10,11

Обобщенная двумерная модель Лаббе–Фриделя для взаимодействующих углеродных цепочек, находящихся в свободном состоянии и сформированных на переходных металлах и их оксидах

© С.Ю. Давыдов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergei_davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 октября 2025 г.
В окончательной редакции 19 января 2026 г.
Принята к публикации 21 января 2026 г.

В рамках теории сильной связи рассмотрена свободная прямоугольная решетка, образованная ортогональными цепочками атомов углерода (двумерный вариант модели Лаббе–Фриделя), для которой получены аналитические выражения для плотности электронных состояний и особенностей термоэлектрических характеристик. Обсуждается вопрос, как на полученные результаты влияют подложки, в качестве которых рассматриваются переходные металлы и их оксиды. Приведены оценки перехода заряда между эпитаксиальной прямоугольной решеткой и подложками. Рассмотрено влияние косвенного взаимодействия параллельных цепочек и кулоновского взаимодействия адатомов углерода в цепочке на свойства эпитаксиальной прямоугольной решетки; показана возможность возникновения волн зарядовой и спиновой плотности.

Ключевые слова: прямоугольная решетка атомов углерода, прямое и косвенное взаимодействия углеродных цепочек, термоэлектрические характеристики, ферромагнитная и антиферромагнитная связь параллельных цепочек.

DOI: 10.61011/FTT.2026.02.62724.287-25

1. Введение

В работах [1,2] была рассмотрена возможность получения длинных цепочек углеродных атомов, адсорбированных на бороздчатых гранях (grooved faces) переходных металлов (TM — transition metals) и их оксидов (TMO — transition metal oxides), или эпитаксиальных карбинов (эпикарбинов). При этом эпикарбины рассматривались как изолированные, невзаимодействующие друг с другом цепочки. Ясно, однако, что такая ситуация может иметь место только при малых значениях покрытия поверхностей TM и TMO адатомами углерода, т.е. при низких значениях $\Theta = N/N_{ML}$, где N — концентрация адатомов и N_{ML} — концентрация адатомов в монослое. При промежуточных и высоких покрытиях $\Theta \sim 1$ на гранях TM и TMO будут возникать двумерные (2D) области — островки. В качестве примера подобных структур в настоящей работе мы рассматриваем прямоугольные решетки (RL — rectangular lattice), длина короткой стороны которых a_x равна межатомному расстоянию в карбине (вытянутому вдоль оси $\hat{x}$), а длины сторон a_y варьируются в диапазоне от a_x (квадратная решетка) до бесконечности (изолированный карбин). Такая структура является двумерным аналогом модели Лаббе–Фриделя, впервые предложенной для 3D соединений A-15 [3–5], считавшихся в прошлом перспективными кандидатами на роль высокотемпературных сверхпроводников[1]. Здесь мы получим аналитические выражения для электронных и термоэлектрических характеристик свободной RL, или FRL (разд. 2), а в разд. 3 обсудим изменения, вносимые в эти характеристики TM- и TMO-подложками. В разд. 4 рассмотрим роль косвенного обмена для эпитаксиальной RL, или ERL, а в разд. 5 установим, к каким последствиям для FRL и ERL может приводить учет кулоновского взаимодействия.

2. Свободная прямоугольная решетка

2.1. Электронные состояния

Рассмотрим свободную прямоугольную решетку (FRL — free rectangular lattice), закон дисперсии элек-

[1] Соединения A-15 имеют химическую формулу A_3B. Характерной особенностей структуры этих соединений является то, что их атомы образуют семейство пересекающихся под прямым углом линейных цепочек с расстоянием между атомами в цепочки, меньшим чем межцепочечные расстояния. Наиболее изученным материалом A-15 является V_3Ga. Таким образом, 3D решетка атомов A встроена в матрицу, образованную атомами B. Аналогичным образом, связанные углеродные цепочки не свободны, а сформированы на гранях TM и TMO, что дает право говорить о 2D модели Лаббе–Фриделя.

тронов в приближении сильной связи имеет вид

$$E(k_x, k_y) = E_0 + 2t_x \cos(a_x k_x) + 2t_y \cos(a_y k_y),$$
$$|k_{x(y)}| \le \pi/a_{x(y)}, \qquad (1)$$

где $t_{x(y)}$ — энергия перескока электрона (hopping energy) между ближайшими соседями вдоль оси $\hat{x}(\hat{y})$, $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ — двумерный волновой вектор, E_0 — энергия центра зоны, которую в дальнейшем принимаем за нуль энергии, ширина зоны разрешенных состояний $W = 4(t_x + t_y)$. Впервые электронные характеристики FRL в приближении сильной связи были рассмотрены в работе [6]. Здесь для тех же целей мы используем подход работы [7] и получим результаты, в виде, удобном для дальнейшего использования в настоящей работе.

Соответствующая спектру (1) функция Грина $g(k_x, k_y)$ есть

$$g^{-1}(\omega, k_x, k_y) = \omega - E(k_x, k_y) + i0^+, \qquad (2)$$

где ω — энергетическая переменная. Так как $a_y > a_x = a$, положим $t_x = t$ и $t_y = \tau t$, где $\tau < 1$. При $\tau = 0$ имеем моноатомную цепочку (или, в случае атомов углерода, кумулен [1,6]), при $\tau = 1$ получаем квадратную решетку (SL — square lattice). Для дальнейшего нам понадобится функция Грина $g(\omega, \tau) = S \int_{\mathrm{BZ}} g(k_x, k_y) dk_x dk_y$, где $S = a_x a_y$ — площадь элементарной ячейки и интегрирование идет по зоне Бриллюэна FRL. Энергетическая плотность состояний $\rho(\omega, \tau) = -\pi^{-1} \mathrm{Im}\, g(\omega + i0^+, \tau)$ для 1D решетки ($\tau = 0$) равна

$$\rho_{1\mathrm{D}}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi t\sqrt{1-\varepsilon^2}}, \qquad (3)$$

