают оказывать влияние на  $d$ -зоны, находящиеся в верхней части валентной зоны. Гибридизация с кислородными орбиталями  $\alpha$ ,  $\gamma$  для  $d_{xz-}$ ,  $d_{yz}$ -орбиталей сильнее, чем для  $d_{xy}$ -орбитали, поэтому вклад кислородных орбиталей в зону  $d_{xz-}$   $d_{yz-\alpha-\gamma}$  будет больше, чем в зону  $d_{xy-\alpha-\gamma}$ . При росте  $U_p$  и  $V_{pd}$  увеличение ширины зоны антисвязывающей орбитали  $d_{xz-}$   $d_{yz-\alpha-\gamma}$  происходит быстрее, чем для зоны  $d_{xy-\alpha-\gamma}$ . Выход  $d_{xz-}$ ,  $d_{yz}$ -орбиталей

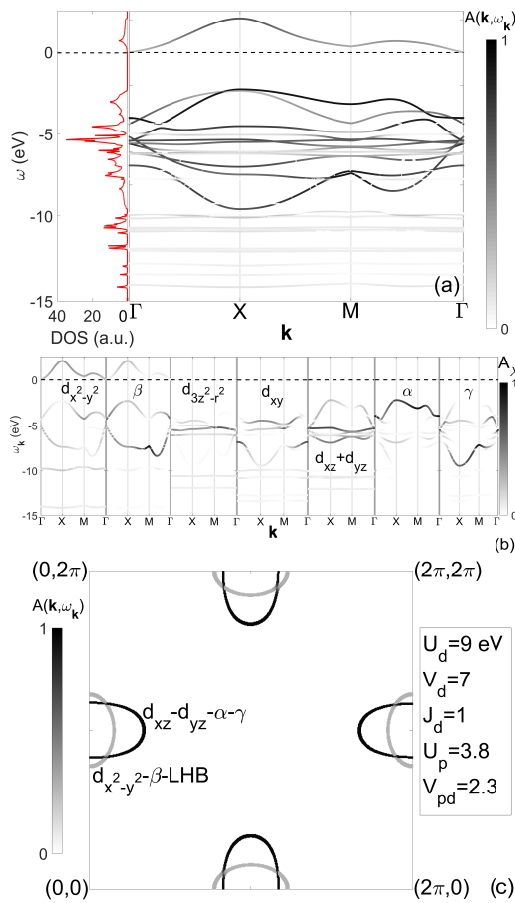


Рис. 8. То же, что на рис. 5, но при  $U_d = 9$ ,  $V_d = 7$ ,  $J_d = 1$ ,  $U_p = 3.8$ ,  $V_{pd} = 2.3$  эВ. На панели (c) изображена карта постоянной энергии на потолке валентной зоны (на  $-2.4$  эВ ниже уровня Ферми)

на потолок валентной зоны приводит к уменьшению диэлектрической щели. Этот же механизм приводит к росту энергий состояний зоны  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -ЛНВ.

При значениях параметров  $U_p = 3.8$ ,  $V_{pd} = 2.3$  эВ (рис. 7, точка (ii))  $p$ -зоны уже смешиваются с  $d$ -зонами (рис. 8 a, b). Потолок валентной зоны формируется все той же  $d_{xz}-d_{yz}-\alpha-\gamma$  зоной, однако наибольший вклад в эти состояния дают уже кислородные орбитали (рис. 8 b, рис. 7, темно-синий цвет с меткой  $\alpha$ ). Почти на потолок валентной зоны выталкивается также подзона  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -ЛНВ (рис. 8 b). Максимумы обеих зон  $d_{xz}-d_{yz}-\alpha-\gamma$  и  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -ЛНВ находятся в точках X (рис. 8 a, b), однако дисперсии и спектральные плотности этих зон различаются. Спектральная плотность зоны  $d_{xz}-d_{yz}-\alpha-\gamma$  близка к максимальной. Карта постоянной энергии на потолке валентной зоны включает два типа контуров дырочного типа вокруг точек X: высокоинтенсивные, сформированные зоной  $d_{xz}-d_{yz}-\alpha-\gamma$ , и менее интен-

