

08

Адсорбция атомов редкоземельных элементов на нанопоре в графене

© С.Ю. Давыдов¹, О.В. Посредник²¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lesya1976@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 марта 2026 г.

В окончательной редакции 1 июня 2026 г.

Принято к публикации 1 июня 2026 г.

Адсорбция на кромке поры в однослойном графене рассмотрена двумя способами: в рамках упрощенной модели поверхностного димера и в рамках стандартной теории адсорбции с использованием низкоэнергетического приближения. Численные оценки выполнены для адсорбции атомов редкоземельных металлов. Оценки показали, что адатомы, находящиеся на кромке поры, сильнее связаны с подложкой, чем атомы, адсорбированные на идеальном графене. Оценка влияния пор на остальной графеновый лист рассматривается как разупорядочение последнего, что приводит к понижению его адсорбционной способности. Во всех рассмотренных случаях переход заряда с редкоземельного металла на графен составляет величину $\sim 0.9e$, где e — элементарный заряд, величина энергии адсорбции ~ 1.7 eV.

Ключевые слова: декорирование кромки поры, переход заряда, энергия адсорбции.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.18.63536.20673

Первоначальный интерес к пористому графену возник более 15 лет назад и был связан с получением мембран для разделения различных химических смесей [1]. Затем внимание сместилось к биосенсорам (для детектирования, например, таких молекул, как ДНК, РНК). Сейчас активно обсуждаются возможности использования пористых углеродных материалов для извлечения редкоземельных металлов из окружающей среды (см. работу [2] и приведенные в ней ссылки). Последние достижения в области получения пористого графена, изучения его свойств и их практического применения рассмотрены в обзорах [3–6]. Здесь под нанопорами будем понимать поры размером менее 50 nm, а однослойный графен, содержащий такие поры, будем именовать нанопористым графеном (nanopores graphene, NPG). В настоящей работе рассмотрим случай адсорбции непосредственно на нанопоре и сравним с адсорбцией на идеальном однослойном графене (single layer graphene, SLG).

Пусть радиус поры равен R_p . Так как на один атом графена приходится площадь $S_1 = 3\sqrt{3}a^2/4$ (где a — расстояние между ближайшими соседями в графене), количество вакансий, образующих такую пору, равно $N_{vac} = S_p/S_1 = 4\pi R_p^2/3\sqrt{3}a^2$. Периметр поры, т. е. длина кромки поры, $L_p = 2\pi R_p$. Для описания адсорбции атома на кромке поры (другими словами, декорирования поры) воспользуемся моделью поверхностного димера [7], достаточно радикально упростив ее. Адсорбционную связь образуют находящийся на кромке поры атом углерода с оборванной (dangling) sp^2 -орбиталью и сорбируемый атом. Матричный элемент σ -взаимодействия sp^2 -орбитали углерода и s -орбитали адатома, находящихся на расстоянии l_{ads} (длина адсорбционной связи), равен $V \equiv V_{sp^2/s} = \eta_{sp^2/s}(\hbar^2/m_e l_{ads}^2)$, где m_e — масса электрона,

$\eta_{sp^2/s} = 1.94$; для p -орбитали адатома $\eta_{sp^2/p} = 2.63$, что заметно превышает значения $\eta_{p/s} = 1.42$ и $\eta_{p/p} = 2.22$, характерные для адсорбции на p_z -орбиталях атомов углерода SLG [8].

Начнем с оценки полярности связи димера, образованного атомом углерода подложки и адсорбируемым атомом лантанидов. Будем считать, что эта связь образуется sp^2 -орбиталью атома углерода и s -орбиталью атомов редкоземельных металлов (rare-earth metals, REM) (доминирование $6s$ -электронов в адсорбционной связи SLG с REM показано в [9]). Согласно теории Харрисона [10], полярность связи $\alpha_p = V_{pol}/\sqrt{V^2 + V_{pol}^2}$, где полярная энергия $V_{pol} = (\epsilon_{sp^2} - I)/2$, энергия sp^2 -орбитали атома углерода равна $\epsilon_{sp^2} = (\epsilon_s + 2\epsilon_p)/3 = -13.84$ eV (величины атомных термов ϵ_s и ϵ_p приведены в [11]), I — энергии ионизации REM (принимаемые за энергии s -уровней) — были взяты из справочника [12]. Там же приведены значения атомных радиусов углерода $r_a(C) = 0.77$ Å и редкоземельных металлов $r_a(REM)$, сумма которых принимается за длину адсорбционной связи l_{ads} . Исходные данные и результаты расчета параметров представлены в таблице (значение r_a получено интерполяцией).