где $\varepsilon = \omega/2t$ [1]; как показано в работе [7], плотность состояний квадратной решетки ($\tau = 1$) есть

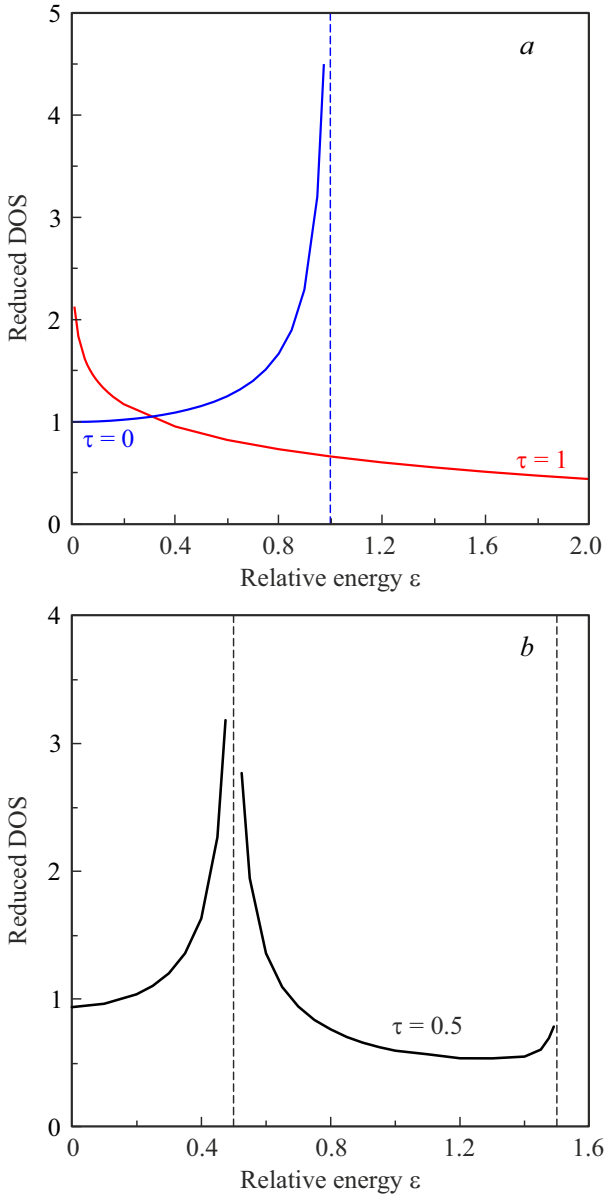
$$\rho_{\mathrm{SL}}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2 t} K(\kappa), \ \ \kappa = \sqrt{1-\varepsilon^2/4}, \qquad (4)$$

где $K(\ldots)$ — полный эллиптический интеграл первого рода [8,9]. Графики функций (3) и (4) представлены на рисунке *a*. Воспользовавшись схемой работы [7] для закона дисперсии (1), легко показать, что соответствующая функция Грина в энергетическом представлении равна

$$g(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{2\pi t} \frac{2}{\sqrt{\varepsilon^2 - (1-\tau)^2}} K(\kappa),$$
$$\kappa = \sqrt{\frac{4\tau}{\varepsilon^2 - (1-\tau)^2}}, \qquad (5)$$

а плотность состояний вида

$$\rho_{\mathrm{FRL}}(\varepsilon, \tau) = -\frac{1}{\pi^2 t}$$
$$\times \mathrm{Im}\left[\frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 - (1-\tau)^2}} K\left(\sqrt{\frac{4\tau}{\varepsilon^2 - (1-\tau)^2}}\right)\right] \qquad (6)$$



Зависимость от безразмерной энергии $\varepsilon = \omega/2t$ приведенных плотностей состояний $\rho*(\varepsilon) = \rho(\varepsilon, \tau) \cdot 2\pi t$: *a* — одномерной цепочки ($\tau = 0$) и квадратной решетки ($\tau = 1$); *b* — прямоугольной решетки при ($\tau = 0.5$). Изображена только правая половина четных функций $\rho*(\varepsilon)$. Пунктиром обозначены асимптоты.

отлична от нуля только в интервале $|\varepsilon| \le (1+\tau)$. Так как $K(1/\kappa) = iK(\kappa')$, при $(1-\tau) \le |\varepsilon| \le (1+\tau)$ имеем

$$\rho_{\mathrm{FRL}}(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{2\pi^2 t} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2 - (1-\tau)^2}} K\left(\sqrt{\frac{(1+\tau)^2 - \varepsilon^2}{4\tau}}\right). \qquad (7)$$

При $\varepsilon^2 < (1-\tau)^2$, $\tau \ne 1$, получаем функцию Грина вида

$$g(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{2\pi t} \frac{1}{i\sqrt{(1-\tau)^2 - \varepsilon^2}} K\left(i\sqrt{\frac{(1-\tau)^2 - \varepsilon^2}{4\tau}}\right). \qquad (8)$$

Сравнение рисунков a и b показывает, что при переходе от 1D и 2D структур к случаю $1 < \tau < 2$ плотность состояний решетки Лаббе–Фриделя в интервале $|\varepsilon| < 0.5$ носит характер плотности состояний 1D структуры, а при $0.5 < |\varepsilon| < 1.5$ — характер плотности состояний 2D решетки. Более подробное рассмотрение этого перехода приведено в работе [4].

2.2. Особенности термоэлектрических характеристик

В работе [10] на примере щелевого графена (gapped graphene) было впервые продемонстрировано, что резкие изменения плотности состояний при переходе из областей сплошного спектра в область щели, проявляются как специфические зависимости его термоэлектрических характеристик от энергии. Для карбинов этот эффект исследовался нами в работах [1,2]. Исходя из кинетического уравнения Больцмана в приближении времени релаксации τ_{rel}, получим выражение для диффузионной спектральной проводимости

$$\sigma(\mu) = e^2 = \rho(\mu)\upsilon^2(\mu)\tau_{\text{rel}}(\mu), \tag{9}$$

где μ — химический потенциал, e — элементарный заряд, υ — групповая скорость электрона.