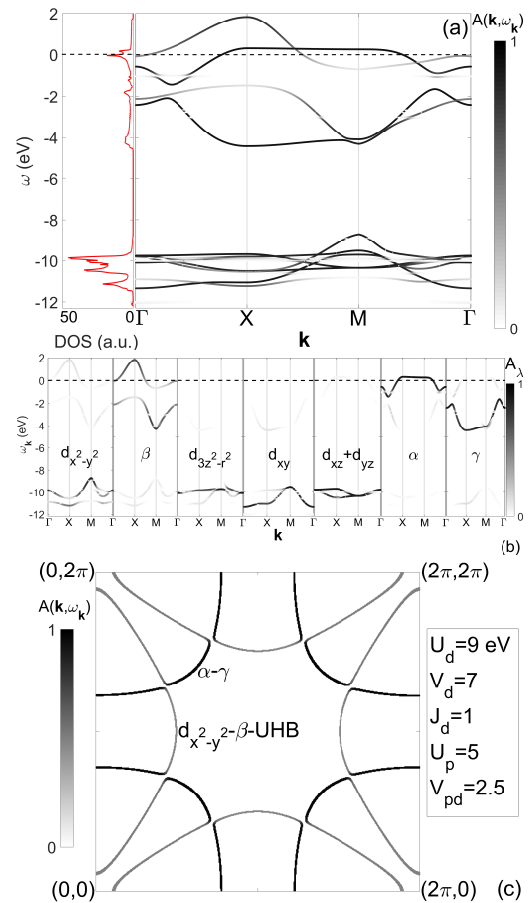


Рис. 9. То же, что на рис. 5, но при  $U_d = 9$ ,  $V_d = 7$ ,  $J_d = 1$ ,  $U_p = 5$ ,  $V_{pd} = 2.5$  эВ

сивные с состояниями зоны  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -ЛНВ (рис. 8 c). При параметрах  $U_p = 3.8$ ,  $V_{pd} = 2.3$  эВ (рис. 8 a) кислородные зоны находятся в одной группе зон с зонами медных орбиталей, так же как в случае без кулоновских взаимодействий.

При еще больших параметрах  $U_p = 5$  и  $V_{pd} = 2.5$  эВ (рис. 7, точка (iii)) кислородные зоны поднимаются выше  $d$ -зон и попадают в зону проводимости (рис. 9 a). При этом диэлектрическая щель закрывается (рис. 7, плоский участок при  $E_g = 0$ ). Уровень Ферми пересекает зону  $d_{x^2-y^2}-\beta$ -УНВ, которая преимущественно образована кислородной  $\beta$ -орбиталью с небольшой примесью  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, и зону  $\alpha-\gamma$ , почти полностью сформированную  $\alpha$ -орбиталью с небольшим вкладом  $\gamma$ -орбитали (рис. 9 a, b). Зона  $\alpha-\gamma$ -орбитали имеет почти бездисперсный участок в направлениях X-M и Y-M. Наличие такого большого плоского участка зоны приводит к высокой плотности состояний, что может быть важным фактором для реализации высоких  $T_c$  в сверхпроводящей фазе

системы с соответствующими кулоновскими параметрами. Общая структура двумерной поверхности Ферми (контура Ферми) при данных параметрах представляет собой большие электронные карманы вокруг точек  $\Gamma$  ( $2\pi, 0$ ),  $(0, 2\pi)$ ,  $(2\pi, 2\pi)$  с высокоинтенсивными состояниями  $\alpha$ - $\gamma$  и четыре дырочных кармана вокруг точки X и симметричных ей точек  $-X$ , Y и  $-Y$  из состояний  $d_{x^2-y^2}$ - $\beta$ -УНВ. Однако в точках пересечений контуров этих двух типов происходит расщепление, и возникают восемь контуров сложной формы с неоднородным распределением спектрального веса (рис. 9 с).

Если предположить, что в монослое CuO параметры  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $J_d$  имеют меньшие значения, общая тенденция трансформаций электронной структуры от диэлектрического состояния к металлическому при изменении параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$  сохраняется: вначале с ростом вклада кислородных состояний в  $d$ -зоны меняется тип медных орбиталей на потолке валентной зоны, затем вклад кислородных состояний становится преобладающим, а затем этот вклад становится единственным (рис. 7, поверхности (I), (II) и (III)). Хотя в режимах уменьшенных параметров  $U_d$ ,  $V_d$ ,  $J_d$  есть и свои особенности. При  $U_d = 4$ ,  $V_d = 3.2$ ,  $J_d = 0.4$  (рис. 7, поверхность (III)) и  $U_d = 6$ ,  $V_d = 5$ ,  $J_d = 0.5$  (рис. 7, поверхность (II)) область параметров, в которой  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -состояния находятся на потолке валентной зоны, очень узкая. Вместо этого на потолок валентной зоны выталкиваются состояния подзоны  $d_{x^2-y^2}$ - $\beta$ -ЛНВ с преимущественным вкладом  $d_{x^2-y^2}$ - (рис. 7, красный цвет с меткой  $d_{x^2-y^2}$ ) или  $\beta$ -орбиталей (рис. 7, розовый цвет с меткой  $\beta$ ). При еще меньших величинах внутриатомных кулоновских взаимодействий на атомах меди диэлектрическая щель определяется расщеплением между подзонами  $d_{x^2-y^2}$ - $\beta$ -УНВ и  $d_{x^2-y^2}$ - $\beta$ -ЛНВ, потолок валентной зоны имеет природу  $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей, а орбитали  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  всегда находятся глубоко внутри валентной зоны.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассчитана электронная структура монослоя CuO с учетом локальных кулоновских взаимодействий, вычислены величина диэлектрической щели и вклады различных орбиталей в зонные состояния, в частности на потолке валентной зоны.