Энергию адсорбции можно представить в виде суммы ионной энергии и металлической составляющей: $E_{ads} = E_{ads}^{ion} + E_{ads}^{met}$ [13]. Первая может быть оценена как электростатическая энергия взаимодействия адатома с подложкой

$$E_{ads}^{ion} = -(Z_a^2 e^2 / 4r_a) D_{st}, \quad (1)$$

где для оценки положим заряд адатома $Z_a = \alpha_p$, e — элементарный заряд, $D_{st} = (\epsilon_{st} - 1)/(\epsilon_{st} + 1)$ — диэлектрическая поправка, статическая диэлектрическая про-

Атомные радиусы редкоземельных металлов $r_a(\text{REM})$, энергии ионизации I , потенциалы V_{pol} и V , полярность α_p связей, ионные E_{ads}^{ion} и металлические E_{ads}^{met} составляющие энергии адсорбции E_{ads} , отношение $\vartheta = (\alpha'_p/\alpha_p)^2$ (см. текст) и положения уровней энергии адатомов ε_a относительно точки Дирака, вычисленные по формуле (4)

Параметр	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$r_a(\text{REM}), \text{\AA}$	1.82	1.82	1.82	1.81	1.80	2.04	1.79	1.77	1.77	1.76	1.76	1.75	1.83
I	5.54	5.47	5.53	5.58	5.64	5.67	6.15	5.86	5.94	6.02	6.11	6.18	6.25
V_{pol}, eV	4.15	4.19	4.16	4.13	4.10	4.09	3.85	3.99	3.95	3.91	3.87	3.83	3.80
V, eV	2.20	2.20	2.20	2.20	2.20	1.87	2.26	2.29	2.29	2.11	2.11	2.33	2.19
α_p	0.88	0.88	0.88	0.88	0.88	0.90	0.86	0.87	0.87	0.88	0.88	0.85	0.87
$ E_{ads}^{ion} , \text{eV}$	0.63	0.63	0.63	0.63	0.63	0.59	0.61	0.63	0.63	0.65	0.65	0.61	0.61
$ E_{ads}^{met} , \text{eV}$	1.08	1.08	1.08	1.09	1.11	0.88	1.11	1.14	1.14	1.16	1.16	1.14	1.07
$ E_{ads} , \text{eV}$	1.71	1.71	1.71	1.72	1.74	1.47	1.72	1.77	1.77	1.81	1.81	1.75	1.68
ϑ	0.96	0.98	0.96	0.96	0.96	0.98	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93	0.91
ε_a, eV	0.96	1.03	0.97	0.92	0.86	0.87	0.35	0.64	0.56	0.48	0.39	0.32	0.25

нищаемость графена $\varepsilon_{st} = 2.4$ [14]. Оценить металлическую составляющую E_{ads}^{met} можно исходя из соотношения неопределенностей Гейзенберга: если неопределенность координаты электрона в адсорбируемом атоме составляет величину порядка атомного радиуса r_a (что соответствует кинетической энергии $\sim \hbar^2/2m_e r_a^2$), то переход этого электрона на графен делает его свободным, что приводит к выигрышу в энергии $\sim \hbar^2/2m_e r_a^2$. Если же переход заряда отсутствует, то при образовании адсорбционной связи неопределенность координаты электрона становится порядка l_{ads} . Тогда металлическую составляющую энергии адсорбции можно представить в виде

$$E_{ads}^{met} = -(\hbar^2/2m_e r_a^2)[Z_a + (1 - Z_a)(r_a^2/l_{ads}^2)]. \quad (2)$$

Из таблицы следует, что минимальные значения E_{ads} соответствуют адсорбции атомов Eu и Yb, для остальных же адсорбатов значения E_{ads} мало различаются; в точности этими же особенностями характеризуется величина энергии когезии E_{coh} лантанидов (см. рис. 2, а в [15]). Для того чтобы оценить роль пор, мы также рассчитали значения полярностей α'_p , вычисленные для адсорбционной связи p -орбитали атома углерода с s -орбиталью атома REM. Таким образом, имеем отношение $\vartheta = (\alpha'_p/\alpha_p)^2 = (E_{ads}^{ion})'/E_{ads}^{ion}$. Легко показать также, что $(E_{ads}^{met})'/E_{ads}^{met} < 1$. Отсюда следует, что величина энергии адсорбции атомов REM на поре $|E_{ads}|$ выше, чем величина $|E'_{ads}|$ для идеального графена. Отметим, что разность между этими характеристиками нарастает в ряду Ce $\rightarrow$ Yb.

Обратимся теперь к стандартной теории адсорбции, согласно которой функция Грина адатома равна $G_a^{-1}(\omega) = \omega - \varepsilon_a - \Lambda(\omega) + i\Gamma(\omega)$, где ω — энергия; $\Gamma(\omega) = \pi V^2 \rho_{sub}(\omega)$ и $\Lambda(\omega) = V^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{sub}(\omega')(\omega - \omega')^{-1} d\omega'$ — функции уширения и сдвига одноэлектронного уровня адатома ε_a ; $\rho_{sub}(\omega)$ — плотность состояний подложки; V — матричный элемент связи адатом–подложка [2]. Плотность состояний адатома $\rho_a(\omega) = \pi^{-1} \text{Im} G_a(\omega)$, число заполнения $n_a = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_a(\omega) d\omega$ и заряд адатома