Легко показать, что для прямоугольной решетки $\upsilon^2 = \upsilon_x^2 + \upsilon_y^2$, где, в соответствии с (1), $\upsilon_{x,y} = -2t_{x,y}a_{x,y}\sin(a_{x,y}k_{x,y})/\hbar$. Так как в методе Харрисона [11] для атомов, содержащих только s- и p-орбитали, матричные элементы взаимодействия $t \propto a^{-2}$, получим $t_x a_x^2 = t_y a_y^2 = |\eta|(\eta^2/m_e)$, где $\hbar$ — приведенная постоянная Планка, m_e — масса свободного электрона, η — численный коэффициент, определяемый типом гибридизации орбиталей и характером связи (σ или π): например, для sp-гибридизации и σ-связи значения $|\eta|$ равны 3.19, а для π-связи p-орбиталей — 0.63. Таким образом, имеем $m_e\upsilon^2 = 4|\eta|t[\sin^2(a_x k_x) + \tau\sin^2(a_y k_y)]$, так что среднее по зоне Бриллюэна значение квадрата скорости равно $\langle\upsilon^2\rangle_{\text{BZ}} \approx 2|\eta|t(1+\tau)/m_e$. Отсюда получаем, $\upsilon_x^2 = \langle\upsilon_2\rangle_{\text{BZ}}/(1+\tau)$ и $\upsilon_y^2 = \tau\langle\upsilon_2\rangle_{\text{BZ}}/(1+\tau)$. Так как в рамках квадратичной аппроксимации спектра (1) в центре зоны $\upsilon^2 \approx 2|\mu|/m_e$, а на границах зоны $\upsilon^2 \approx [2t(1+\tau) - \mu]/m_e$; при $\mu = 0$ и $\mu = \pm 2t(1+\tau)$ скорости $\upsilon_{x,y}$ обращаются в нуль.

В качестве термоэдектрических (TE) характеристик рассмотрим коэффициент Зеебека

$$S(\mu) = C_S\left(\frac{\partial \ln\sigma(\mu, T=0)}{\partial\mu}\right), \; C_S = -\pi^2 k_{\text{B}}^2 T/3e, \tag{10}$$

где k_{B} — постоянная Больцмана, T — температура, и фактор TE мощности $PF = \sigma S^2$. Если, в соответствие с золотым правилом Ферми, положить $\tau_{\text{rel}}(\mu) \propto \rho^{-1}(\mu)$ (наиболее популярная аппроксимация времени релаксации [1,12]), то вместо (10) получаем $\sigma(\mu) = e^2\upsilon^2(\mu)$. Тогда $S \equiv S_\upsilon = \upsilon^{-2}(\partial\upsilon^2/\partial\mu)$ и при $\mu \to 0$ имеем $|S(\bar{\mu})| \to |\bar{\mu}|^{-1}$ и $PF(\bar{\mu}) \to 0$; при $\bar{\mu} \to \pm(1+\tau)$ имеем $|S(\bar{\mu})| \to |(1+\tau) - \bar{\mu}|^{-1}$ и $PF(\bar{\mu}) \to 0$, где $\bar{\mu} = \mu/2t$.

Если же положить время релаксации $\tau_{\text{rel}}(\mu) = \text{const}$ [1,2,12], то получаем, что $S \propto (S_\upsilon + S_\rho)$, где, как и выше, $S_\upsilon = \upsilon^{-2}(\partial\upsilon^2/\partial\mu)$ и $S_\rho = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial\mu)$. Тогда при $\rho_{\text{FRL}}(\bar{\mu}) \propto |\bar{\mu}^2 - (1-\tau)^2|^{-1/2}$ имеем $S_\rho \propto |\bar{\mu}^2 - (1-\tau)^2|^{-1}$ и $PF \propto |\bar{\mu}^2 - (1-\tau)^2|^{-5/2}$. Воспользовавшись формулой (1), легко показать, что условие $\varepsilon_\pm = \pm(1-\tau)$ реализуется соответственно для волновых векторов ($k_x = 0$, $k_y = \pm\pi/a_y$) и ($k_x = \pm\pi/a_x$, $k_y = 0$). Расходимости на границах сплошного спектра имеют место при $\kappa \to 1$, когда $\varepsilon_\pm = \pm(1+\tau)$, т.е. в точке $\Gamma(k_x = 0,\ k_y = 0)$ двумерной эоны Бриллюэна и на ее границах ($k_x = \pm\pi/a_x$, $k_y = \pm\pi/a_y$). При этом функция $K(\kappa) \to \ln(4/\kappa')$, где $\kappa' = \sqrt{(1-\kappa^2}$ [8,9], так что $\kappa' = \sqrt{[\bar{\mu}^2 - (1+\tau)^2]/4\tau}$ и расходимость $\rho_{\text{FRL}}(\mu)$ является логарифмической (в квадратной решетке такая расходимость плотности состояний имеет место в середине зоны [7]).

Интересно отметить, что безразмерные эффективные массы электронов для движения электронов вдоль осей $\hat{x}$ и $\hat{y}$ равны $m_x = m_y = m_e/|\eta|$, что следует исключительно из скейлинга матричных элементов $t \propto a^{-2}$ по Харрисону [11].