В режиме сильного кулоновского взаимодействия на атомах меди, преобладающего над остальными кулоновскими взаимодействиями, электронная система находится в диэлектрической фазе, по-

толок валентной зоны формируется медными  $d_{xy}$ -орбиталями в окрестности точки M, кислородные состояния находятся глубоко внутри валентной зоны и почти не дают вклада в низкоэнергетические возбуждения. Электронная структура существенно зависит от величин межатомного медь-кислородного кулоновского взаимодействия  $V_{pd}$  и внутриатомного кулоновского взаимодействия на атомах кислорода  $U_p$ . С ростом  $V_{pd}$  и  $U_p$  энергия кислородных состояний и их гибридизация с  $d$ -состояниями растет, вследствие чего перестраивается дисперсия и орбитальная природа состояний на потолке валентной зоны, уменьшается размер диэлектрической щели. При такой перестройке по мере роста этих параметров на потолок валентной зоны сначала выходят  $d_{xz}$ -,  $d_{yz}$ -состояния меди, а затем кислородные орбитали.

Вычислены значения кулоновских параметров  $U_p$  и  $V_{pd}$ , при которых вклад кислородных орбиталей на потолке валентной зоны становится преобладающим, а основное электронное состояние системы становится металлическим.

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Процедура ортогонализации типа Шастри для трех орбиталей представляет собой преобразование от атомных орбиталей  $p_{xk}$ ,  $p_{yk}$ ,  $p_{zk}$  к новым молекулярным орбиталям  $\alpha_k$ ,  $\beta_k$ ,  $\gamma_k$ :

$$\begin{bmatrix} \alpha_k \\ \beta_k \\ \gamma_k \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{f_{2k}f_{3k}}{\mu_k\eta_k} & \frac{f_{1k}f_{3k}}{\mu_k\eta_k} & \frac{\mu_k}{\eta_k} \\ if_{1k} & -if_{2k} & 0 \\ \frac{\mu_k}{-if_{2k}} & \frac{\mu_k}{-if_{1k}} & \frac{if_{3k}}{\eta_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{xk} \\ p_{yk} \\ p_{zk} \end{bmatrix},$$

где

$$\mu_k = \sqrt{f_{1k}^2 + f_{2k}^2},$$

$$\eta_k = \sqrt{f_{1k}^2 + f_{2k}^2 + f_{3k}^2},$$

а действительные функции  $f_{1k}$ ,  $f_{2k}$ ,  $f_{3k}$  выбраны следующим образом:

$$f_{1k} = \sin\left(\frac{k_x + k_y}{2}\right), \quad f_{2k} = \sin\left(\frac{k_x - k_y}{2}\right),$$

$$f_{3k} = \frac{1}{2} \left( \sin\left(\frac{k_x + k_y}{2}\right) + \sin\left(\frac{k_x - k_y}{2}\right) \right).$$

Для операторов, соответствующих новым орбиталям  $\alpha_f$ ,  $\beta_f$ ,  $\gamma_f$ , выполняются стандартные фермиевские коммутационные соотношения.

**ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ЗНАЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕСЕКОКА**

**Таблица 2.** Модули интегралов перескоков между орбиталями атома меди на узле  $\mathbf{f} \equiv (f_x, f_y)$  и атома кислорода на узле  $\mathbf{f} + \mathbf{R} = (f_x + R_x, f_y + R_y)$  в гамильтониане восьмизонной  $p$ - $d$ -модели

