

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 (ТМ — transition metals) и их оксидов (ТМО — 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 ТМ и ТМО 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 ТМ и ТМО 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 А-15 [3–5], считавшихся в прошлом перспек-

тивными кандидатами на роль высокотемпературных сверхпроводников¹. 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 ТМ- и ТМО-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 элект-

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

тронов в приближении сильной связи имеет вид

$$E(k_x, k_y) = E_0 + 2t_x \cos(a_x k_x) + 2t_y \cos(a_y k_y),$$

$$|k_{x(y)}| \leq \pi/a_{x(y)}, \quad (1)$$

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

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

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 $g(\omega, \tau) = S \int_{\text{BZ}} g(k_x, k_y) dk_x dk_y$, где $S = a_x a_y$ — площадь элементарной ячейки и интегрирование идет по зоне Бриллюэна FRL. Энергетическая плотность состояний $\rho(\omega, \tau) = -\pi^{-1} \text{Im} g(\omega + i0^+, \tau)$ для 1D решетки ($\tau = 0$) равна

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

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

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

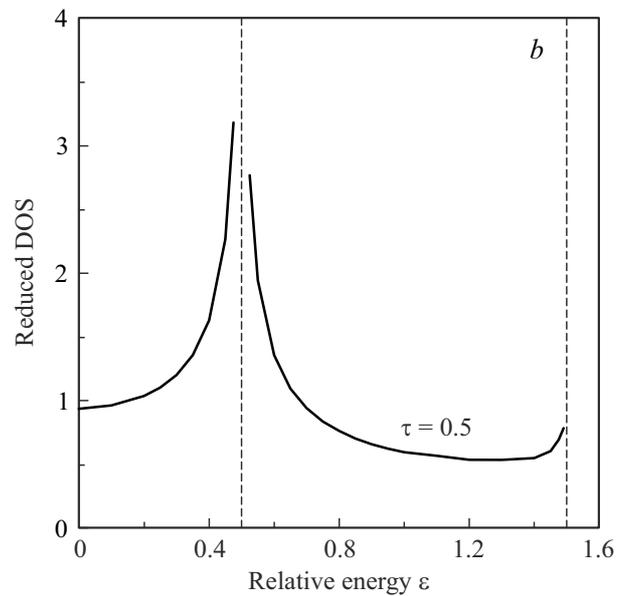
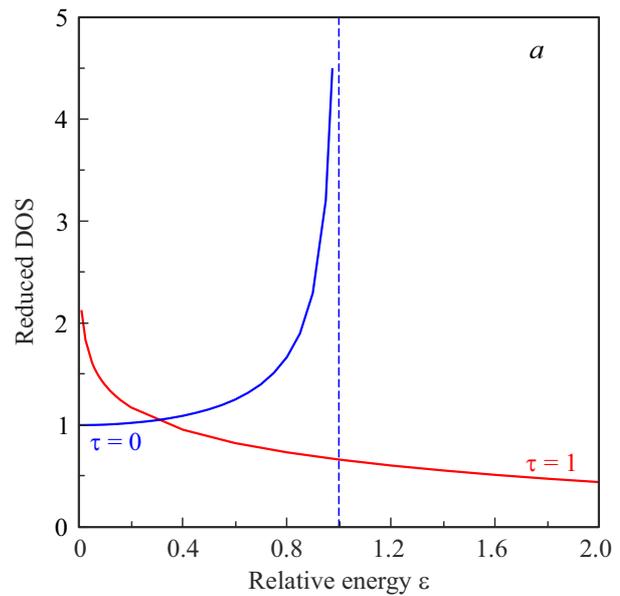
где $K(\dots)$ — полный эллиптический интеграл первого рода [8,9]. Графики функций (3) и (4) представлены на рисунке *a*. Воспользовавшись схемой работы [7] для закона дисперсии (1), легко показать, что соответствующая функция Грина в энергетическом представлении равна

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

$$\kappa = \sqrt{\frac{4\tau}{\varepsilon^2 - (1 - \tau)^2}}, \quad (5)$$

а плотность состояний вида

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



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 $|\varepsilon| \leq (1 + \tau)$. Так как $K(1/\kappa) = iK(\kappa')$, при $(1 - \tau) \leq |\varepsilon| \leq (1 + \tau)$ имеем

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

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

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

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

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

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

Легко показать, что для прямоугольной решетки $v^2 = v_x^2 + v_y^2$, где, в соответствии с (1), $v_{x,y} = -2t_{x,y}a_{x,y} \sin(a_{x,y}k_{x,y})/\hbar$. Так как в методе Харрисона [11] для атомов, содержащих только *s*- и *p*-орбитали, матричные элементы взаимодействия $t \propto a^{-2}$, получим $t_x a_x^2 = t_y a_y^2 = |\eta|(n^2/m_e)$, 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 $m_e v^2 = 4|\eta|t[\sin^2(a_x k_x) + \tau \sin^2(a_y k_y)]$, так что среднее по зоне Бриллюэна значение квадрата скорости равно $\langle v^2 \rangle_{\text{BZ}} \approx 2|\eta|t(1+\tau)/m_e$. Отсюда получаем, $v_x^2 = \langle v_2 \rangle_{\text{BZ}}/(1+\tau)$ и $v_y^2 = \tau \langle v_2 \rangle_{\text{BZ}}/(1+\tau)$. Так как в рамках квадратичной аппроксимации спектра (1) в центре зоны $v^2 \approx 2|\mu|/m_e$, а на границах зоны $v^2 \approx [2t(1+\tau) - \mu]/m_e$; при $\mu = 0$ и $\mu = \pm 2t(1+\tau)$ скорости $v_{x,y}$ обращаются в нуль.