3. Эпитаксиальная прямоугольная решетка

В соответствии с адсорбционном подходом к описанию электронных состояний эпитаксиальных 2D структур (эпислоев) (см. [1,2] и ссылки, приведенные там) вместо (2) нужно ввести функцию Грина эпитаксиальной RL (ERL):

$$G^{-1}(\omega, k_x, k_y) = g^{-1}(\omega, k_x, k_y) + \Sigma(\omega), \tag{11}$$

где отвечающая за взаимодействие с подложкой собственно-энергетическая часть (self-energy) $\Sigma(\omega) = \Lambda(\omega) - i\Gamma(\omega)$ и функции $\Lambda(\omega)$ и $\Gamma(\omega)$ описывают соответственно сдвиг и уширение уровней свободной структуры. При этом $\Gamma(\omega) = \pi V^2\rho_{\text{sub}}(\omega)$, где V — матричный элемент взаимодействия эпислоя с подложкой, характеризуемой плотностью состояний $\rho_{\text{sub}}(\omega)$, а $\Lambda(\omega) = \pi^{-1}P\int\Gamma(\omega')(\omega - \omega')d\omega'$ и символ P указывает на главное значение интеграла, который берется по всему энергетическому пространству. Можно показать, что полученные для FRL выражения (5)–(8) формально остаются в силе, но приведенную энергию ε следует заменить на $\varepsilon - \lambda(\varepsilon) + i\gamma(\varepsilon)$, где $\lambda(\varepsilon) = \Lambda(\varepsilon)/2t$ и $\gamma(\varepsilon) = \Gamma(\varepsilon)/2t$. Несмотря на кажущуюся простоту подобной замены, она вызывает значительные усложнение итоговых аналитических результатов. Так как в данной работе мы стремимся лишь к качественным оценкам (так как количественные результаты все равно не с чем сравнивать), то здесь, как и в работах [1,2], мы прибегнем к достаточно радикальным упрощениям.

3.1. TM-подложка

Адсорбционные свойства d-металлов, в том числе и их бороздчатых граней, известны уже давно (см. соот-

ветствующую информацию в [1]). Рассматривая немагнитные ТМ, зададим $\rho_{\text{sub}}(\omega)$ в виде

$$\rho_{\text{TM}}(\Omega_d) = \begin{cases} \rho_d, & |\Omega_d| \le W_d/2, \\ 0, & |\Omega_d| > W_d/2. \end{cases} \tag{12}$$

Здесь $\Omega_d = \omega - E_d$, $\rho_d = \text{const}$, E_d — энергия центра d-зоны, ширина которой равна W_d (модель Фриделя). Тогда функция уширения $\Gamma_d(\Omega_d) = \pi V_d^2 \rho_{\text{TM}}(\Omega_d)$, где V_d — матричный элемент взаимодействия d-состояний ТМ с состояниями прямоугольной решетки. Соответствующая функция сдвига есть

$$\Lambda_d(\Omega_d) = \frac{\bar{\Gamma}_d}{\pi} \ln\left|\frac{\Omega_d + W_d/2}{\Omega_d - W_d/2}\right|, \tag{13}$$

где $\bar{\Gamma}_d = \pi V_d^2 \rho_d$.

Для дальнейшего анализа прибегнем к упрощениям: имея в спектре свободной RL четыре особые точки $\varepsilon_{1\pm}$ и $\varepsilon_{2\pm}$ (рис. *b*), представим аппроксимационную плотность состояний в виде

$$\rho^{\text{ap}}_{\text{FRL}}(\varepsilon, \tau) = \frac{1}{2} \sum_{i=1,2;\, s=\pm} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{is}),$$

$$\varepsilon_{1\pm} = \pm(1+\tau) \text{ и } \varepsilon_{2\pm} = \pm(1-\tau), \tag{14}$$

где $\delta(\ldots)$ — дельта-функция Дирака. Плотность состояний эпитаксиальной ERL запишем в виде

$$\rho^{\text{ap}}_{\text{ERL}}(\varepsilon, \tau) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1,2;\, s=\pm} f_{is}(\varepsilon)_i,$$

$$f_{is}(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\bar{\gamma}_d}{[\varepsilon - \varepsilon_{is} - \lambda(\varepsilon)]^2 + \bar{\gamma}_d^2}, \tag{15}$$

где $\bar{\gamma}_d = \bar{\Gamma}_d/2t$, „ap“ у плотностей состояний в (14) и (15) указывают на их аппроксимационный характер.

Теперь перейдем к численным оценкам. Как показано в работе [13], для π-взаимодействия p-орбиталей $t \sim 3\,\text{eV}$, так что $W = 4t(1+\tau) \sim 18\,\text{eV}$ при $\tau = 0.5$. Для ТМ середины $4d$- и $5d$-рядов $W_d \sim 10\,\text{eV}$ [14]. Для бороздчатых граней (112) молибдена и вольфрама работы выхода находятся в пределах $\varphi_d \sim 4.4{-}4.7\,\text{eV}$, что близко к работам выхода углеродных структур $\varphi_{\text{C}} \sim 4.5\,\text{eV}$ (см. [1]). Поэтому в дальнейшем нас будет интересовать сравнительно узкий энергетический интервал $|\omega| \le 1.5\,\text{eV}$, т. е. $|\varepsilon|$, $|\mu| \le 0.25$. При этом зоны разрешенных состояний углеродной структуры и ТМ-подложки можно считать бесконечно широкими, откуда следует, что $\Lambda(\omega) = 0$ [15] и в (15) нужно положить $\lambda(\varepsilon) = 0$. Тогда числа заполнения ERL равны

$$\tilde{n}^{\text{ap}}_{\text{ERL}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1,2;\, s=\pm} F(\varepsilon_{is}), \;\; F(\varepsilon_{is}) = \frac{1}{\pi} \operatorname{arccot} \frac{\varepsilon_{is} - \mu}{\bar{\gamma}_d}. \tag{16}$$

Легко видеть, что при $\mu = 0$ из (16) получаем $\tilde{n}^{\text{ap}}_{\text{ERL}} = 1$, тильда в (16) и далее относится к характеристикам эпитаксиальных структур.