$\mathbf{R} = (R_x, R_y)$	$(a/2, b/2)$ $(-a/2, -b/2)$	$(-a/2, b/2)$ $(a/2, -b/2)$	$(\pm 3a/2, \pm b/2)$ $(\pm a/2, \pm 3b/2)$	$(\pm 3a/2, \pm 3b/2)$	$(\pm 5a/2, \pm b/2)$ $(\pm a/2, \pm 5b/2)$
$ t_{d_{x^2-y^2}p_x}(\mathbf{R}) $	1.349	0	0.04	0.017	0.004
$ t_{d_{x^2-y^2}p_y}(\mathbf{R}) $	0	1.349	0.04	0	0.004
$ t_{d_{3z^2-r^2}p_x}(\mathbf{R}) $	0.367	0	0.018	0.003	0.002
$ t_{d_{3z^2-r^2}p_y}(\mathbf{R}) $	0	0.367	0.018	0	0.002
$ t_{d_{xy}p_x}(\mathbf{R}) $	0	0.782	0.029	0	0.003
$ t_{d_{xy}p_y}(\mathbf{R}) $	0.782	0	0.006	0.01	0.003
$ t_{d_{xz}p_z}(\mathbf{R}) $	0.784	0	0.012	0.01	0.005
$ t_{d_{yz}p_z}(\mathbf{R}) $	0	0.784	0.012	0	0.005
$ t_{d_{x^2-y^2}p_z}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{3z^2-r^2}p_z}(\mathbf{R}) ,$ $ t_{d_{xy}p_z}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{xz}p_x}(\mathbf{R}) ,$ $ t_{d_{yz}p_x}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{xz}p_y}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{yz}p_y}(\mathbf{R}) $	0	0	0	0	0

**Таблица 3.** Модули интегралов перескоков между орбиталями атомов кислорода на узлах  $\mathbf{g} \equiv (g_x, g_y)$  и  $\mathbf{g} + \mathbf{R} = (g_x + R_x, g_y + R_y)$  в гамильтониане восьмизонной  $p$ - $d$ -модели

$\mathbf{R} = (R_x, R_y)$	$(\pm a, 0)$ $(0, \pm b)$	$(\pm a, \pm b)$	$(\pm 2a, 0)$ $(0, \pm 2b)$	$(\pm 2a, \pm b)$ $(\pm a, \pm 2b)$	$(\pm 2a, \pm 2b)$
$ t_{p_x p_y}(\mathbf{R}) $	0.609	0	0.026	0.001	0
$ t_{p_x p_x}(\mathbf{R}) ,  t_{p_y p_y}(\mathbf{R}) $	0.353	0.148	0.036	0.008	0.001
$ t_{p_z p_z}(\mathbf{R}) $	0.253	0.069	0.008	0.005	0.002

**Таблица 4.** Модули интегралов перескоков между орбиталями атомов меди на узлах  $\mathbf{f} \equiv (f_x, f_y)$  и  $\mathbf{f} + \mathbf{R} = (f_x + R_x, f_y + R_y)$  в гамильтониане восьмизонной  $p$ - $d$ -модели

$\mathbf{R} = (R_x, R_y)$	$(\pm a, 0)$ $(0, \pm b)$	$(\pm a, \pm b)$	$(\pm 2a, 0)$ $(0, \pm 2b)$	$(\pm 2a, \pm b)$ $(\pm a, \pm 2b)$	$(\pm 2a, \pm 2b)$
$ t_{d_{x^2-y^2}d_{x^2-y^2}}(\mathbf{R}) $	0.157	0.01	0.017	0.002	0.003
$ t_{d_{x^2-y^2}d_{3z^2-r^2}}(\mathbf{R}) $	0	0.003	0	0.003	0
$ t_{d_{x^2-y^2}d_{xy}}(\mathbf{R}) $	0	0	0	0.003	0
$ t_{d_{x^2-y^2}d_{xz}}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{x^2-y^2}d_{yz}}(\mathbf{R}) $	0	0	0	0	0
$ t_{d_{3z^2-r^2}d_{3z^2-r^2}}(\mathbf{R}) $	0.049	0.013	0.02	0.001	0
$ t_{d_{3z^2-r^2}d_{xy}}(\mathbf{R}) $	0.01	0	0.002	0	0
$ t_{d_{3z^2-r^2}d_{xz}}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{3z^2-r^2}d_{yz}}(\mathbf{R}) $	0	0	0	0	0
$ t_{d_{xy}d_{xy}}(\mathbf{R}) $	0.243	0.04	0.003	0.002	0.001
$ t_{d_{xy}d_{xz}}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{xy}d_{yz}}(\mathbf{R}) $	0	0	0	0	0
$ t_{d_{xz}d_{xz}}(\mathbf{R}) ,  t_{d_{yz}d_{yz}}(\mathbf{R}) $	0.074	0.051	0.02	0	0
$ t_{d_{xz}d_{yz}}(\mathbf{R}) $	0.04	0	0.003	0.001	0