В качестве термоэлектрических (ТЕ) характеристик рассмотрим коэффициент Зеебека

$$S(\mu) = C_S \left(\frac{\partial \ln \sigma(\mu, T=0)}{\partial \mu} \right), \quad C_S = -\pi^2 k_B^2 T / 3e, \quad (10)$$

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

Если же положить время релаксации $\tau_{\text{rel}}(\mu) = \text{const}$ [1,2,12], то получаем, что $S \propto (S_v + S_\rho)$, где, как и выше, $S_v = v^{-2}(\partial v^2 / \partial \mu)$ 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 $\kappa \rightarrow 1$, когда $\varepsilon_{\pm} = \pm(1+\tau)$, т.е. в точке $\Gamma(k_x = 0, k_y = 0)$ двумерной зоны Бриллюэна и на ее границах ($k_x = \pm\pi/a_x, k_y = \pm\pi/a_y$). При этом функция $K(\kappa) \rightarrow \ln(4/\kappa')$, 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 адсорбционным 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):

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

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 осложнения 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. ТМ-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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где $\bar{\gamma}_d = \bar{\Gamma}_d/2t$, „ар“ 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 $t \sim 3$ eV, так что $W = 4t(1 + \tau) \sim 18$ eV при $\tau = 0.5$. Для ТМ середины $4d$ - и $5d$ -рядов $W_d \sim 10$ eV [14]. Для бороздчатых граней (112) молибдена и вольфрама работы выхода находятся в пределах $\varphi_d \sim 4.4$ – 4.7 eV, что близко к работам выхода углеродных структур $\varphi_C \sim 4.5$ eV (см. [1]). Поэтому в дальнейшем нас будет интересовать сравнительно узкий энергетический интервал $|\omega| \leq 1.5$ eV, т.е. $|\varepsilon|, |\mu| \leq 0.25$. 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

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

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

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

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

$$\partial \varepsilon_{1\pm} / \partial \tau = -\partial \varepsilon_{2\pm} / \partial \tau = \pm 1, \quad (17)$$

где в функциях $f_{is}(\mu)$ нужно положить $\lambda(\varepsilon) = 0$. Очевидно, что при $\mu = 0$ получаем $\tilde{v}_{\text{ERL}}^{\text{ap}} = 0$. Отметим, что по оценкам $\bar{\Gamma}_d \sim 1$ 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 нейтральными, т.е. сохраняют то же состояние, что и в свободной структуре.

В заключение отметим, что в случае ТМ-подложки расходимости TE характеристик, обсуждавшиеся в разд. 2, исчезают, превращаясь в соответствующие экстремумы. Интерес к экстремальным значениям коэффициента Зеебека и фактора TE 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]:

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

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

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

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, характеризующихся 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 $\epsilon_{1\pm}$ и $\epsilon_{2\pm}$ (рисунок *b*) попадают в область $\bar{\rho} = \text{const}$ и лежат в удалении от краев запрещенной зоны более чем на несколько $\bar{\rho}$, 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 $\varphi_{\text{ТМО}}$ (так, например, в монографии [20] и обзоре [21] какие-либо значения $\varphi_{\text{ТМО}}$ 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 большинства $4d$ - 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 А-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

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

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 взаимодействие 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 фоновый спектр эпиструктуры, рассмотрим центральные колебания (bond stretching vibrations) решетки FRL с продольными акустическими частотами $\bar{\omega}_{x,y}$, равными

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

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 $\alpha_x = 36 \text{ eV/\AA}^2$, $\bar{\omega}_x(\pi/a_x) \approx 1800 \text{ cm}^{-1}$. В соответствии 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 $\bar{\alpha}_{x,y} \approx \alpha_{x,y} [1 + \text{sgn}(t_{x,y}^{\text{ind}})\eta]$ и $\bar{\omega}_{x,y} \approx \bar{\omega}_{x,y} [1 + \text{sgn}(t_{x,y}^{\text{ind}})\eta]$. Сдвиг частот $\Delta\bar{\omega}_{x,y} = |\bar{\omega}_{x,y} - \bar{\omega}_{x,y}|$ 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 кумулоне. 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 $(U - 2G)v^2$, откуда следует, что при $G > U/4$ выгодно энергетическое состояние с $v \neq 0$ и $n_{1,2} = 1 \pm v$, 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 такой $U = 9.3$ eV, $G = 5.5$ eV [31]). Тогда закон дисперсии в цепочке принимает вид

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

где $v = (n_1 - n_2)/2$. 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 эпискарбина, сильно взаимодействующего с ТМ- или ТМО-подложками (когда $\Gamma_d \gg t$), условием возникновения ВЗП является выполнение неравенства $(2G - U/2) > 2\pi^2 t_x^2 / \Gamma_d$ [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 $U/\pi\Gamma > 1$ [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 атомов 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, Stuttgart (1960)].
- [10] А.А. Варламов, А.В. Кавокин, И.А. Лукьянчук, С.Г. Шарпов. 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. Kühlenbeck, 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. Nayami, 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. Sasmoğlu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. Phys. Rev. Lett. **106**, 236805 (2011).
- [32] M. D'Onofrio, Y. Xie, A.J. Rasmussen, 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. Морья. Спиновые флуктуации в магнетиках с коллективизированными электронами. Мир, М. (1988). Гл. 6 [T. Morya. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Springer, Berlin (1985). Ch. 6].
- [37] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник. Намагниченность карбина, сформированного на 3d-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. Schirlioglu. 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. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1972). Ch. 7].

Редактор А.Н. Смирнов