Введем параметр $\nu^{\text{ap}}_{\text{ERL}} = \partial \tilde{n}^{\text{ap}}_{\text{ERL}}/\partial\tau$, определяющий зависимость значений аппроксимационных чисел заполнения от константы межцепочечного взаимодействия τ. Так как величина τ пропорциональна степени покрытия поверхности адатомами Θ, параметр $\tilde{\nu}^{\text{ap}}_{\text{ERL}}$ характеризует концентрационные зависимости чисел заполнения адатомов $\tilde{n}_{\text{ERL}}$ и их зарядов $\tilde{Z}_{\text{ERL}} = 1 - \tilde{n}_{\text{ERL}}$, что является классической задачей физики адсорбции [16,17]. Легко показать, что

$$\tilde{\nu}^{\text{ap}}_{\text{ERL}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1,2;\, s=\pm} f_{is}(\mu) \Big(\frac{\partial \varepsilon_{is}}{\partial \tau}\Big),$$

$$\partial\varepsilon_{1\pm}/\partial\tau = -\partial\varepsilon_{2\pm}/\partial\tau = \pm 1, \tag{17}$$

где в функциях $f_{is}(\mu)$ нужно положить $\lambda(\varepsilon) = 0$. Очевидно, что при $\mu = 0$ получаем $\tilde{\nu}^{*}_{\text{ERL}} = 0$. Отметим, что по оценкам $\bar{\Gamma}_d \sim 1\,\text{eV}$ [1], т. е. $\bar{\gamma}_d \approx 0.17$ и, как показано выше, $|\mu| < 0.25$. При $|\mu| \ll (1 \pm \tau)$ получаем $f_{is} \sim \bar{\gamma}_d/\pi(1 \pm \tau)^2$. С точки зрения зависимостей $\tau(\Theta)$ наибольший интерес представляет область $|\mu| \sim 1 - \tau$. Полученные соотношения согласуются с хорошо известным экспериментальным фактом: с ростом μ заполнение уровней с энергией меньше μ возрастает, а больше μ уменьшается [18,19]. Случай малых $|\mu|$ интересен прежде всего тем, что атомы углерода остаются практически нейтральны, т. е. сохраняют то же состояние, что и в свободной структуре.

В заключение отметим, что в случае ТМ-подложки расходимости ТЕ характеристик, обсуждавшиеся в разд. 2, исчезают, превращаясь в соответствующие экстремумы. Интерес к экстремальным значениям коэффициента Зеебека и фактора ТЕ мощности обусловлен поисков материалов и гетероструктур, для которых $PF > 1$.

3.2. ТМО-подложка

Задача об одномерных углеродных структурах на бороздчатых гранях оксидов переходных металлов рассматривалась нами в работе [1]. При этом параллельные борозды образуют цепочки d-металлов и кислородных атомов (см., например, структуры рутила (001) и вюрцита $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$; отметим также, что бороздчатые грани характерны не только для ТМО, но и для оксидов sp-металлов: например грань (100) для решетки каменной соли (CaO и MgO) [20,21].

Известно, что валентная зона ТМО сформирована, главным образом, p-состояниями кислорода, а зона проводимости содержит d- и валентные s-состояния атомов переходного металла [1]. Теперь требуется определить функции $\Lambda(\omega)$ и $\Gamma(\omega)$. В работе [1] плотности состояний валентной зоны (V) и и зоны проводимости (C) описывались моделью Фриделя (12): $\rho_{V(C)}(\Omega_{V(C)})$, где $\Omega_{V(C)} = \omega - E_{V(C)}$ и ширины зон равны $W_{V(C)}$. Можно, однако, дополнительно упростить задачу и использовать модель плотности состояний Халдейна–Андерсона [18,19,22]:

$$\rho_{\text{TMO}}(\Omega) = \begin{cases} \bar{\rho}, & |\Omega| \ge E_g/2, \\ 0, & |\Omega| < E_g/2. \end{cases} \tag{18}$$

Здесь $\bar{\rho} = \text{const}$, $\Omega = \omega - E_0$, E_0 — энергия центра запрещенной зоны шириной E_g. Тогда уширение состояний RL есть $\bar{\Gamma} = \pi \bar{V}^2 \bar{\rho}$, где $\bar{V}$ — матричный элемент для описания взаимодействия p-состояний углерода с d-состояниями подложки, а их сдвиг равен

$$\Lambda(\Omega) = \frac{\bar{\Gamma}}{\pi} \ln\left|\frac{\Omega - E_g/2}{\Omega + E_g/2}\right|. \tag{19}$$

График функции (19) приведен на рис. 4 и 8.4 в работах [18,19]: его сравнение с графиком суммарной функции сдвига для ТМО-подложки $\Lambda(\omega) = \Lambda_V(\omega) + \Lambda_C(\omega)$ (рис. 1 в работе [1]), следует их качественное соответствие. Отметим, что выражения (18) и (19) хорошо подходят к описанию оксидов 4d- и 5d-металлов, характеризуемых достаточно широкими d-зонами, тогда как модель Фриделя лучше описывает оксиды 3d-металлов, обладающих узкими d-зонами. Если, однако, учесть наличие валентных s-состояний [23], то зону проводимости можно считать, как в (18), полубесконечной. Подобные упрощения вполне уместны, так как мы стремимся к получению лишь качественных результатов. Теперь, как и в случае ТМ-подложки, используем аппроксимацию (15). Здесь, однако, мы не можем априорно положить $\Lambda(\omega) = \lambda(\omega) = 0$, так как в спектре имеется запрещенная зона. Если, однако, особые точки $\varepsilon_{1\pm}$ и $\varepsilon_{2\pm}$ (рисунок b) попадают в область $\bar{\rho} = \text{const}$ и лежат в удалении от краев запрещенной зоны более чем на несколько $\bar{\gamma}$, то можно считать $\lambda(\omega) = 0$, и все выкладки предыдущего раздела справедливы. Если же какая-либо из особых точек попадает в запрещенную зону, то уширение соответствующего уровня отсутствует, а его сдвиг $\lambda(\omega) \neq 0$. Сложность оценок для эпислоев на ТМО обусловлена дефицитом информации по работам выхода оксидов φ_{TMO} (так, например, в монографии [20] и обзоре [21] какие-либо значения φ_{TMO} вообще не приводятся). Причины такой ситуации разъясняются в работах [24–27] и сводятся, главным образом к нестехиометрии ТМО (дефицитность по кислороду) и степенью окисления катиона.