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Энергия вакуумного состояния дырок  $\varepsilon_0$  определяется выражением

$$\varepsilon_0 = \sum_{\mathbf{f}} \left( E_{0df}^{(h)} - 10\mu \right) + \sum_{\mathbf{g}} \left( E_{0pg}^{(h)} - 6\mu \right) + \sum_{\mathbf{f}} E_{0pdf}^{(h)},$$

$$E_{0df}^{(h)} = 2 \sum_{\zeta} \varepsilon_{d\zeta} + (2l_{Cu} + 1) U_d + 4(2l_{Cu} + 1) l_{Cu} (V_d + J_d), \quad (d_{\zeta} = d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}),$$

$$E_{0pg}^{(h)} = 2 \sum_{\xi} \varepsilon_{p\xi} + 5(2l_O + 1) l_O U_p, \quad p_{\xi} = p_x, p_y, p_z, \quad E_{0pdf}^{(h)} = 4z_{pd} (2l_{Cu} + 1) (2l_O + 1) V_{pd}.$$

В энергию  $E_{0df}^{(h)}$  входят одночастичные энергии двух электронов на каждой  $d_{\zeta}$ -орбитали атома меди на узле  $\mathbf{f}$ , внутриорбитальные кулоновские взаимодействия на  $2l_{Cu} + 1$  орбиталях меди и межорбитальные кулоновские и хундовские взаимодействия с электронами на остальных  $2l_{Cu}$   $d_{\zeta}$ -орбиталях.  $E_{0pg}^{(h)}$  является аналогичной суммой энергий для электронов на атомах кислорода на узлах  $\mathbf{g}$  с полностью заполненными  $2l_O + 1$   $p_{\xi}$ -орбиталями, внутриорбитальное и межорбитальное взаимодействия считаются одинаковыми по величине ( $U_p$ ).  $E_{0pdf}^{(h)}$  содержит кулоновские взаимодействия между десятью электронами меди на узлах  $\mathbf{f}$  и шестью электронами кислорода на каждом из четырех ближайших атомов кислорода. Энергия  $\varepsilon_0$  представляет собой уровень отсчета для энергий многочастичных собственных состояний кластера, однако он не является постоянным (как, например, вакуумное электронное состояние  $|0\rangle$  с нулевой энергией), поскольку  $\varepsilon_0$  зависит от величин кулоновских взаимодействий.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Энергии молекулярных кислородных орбиталей и перенормированные перескоки в гамильтониане (5) определяются выражениями

$$\nu_{\mathbf{fg}}^{(i)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \nu_{\mathbf{k}}^{(i)} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{f}-\mathbf{g})}, \quad i = 1, 2, 3; \quad \kappa_{\mathbf{R}}^{(\lambda\rho_j)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \kappa_{\mathbf{k}}^{(\lambda\rho_j)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}, \quad j = 1, 2, 3,$$

$$\nu_{\mathbf{fg}}^{(1)} = \frac{(\varepsilon_p f_{3\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{p_z} \mu_{\mathbf{k}}^2)}{\eta_{\mathbf{k}}^2} + \left( \frac{f_{2\mathbf{k}}^2 f_{3\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}^2 f_{3\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_y} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_z} \right) + \frac{f_{1\mathbf{k}} f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_x p_y} + t_{\mathbf{k}}^{p_y p_x}] +$$

$$+ \frac{f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_x p_z} + t_{\mathbf{k}}^{p_z p_x}] + \frac{f_{1\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_y p_z} + t_{\mathbf{k}}^{p_z p_y}],$$

$$\nu_{\mathbf{k}}^{(2)} = \varepsilon_p + \left( \frac{f_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_x} + \frac{f_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_y} - \frac{f_{1\mathbf{k}} f_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_x p_y} + t_{\mathbf{k}}^{p_y p_x}] \right),$$

$$\nu_{\mathbf{k}}^{(3)} = \frac{(\varepsilon_p \mu_{\mathbf{k}}^2 + \varepsilon_{p_z} f_{3\mathbf{k}}^2)}{\eta_{\mathbf{k}}^2} - \left( \frac{f_{2\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_y} + \frac{f_{3\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_z} \right) - \frac{f_{1\mathbf{k}} f_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_x p_y} + t_{\mathbf{k}}^{p_y p_x}] +$$

$$+ \frac{f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_x p_z} + t_{\mathbf{k}}^{p_z p_x}] + \frac{f_{1\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} [t_{\mathbf{k}}^{p_y p_z} + t_{\mathbf{k}}^{p_z p_y}],$$

$$\nu_{\mathbf{k}}^{(12)} = -\frac{i f_{1\mathbf{k}} f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_x} + \frac{i f_{1\mathbf{k}} f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_y} + \frac{i f_{2\mathbf{k}}^2 f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_y} - \frac{i f_{1\mathbf{k}}^2 f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_x} - \frac{i f_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_x} + \frac{i f_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_y},$$

$$\nu_{\mathbf{k}}^{(13)} = \frac{i f_{2\mathbf{k}}^2 f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_x} + \frac{i f_{1\mathbf{k}}^2 f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_y} - \frac{i \mu_{\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_z} + \frac{i f_{1\mathbf{k}} f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}} [t_{\mathbf{k}}^{p_x p_y} + t_{\mathbf{k}}^{p_y p_x}] - \frac{i f_{2\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}}^{p_x p_z} +$$

$$+ \frac{i f_{2\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_x} + \frac{i f_{1\mathbf{k}} \mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}^2} t_{\mathbf{k}}^{p_z p_y} - \frac{i f_{1\mathbf{k}} f_{3\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}^2 \mu_{\mathbf{k}}} t_{\mathbf{k}}^{p_y p_z},$$

$$\begin{aligned}
 \nu_{\mathbf{k}}^{(23)} &= -\frac{f_{1\mathbf{k}}f_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{p_x p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{p_y p_y} + \frac{f_{2\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{p_y p_x} - \frac{f_{1\mathbf{k}}^2}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{p_x p_y} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{p_x p_z} - \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{p_y p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{x^2-y^2}\alpha)} &= \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_y} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{x^2-y^2}\beta)} &= -\frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_x} + \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_y}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{x^2-y^2}\gamma)} &= \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_x} + \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_y} - \frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{x^2-y^2}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{3z^2-r^2}\alpha)} &= \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_y} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{3z^2-r^2}\beta)} &= -\frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_x} + \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_y}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{3z^2-r^2}\gamma)} &= \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_x} + \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_y} - \frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{3z^2-r^2}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{xy}\alpha)} &= \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_y} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{xy}\beta)} &= -\frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_x} + \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_y}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{xy}\gamma)} &= \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_x} + \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_y} - \frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xy}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{xz}\alpha)} &= \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_y} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{xz}\beta)} &= -\frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_x} + \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_y}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{xz}\gamma)} &= \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_x} + \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_y} - \frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{xz}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{yz}\alpha)} &= \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_x} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_y} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_z}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{yz}\beta)} &= -\frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_x} + \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_y}, \\
 \kappa_{\mathbf{k}}^{(d_{yz}\gamma)} &= \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_x} + \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_y} - \frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}t_{\mathbf{k}}^{d_{yz}p_z},
 \end{aligned}$$

где  $t_{\mathbf{k}}^{\lambda\lambda'}$  — фурье-образ интеграла перескока  $t_{\lambda\lambda'}(\mathbf{R})$ .

Коэффициенты  $\Psi_{\mathbf{ff}'\mathbf{gg}'}^{\rho_i\rho_{i'}\rho_j\rho_{j'}}$  и коэффициенты  $\Phi_{\mathbf{fgg}'}^{\rho_i\rho_j}$  в гамильтониане (5) выражаются следующим образом:

$$\Psi_{\mathbf{ff}'\mathbf{gg}'}^{\rho_i\rho_{i'}\rho_j\rho_{j'}} = \frac{1}{N^3} \sum_{\zeta\zeta'} \sum_{\mathbf{kq}\mathbf{m}} S_{i\zeta\mathbf{k}}^* S_{i'\zeta\mathbf{q}} S_{j\zeta'\mathbf{m}}^* S_{j'\zeta'(\mathbf{k}-\mathbf{q}+\mathbf{m})} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{f}-\mathbf{g}')} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{f}'-\mathbf{g}')} e^{-i\mathbf{m}(\mathbf{g}-\mathbf{g}')},$$

$$S_{1p_x\mathbf{k}} \equiv S_{\alpha p_x\mathbf{k}} = \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}, \quad S_{2p_x\mathbf{k}} \equiv S_{\beta p_x\mathbf{k}} = -\frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}, \quad S_{3p_x\mathbf{k}} \equiv S_{\gamma p_x\mathbf{k}} = \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}},$$