Отметим, что, несмотря на использование полупроводниковой модели плотности состояний (15), с точки зрения стандартной зонной теории большинство ТМО с частично заполненными d-зонами являются металлами, что справедливо для большинство 4d- и 5d-соединений. То же утверждение относится и к ряду 3d-оксидов (например, Ti_2O, Fe_3O_4 и VO_2). Однако в случае узких d-зон (MnO, CoO, NiO, CuO) вследствие кулоновского отталкивания d-электронов (хаббардовское отталкивание) имеем изолятор.

4. Учет косвенного взаимодействия адатомов углерода в ERL

При формулировке модели Лаббе–Фриделя для FRL в разд. 2 мы считали, что как межатомное взаимодействие в цепочке, так и межцепочечное взаимодействие являются прямым, или кинетическим обменом электронами через перекрывающиеся орбитали ближайших соседей и описываются матричными элементами t_x и t_y. В исходном варианте модели [4,5] такой подход естествен, так как в соединениях A-15 расстояние между ближайшими соседями в цепочке a_x лишь на 22% меньше межцепочечного расстояния a_y. Если, однако, $a_y \gg a_x$, то следует говорить о непрямом, или косвенном межцепочечном обмене через электронные состояния подложки [15,17,19]. Воспользовавшись результатами работ [28–30], для ERL, сформированной на ТМ- и ТМО-подложках, матричные элементы $t_{x,y}$, можно представить в виде

$$t_{x,y}^{\text{ind}} \propto \frac{V_{\text{C/sub}}^2}{W_d} \frac{\sin(q_{x,y}^* a_{x,y}/2)}{(q_{x,y}^* a_{x,y}/2)}, \tag{20}$$

где $V_{\text{C/sub}}$ — усредненный по зоне Бриллюэна подложки матричный элемент взаимодействия p-состояний атомов углерода с d-зоной подложки, W_d — ширина d-зоны в ТМ или ТМО, $q_{x,y}^*$ — волновой вектор обрезания. Такое взаимодействия является аналогом РККИ-взаимодействия (RKKY — Ruderman–Kittel–Kosuya–Yosida) [15–17]. Несмотря на знакопеременный характер, косвенный обмен может приводить к возникновению регулярных структур: примером тому являются решетки, образуемые положительно заряженными адатомами щелочных и щелочно-земельных металлов [16,17].

В качестве простого примера влияния косвенного взаимодействия на фононный спектр эпиструктуры, рассмотрим центральные колебания (bond stretching vibrations) решетки FRL с продольными акустическими частотами $\bar{\omega}_{x,y}$, равными

$$M\bar{\omega}_{x,y}(q_{x,y}) = 4\alpha_{x,y} \sin^2(q_{x,y} a_{x,y}/2),$$
$$|q_{x,y}| \leq \pi/a_{x,y}, \tag{21}$$

где силовые константы центрального взаимодействия $\alpha_{x,y} = 4t_{x,y}/a_{x,y}^2$, $q_{x,y}$ — частоты продольных фононов, M — масса атома углерода [13]. Таким образом, $\alpha_x/\alpha_y = \tau\,(a_y/a_x)^2 = (a_y/a_x)^4$. По оценкам [13] для кумулена имеем $\alpha_x = 36\,\text{eV/Å}^2$, $\bar{\omega}_x(\pi/a_x) \approx 1800\,\text{cm}^{-1}$. В соответствие с данными работ [28–30] в случае ERL матричные элементы $t_{x,y}$ следует заменить на $\bar{t}_{x,y} = |t_{x,y} + t_{(,y)}^{\text{ind}}|$. Тогда, полагая $\eta = |t_{x,y}^{\text{ind}}|/t_{x,y} \ll 1$, получим $\tilde{\alpha}_{x,y} \approx \alpha_{x,y}[1 + \text{sgn}(t_{x,y}^{\text{ind}})\eta]$ и $\tilde{\bar{\omega}}_{x,y} \approx \bar{\omega}_{x,y}[1 + \text{sgn}(t_{x,y}^{\text{ind}})\eta]$. Сдвиг частот $\Delta\bar{\omega}_{x,y} = |\tilde{\bar{\omega}}_{x,y} - \bar{\omega}_{x,y}|$ достаточно легко фиксируется спектроскопическими методами.

5. Учет кулоновских взаимодействий в FRL и ERL

Воспользовавшись подходом работы [13], рассмотрим, как на полученные выше результаты влияет учет кулоновского отталкивания электронов с противоположными

спинами U, локализованных на одном атоме углерода, и короткодействующего отталкивания электронов ближайших соседей G в кумулене. Согласно работе [13], учет этих взаимодействий в немагнитном случае приводит к переходу электронов между ближайшими соседями, так что соседние атомы 1 и 2 в цепочке приобретают числа заполнения n_1 и n_2 и характеризуются энергетическими уровнями $E_{1,2} = E_0 + Un_{1,2}/2 + 2Gn_{2,1}$. При $U > G \gg t_x$ для свободного карбина в нулевом приближении по t_x энергия такой диатомной цепочки, приходящаяся на один атом, равна $(U - 2G)\nu^2$, откуда следует, что при $G > U/4$ выгодно энергетическое состояние с $\nu \neq 0$ и $n_{1,2} = 1 \pm \nu$, отвечающее волне зарядовой плотности (ВЗП) в цепочке (за неимением каких-либо данных по карбинам, воспользуемся данными для свободного графена, в котором без учета экранировки собственными электронами $U = 17.0$ eV, $G = 8.5$ eV, с учетом же таковой $U = 9.3$ eV, $G = 5.5$ eV [31]). Тогда закон дисперсии в цепочке принимает вид

$$E_x^{\pm}(k_x) = \pm\sqrt{(U/2 - 2G)\nu^2 + 4t_x^2\cos^2(k_x a_x)}, \qquad (22)$$