## ЛИТЕРАТУРА

$$S_{1p_y\mathbf{k}} = \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}}, \quad S_{2p_y\mathbf{k}} = \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}}, \quad S_{3p_y\mathbf{k}} = \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}},$$

$$S_{1p_z\mathbf{k}} = \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}}, \quad S_{2p_z\mathbf{k}} = 0, \quad S_{3p_z\mathbf{k}} = -\frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}},$$

$$\Phi_{\mathbf{fg}\mathbf{g}'}^{\rho_i\rho_j} = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\rho_i\rho_j} C_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(\mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{g}'),$$

$$C_{\mathbf{k}\mathbf{q}}(\mathbf{f}, \mathbf{g}, \mathbf{g}') = 2[\cos((\mathbf{k} - \mathbf{q})(a/2 + b/2)) + \cos((\mathbf{k} - \mathbf{q})(a/2 - b/2))] e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{g}-\mathbf{f})} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{g}'-\mathbf{f})},$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\alpha\alpha} = \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{n}}f_{3\mathbf{n}}}{\eta_{\mathbf{n}}\mu_{\mathbf{n}}} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{n}}f_{3\mathbf{n}}}{\eta_{\mathbf{n}}\mu_{\mathbf{n}}} + \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{\mu_{\mathbf{n}}}{\eta_{\mathbf{n}}},$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\beta\beta} = \left[ \frac{f_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{q}}}{\mu_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{q}}}{\mu_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\gamma\gamma} = \left[ \frac{f_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{3\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\alpha\beta} = \left[ -\frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}} \frac{if_{1\mathbf{q}}}{\mu_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}} \frac{if_{2\mathbf{q}}}{\mu_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\beta\alpha} = \left[ \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{q}}f_{3\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}\mu_{\mathbf{q}}} - \frac{if_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{q}}f_{3\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}\mu_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\alpha\gamma} = \left[ \frac{f_{2\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}} \frac{if_{2\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{1\mathbf{k}}f_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}\mu_{\mathbf{k}}} \frac{if_{1\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} - \frac{\mu_{\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{if_{3\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\gamma\alpha} = \left[ -\frac{if_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{q}}f_{3\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}\mu_{\mathbf{q}}} - \frac{if_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{q}}f_{3\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}\mu_{\mathbf{q}}} + \frac{if_{3\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{\mu_{\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\beta\gamma} = \left[ -\frac{f_{1\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{2\mathbf{k}}}{\mu_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{q}}}{\eta_{\mathbf{q}}} \right],$$

$$\Phi_{\mathbf{k}\mathbf{q}}^{\gamma\beta} = \left[ -\frac{f_{2\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{1\mathbf{q}}}{\mu_{\mathbf{q}}} + \frac{f_{1\mathbf{k}}}{\eta_{\mathbf{k}}} \frac{f_{2\mathbf{q}}}{\mu_{\mathbf{q}}} \right].$$

Наиболее существенные по величине значения внутрикластерных структурных факторов  $\Phi_{000}^{\rho_i\rho_j}$ :

$$\Phi_{000}^{\alpha\alpha} = 0.6159, \quad \Phi_{000}^{\beta\beta} = 0.9179, \quad \Phi_{000}^{\gamma\gamma} = 0.9159.$$

Каждое слагаемое внутриатомных кулоновских взаимодействий в терминах молекулярных кислородных орбиталей имеет операторную структуру  $\rho_{i\mathbf{f}\sigma}^\dagger \rho_{i'\mathbf{f}'\sigma'}^\dagger \rho_{j\mathbf{g}\sigma} \rho_{j'\mathbf{g}'\sigma'}$ , состоящую из всевозможных произведений четырех операторов, каждый из которых рождает или уничтожает дырку на одной из трех возможных молекулярных кислородных орбиталей в различных кластерах. Вот значения некоторых внутрикластерных коэффициентов:

$$\Psi_{0000}^{\alpha\uparrow\alpha\downarrow\alpha\downarrow} = 0.7447, \quad \Psi_{0000}^{\beta\downarrow\beta\downarrow\beta\uparrow\beta\uparrow} = 0.21,$$

$$\Psi_{0000}^{\gamma\downarrow\gamma\downarrow\gamma\uparrow\gamma\uparrow} = 0.178, \quad \Psi_{0000}^{\alpha\downarrow\alpha\downarrow\beta\uparrow\beta\uparrow} = 0.018,$$

$$\Psi_{0000}^{\alpha\downarrow\alpha\downarrow\gamma\uparrow\gamma\uparrow} = 0.0324.$$