где $\nu = (n_1 - n_2)/2$. Из чисто электростатических соображений ясно, что в углах элементарной ячейки FRL должны находиться заряды противоположных знаков. Таким образом, наличие ВЗП в цепочке может приводить к возникновению двумерной ионной структуры. Исследование таких структур только начинается [32–34]

В случае эпикарбина, сильно взаимодействующего с ТМ- или ТМО-подложками (когда $\bar{\Gamma}_d \gg t$), условием возникновения ВЗП является выполнение неравенства $(2G - U/2) > 2\pi^2 t_x^2/\bar{\Gamma}_d$ [13]; общий случай рассмотрен в работах [32,33].

Перейдем теперь к ситуации, когда атомы цепочки обладают нескомпенсированный спиновым моментом $m = n_\sigma - n_{-\sigma}$, где спиновый индекс $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$, т.е. при $n_\uparrow n_\downarrow$. Для определения m удобно использовать модель Андерсона [15,19,34], согласно которой условием $m \neq 0$ при $n = 1$ является справедливость неравенства $U/\pi\bar{\Gamma} > 1$ [35]. Таким образом, для ERL на ТМ- и ТМО имеются две возможности: 1) соседние цепочки имеют одинаковые значения m (ферромагнитная структура ERL), 2) соседние цепочки имеют противоположные по знаку значения (антиферромагнитная структура ERL, при этом можно говорить о волне спиновой плотности (ВСП) в направлении $\hat{y}$). Оценить какой именно случай реализуется, проще всего используя результаты работы [28,36–38]: согласно этим источникам, знак магнитного взаимодействия зависит от взаиморасположения химического потенциала μ и уровня E_0 атома углерода. Если $\mu \sim E_0$ или $\mu \sim E_0 + U$ и $U \gg t$, то параллельное расположение спинов предпочтительно, в противном случае выгоднее антиферромагнитное состояние. Следует, однако, отметить, что эти результаты получены для магнитных примесей в *sp*-металлах с плотностью состояний $\rho_{\text{met}} = \text{const}$.

6. Заключение

Итак, мы рассмотрели двумерный вариант модели Лаббе–Фриделя, представляющую пересекающиеся цепочки углеродных атомов, образующие решетку с прямоугольной элементарной ячейкой. Такая структура не столь академична, как может показаться: в работе [39] обсуждается, например, реальность 2D квадратной решетки полония — единственного металла, массивные образцы которого обладают простой кубической решеткой. Вообще, интерес к 2D металлам возрастает [40–44]. Известно, что свойства 3D и 2D металлов близки, сходны и модели их описания (см. подробнее работу [45]. Растет интерес и к 2D ТМО [46–51]. Поэтому наш выбор подложек и приведенные здесь результаты будут, вероятно, полезны и для двумерных подложек — аналогов ТМ и ТМО. Отметим, что в настоящей работе представлены не результаты конкретных расчетов, а общие схемы, предлагаемые для описания свойств углеродных структур при увеличении поверхностной концентрации адатомов углерода Θ. Нам представляется, что на сегодняшний день именно такие схемы могут быть полезны для понимания свойств низкоразмерных углеродных структур, сформированных на ТМ и ТМО.

Наконец, следует отметить, что в работах [52,53] представлена ревизия стандартного подхода к описанию термоэлектрических свойств [54], в частности, формулы Мотта (10), для систем низкой размерности.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] С.Ю. Давыдов. ФТТ **66**, 723 (2024). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **66**, 701 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.05.58500.16].

[2] С.Ю. Давыдов. ФТТ **67**, 189 (2025).

[3] J. Labbe. Phys. Rev. **158**, 647 (1967).

[4] С.В. Вонсовский, Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. Наука, М. (1977). Гл. 5.

[5] Проблема высокотемпературной сверхпроводимости / Под ред. В.Л. Гинзбурга и Д.А. Киржница. Наука, М. (1977). Гл. 7.

[6] R. Piasecki. arXiv: 0804.1037.

[7] E. Kogan, G. Gumbs. arXiv: 2008.05544.

[8] И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. Наука, М. (1971).

[9] Б. Янке, Ф. Эмде, Ф. Лёш. Специальные функции. Формулы, графики, таблицы. Наука, М. (1977). [E. Janke, F. Emde, F. Lösch. Tafeln Höherer Funktionen. B.G. Teubner, Stutgart (1960)].

[10] А.А. Варламов, А.В. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г. Шарапов. УФН **182**, 1229 (2012). [A.A. Varlamov, A.V. Kavokin, I.A. Luk'yanchuk, S.G. Sharapov. Phys.-Uspekhi **55**, 1146 (2012)].

[11] W.A. Harrison. Phys. Rev. B **27**, 3552 (1983).