1. I. Božović, IEEE Trans. Appl. Superconduct. **11**, 2686 (2001).
2. I. Božović, G. Logvenov, M. A. J. Verhoeven et al., Nature **422**, 873 (2003).
3. A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon et al., Nature **472**, 458 (2011).
4. A. Gozar and I. Božović, Physica C **521-522**, 38 (2016).
5. A. T. Bollinger and I. Božović, Supercond. Sci. Technol. **29**, 103001 (2016).
6. Y. Kim, B. Gil, J. Kim et al., Nano Lett. **23**, 7273 (2023).
7. G. Logvenov, A. Gozar, and I. Božović, Science **326**, 699 (2009).
8. Y. Zhong, Y. Wang, S. Han et al., Sci. Bull. **61**, 1239 (2016).
9. E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
10. P. A. Lee, N. Nagaosa, and X.-G. Wen, Rev. Mod. Phys. **78**, 17 (2006).
11. V. I. Anisimov, D. Bukhvalov, and T. M. Rice, Phys. Rev. B **59**, 7901 (1999).
12. J. Zhang, A. S. Botana, J. W. Freeland, et al., Nat. Phys. **13**, 864 (2017).
13. G. Zhou, F. Jiang, J. Zang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 1463 (2018).
14. D. Li, K. Lee, B. Y. Wang et al., Nature **572**, 624 (2019).
15. W. Wei, D. Vu, Z. Zhang et al., Nature **9**, 3327 (2023).
16. Y. J. Yan, M. Q. Ren, H. C. Xu et al., Phys. Rev. X **5**, 041018 (2015).
17. Y. K. Kim, N. H. Sung, J. D. Denlinger et al., Nat. Phys. **12**, 37 (2016).
18. E. Kano, D. G. Kvashnin, S. Sakai et al., Nanoscale **9**, 3980 (2017).
19. K. Yin, Y.-Y. Zhang, Y. Zhou et al., 2D Mater. **4**, 011001 (2017).
20. D. G. Kvashnin, A. G. Kvashnin, E. Kano et al., J. Phys. Chem. C **123**, 17459 (2019).
21. L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B **5**, 290 (1972).
22. K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams et al., Phys. Rev. B **30**, 4734 (1984).

23. W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **76**, 054417 (2007).
24. J. Zaanen and G. A. Sawatzky, *Can. J. Phys.* **65**, 1262 (1987).
25. S. Åsbrink and L.-J. Norrby, *Acta Cryst.* **B26**, 8 (1970).
26. W. Siemons, G. Koster, D. H. A. Blank et al., *Phys. Rev. B* **79**, 195122 (2009).
27. D. Samal, H. Tan, Y. Takamura et al., *Eur. Phys. Lett.* **105** 17003 (2014).
28. G. Peralta, D. Puggioni, A. Filippetti et al., *Phys. Rev. B* **80**, 140408(R) (2009).
29. X.-Q. Chen, C. L. Fu, C. Franchini et al., *Phys. Rev. B* **80**, 094527 (2009).
30. A. Filippetti and N. A. Spaldin, *Phys. Rev. B* **67**, 125109 (2003).
31. P. M. Grant, *J. Phys.: Conf. Ser.* **129**, 012042 (2008).
32. S. Moser, L. Moreschini, H.-Y. Yang et al., *Phys. Rev. Lett.* **113**, 187001 (2014).
33. A. A. Slobodchikov, I. A. Nekrasov, L. V. Begunovich et al., *Materials* **16**, 658 (2023).
34. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov et al., *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
35. S. G. Ovchinnikov and I. S. Sandalov, *Physica C* **161**, 607 (1989).
36. В. А. Гавричков, С. Г. Овчинников, А. А. Борисов, Е. Г. Горячев, *ЖЭТФ* **118**, 422 (2000) [V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov, A. A. Borisov, and E. G. Goryachev, *JETP* **91**, 369 (2000)].
37. M. M. Korshunov, V. A. Gavrichkov, S. G. Ovchinnikov et al., *Phys. Rev. B* **72**, 165104 (2005).
38. S. G. Ovchinnikov and V. V. Val'kov, *Hubbard operators in the Theory of Strongly correlated electrons*, Imperial College Press, London-Singapore (2004).
39. M. Schlüter, M. S. Hybertsen and N. E. Christensen, *Physica C* **153-155**, 1217 (1988).
40. M. Schlüter and M. S. Hybertsen, *Physica C* **162-164**, 583 (1989).
41. M. S. Hybertsen, M. Schlüter, and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **39**, 9028 (1989).
42. M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schlüter et al., *Phys. Rev. B* **41**, 11068 (1990).
43. A. K. McMahan, J. F. Annett, and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **42**, 6268 (1990).
44. J. B. Grant and A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **46** 8440 (1992).
45. O. Gunnarsson, O. K. Andersen, O. Jepsen et al., *Phys. Rev. B* **39**, 1708 (1989).
46. V. I. Anisimov and O. Gunnarsson, *Phys. Rev. B* **43**, 7570 (1991).
47. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, I. A. Nekrasov et al., *Phys. Rev. B* **66**, 100502R (2002).
48. G. D. Mahan, *Many-Particle Physics. 3rd Edition*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2000).
49. B. S. Shastry, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1288 (1989).
50. R. Raimondi, J. H. Jefferson, and L. F. Feiner, *Phys. Rev. B* **53**, 8774 (1996).