[12] С.Ю. Давыдов. ФТТ **65**, 2024 (2023). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **65**, 1942 (2023)].
[13] С.Ю. Давыдов. ФТП **53**, 971 (2019). [S.Yu. Davydov. Semiconductors **53**, 954 (2019)].
[14] V.Yu. Irkhin, Yu.P. Irkhin. arXiv: 9812072.
[15] Ч. Киттель. Квантовая теория твердых тел. Наука, М. (1967). Гл. 18 [C. Kittel. Quantum Theory of Solids. Wiley, N.Y. – London (1963). Ch. 18].
[16] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 125 (1977). [L.A. Bol'shov, A.P. Napartovich, A.G. Naumovets, A.G. Fedorus. Usp. Fiz. Nauk **122**, 125 (1977)].
[17] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 631 (1989). [O.M. Braun, V.K. Medvedev. **157**, 631 (1989)].
[18] С.Ю. Давыдов, С.В. Трошин. ФТТ **49**, 1583 (2007). [S.Yu. Davydov, S.V. Troshin. Solid State Phys. **49**, 1508 (2007)].
[19] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. „Лань“, СПб (2014). Гл. 8, 9.
[20] V.E. Henrich, P.A. Cox. The Surface Science of Metal Oxides. Cambridge Univ. Press (1994). Ch. 2.
[21] H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck, V. Staemmler. Rep. Prog. Phys. **59**, 283 (1996).
[22] F.D.M. Haldane, P.W. Anderson. Phys. Rev. B **6**, 2553 (1976).
[23] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1982). Гл. 19. [W.A. Harrison. Electronic Structure and the Properties of Solids. W.H. Freeman & Co., San Francisco (1980). Ch. 19].
[24] M.T. Greiner, L. Chai, M.G. Helander, W.-M. Tang, Z.-H. Lu. Adv. Funct. Mater. **22**, 4557 (2012).
[25] Z. Zhong, P. Hansmann. Phys. Rev. B **93**, 235116 (2016).
[26] W. Hayami, S. Tang, T.-W. Chiu, J. Tang. ACS Omega **6**, 14559 (2021).
[27] K. Cieslik, D. Wrana, M. Rogala, C. Rodenbücher, K. Szot, F. Krok. Crystals **13**, 1052 (2023).
[28] S. Alexander, P.W. Anderson. Phys. Rev. **133**, A1594 (1966).
[29] С.Ю. Давыдов. ФТТ **66**, 1609 (2024). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **66**, 1538 (2024)].
[30] С.Ю. Давыдов. ФТТ **54**, 1728 (2012). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **54**, 1619 (2012)].
[31] T.O. Wehling, E. Sasшoglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
[32] M. D'Onofrio, Y. Xie, A.J. Rasmusson , E. Wolanski, J. Cui, P. Richerme. Phys. Rev. Lett. **127**, 020503 (2021).
[33] S. Ono. arXiv: 2203.02122.
[34] Y.H. Teoh, F. Rajabi, R. Islam. Phys. Rev. A **109**, 032426 (2024).
[35] С.Ю. Давыдов. ФТТ **53**, 1650 (2017). [S.Yu. Davydov. Phys. Solid State **53**, 1674 (2017)].
[36] Т. Мория. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). Гл. 6 [T. Morya. Spin Fluctuations in Intinerant Electron Magnetism. Springer, Berlin (1985). Ch. 6].
[37] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Намагниченность карбина, сформированного на 3*d*-магнетиках. XXIX Симпозиум, 10–14 марта 2025 г., Нижний Новгород. Тезисы докладов, с. 367–368.
[38] С.Ю. Давыдов. ФТТ **67**, 372 (2025).
[39] S. Ono. Sci. Rep. **10**, 11810 (2020).
[40] J. Nevalaita, P. Koskinen. Phys. Rev. B **97**, 035411 (2018).
[41] J. Nevalaita, P. Koskinen. AIP Advances **10**, 065327 (2020).
[42] T. Wang, M. Park, Q. Yu, J. Zhang, Y. Yang. Mater. Today Adv. **8**, 100092 (2020).
[43] S. Ono. arXiv: 2007.06774.
[44] W.X. Zhou, H.J. Wu, J. Zhou, S.W. Zeng, C.J. Li, M.S. Li, R. Guo, J.X. Xiao, Z. Huang, W.M. Lv, K. Han, P. Yang, C.G. Li, Z.S. Lim, H. Wang, Y. Zhang, S.J. Chua, K.Y. Zeng, T. Venkatesan, J.S. Chen, Y.P. Feng, S.J. Pennycook, A. Ariando. Commun. Phys. **2**, 125 (2019).
[45] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. ФТП **57**, 758 (2023). [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik. Semiconductors **57**, 731 (2023)].
[46] K. Kalantar-zadeh, J.Z. Ou, T. Daeneke, A. Mitchell, T. Sasaki, M.S. Fuhrer. Appl. Mater. Today **8**, 73 (2016).
[47] T. Yang, T.T. Song, M. Callsen, J. Zhou, J.W. Chai, Y.P. Feng, S.J. Wang, M. Yang. Adv. Mater. Interfaces **6**, 1801160 (2019).
[48] H. van Gog, W.-F. Li, C. Fang, R.S. Koster, M. Dijkstra, M. van Huis. npj 2D Mater. Appl. **3**, 18 (2019).
[49] J. Azadmanjiri, P. Kumar, V.K. Srivastava, Z. Sofer. ACS Nano Mater. **3**, 3116 (2020).
[50] S.K. Radha, K. Crowley, B.A. Holler, X.P.A. Gao, W.R.L. Lambrecht, H. Volkova, M.-H. Berger, E. Pentzer, K.G. Pachuta, A. Sehirlioglu. J. Appl. Phys. **129**, 220903 (2021).
[51] H. Xie, Z. Li, L. Cheng, A.A. Haidry, J. Tao, Y. Xu, K. Xu, J.Z. Ou. iScience **25**, 103598 (2022).
[52] A.V. Kavokin, M.E. Portnoi, A.A. Varlamov, Y. Yerin. Phys. Rev. B **109**, 235405 (2024).
[53] Z.Z. Alisultanov, E.G. Idrisov, A.V. Kavokin. Phys. Rev. B **111**, 155430 (2025).
[54] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974). Гл. 7. [J.M. Ziman. Principles of the Theory of Solids. Cembridge Univ. Press, Cambridge (1972). Ch. 7].

Редактор А.Н. Смирнов