$Z_a = 1 - n_a$. Плотность состояний $\rho_{sub}(\omega)$ для идеального бесщелевого SLG в низкоэнергетическом приближении и соответствующая функция сдвига для SLG $\Lambda(\omega)$ имеют вид

$$\rho_{sub}(\omega) = \begin{cases} 2|\omega|/\xi^2, & |\omega| \leq \xi, \\ 0, & |\omega| > \xi, \end{cases}$$

$$\Lambda(\omega) = (2V^2\omega/\xi^2) \ln|\omega^2/(\omega^2 - \xi^2)|, \quad (3)$$

где $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t}$ — энергия обрезания, t — интеграл перескока электрона между ближайшими соседями, за нуль энергии принята точка Дирака [16]. Перейдем к численным оценкам, положив, как и в [9],

$$\varepsilon_a = -I + e^2/4r_a - \phi_{SLG}, \quad (4)$$

где $\phi_{SLG} = 4.5 \text{ eV}$ — работа выхода для SLG. Так как в ряду лантанидов Ce $\rightarrow$ Yb атомные радиусы r_a различаются довольно слабо (см. таблицу), введем среднее значение $\langle r_a \rangle = 1.8 \text{ \AA}$ и положим $\varepsilon_a = -I + \phi_{SLG} + e^2/4\langle r_a \rangle$. Тогда для начала и конца $4f$ -ряда получим соответственно $\varepsilon_a \sim 1$ и $\sim 0.3 \text{ eV}$, а $\langle V \rangle = 1.94\hbar^2/m_e \langle l_{ads} \rangle^2 = 2.24 \text{ eV}$, где $\langle l_{ads} \rangle = r_a(\text{C}) + \langle r_a \rangle$ и $r_a(\text{C}) = 0.77 \text{ \AA}$ [12]. Введем безразмерный сдвиг $\lambda(x) = \Lambda(\omega)/t = v(\omega/t) \ln|\omega^2/(\omega^2 - \xi^2)|$, где $v = 2V^2/\xi^2$; при $t = 2.8 \text{ eV}$ [14] среднее значение $v \approx 0.06$. Из таблицы следует, что величина $x_a = \varepsilon_a/t$ убывает в ряду Ce $\rightarrow$ Yb от 0.3 до 0.1, при этом $\lambda(x_a)$ изменяется от -0.1 до -0.05 . Полагая для простоты $x^* \approx x_a + \lambda(x_a)$, где $x^* = \omega^*/t$, получаем $x^* \sim x_a \ll 1$. Тогда $n_a \approx \pi^{-1} \text{arccot}[(x_a - \bar{\mu})/\gamma_*]$, где $\bar{\mu} = \mu/t$ и $\gamma_* = \Gamma_*/t = 2\pi v|x_a|$. В рассматриваемом нами случае $\varepsilon_a > 0$ при $\mu = 0$ получаем $Z_a = 1 - n_a \approx 4\pi V^2/\xi^2$ независимо от величины x_a , что является особенностью SLG: наличие точки Дирака и линейность плотности состояний в ее окрестности. Таким образом, при адсорбции REM на недопированном SLG для всех лантанидов $n_a \sim 0.1$. Так как для графена $\varepsilon_{st} = 2.4$, получаем $E_{ads}^{ion} \approx -0.7 \text{ eV}$, $E_{ads}^{met} \approx -1 \text{ eV}$ и

$E_{ads} \approx -1.7 \text{ eV}$. Следует констатировать отличное совпадение полученных значений энергий с результатами расчета в рамках упрощенной модели поверхностного димера (см. таблицу). Близкие результаты получены для бездефектного графена в M -модели, которая является более строгой по сравнению с низкоэнергетическим приближением и учитывает особенности плотности состояний SLG [9]. Что касается адсорбции REM на идеальном SLG, то легко показать, что в отсутствие допирования заряд адатомов $Z'_a \approx 4\pi(V')^2/\xi^2$. Так как $V' < V$, легко показать (как и в случае поверхностного димера), что значения энергий ионной и металлической составляющих адсорбционной связи меньше, чем при адсорбции на пору.

Встает вопрос, как наличие пор сказывается на сплошных (не содержащих пор) участках SLG. Если предположить, что каждая пора создает свое деформационное поле (см. задачу 4 в § 13 в [17]), то ясно, что при конечной концентрации и случайном расположении пор весь графеновый лист неоднородно деформирован. При этом все атомы углерода находятся в смещенных позициях. Такую структуру будем рассматривать как аморфную, или разупорядоченную, и предположим, что для NPG можно использовать предложенную в [18] плотность состояний вида

$$\tilde{\rho}_{sub}(\omega) = C^{-1} \begin{cases} \sqrt{\omega^2 + w^2}, & |\omega| \leq \xi, \\ 0, & |\omega| > \xi, \end{cases}$$

$$C = \frac{\xi^2}{2} \left(\sqrt{1 + \delta^2} + \delta^2 \ln \frac{1 + \sqrt{1 + \delta^2}}{\delta} \right), \quad (5)$$

где w — энергия разупорядочения, $\delta = w/\xi$ — безразмерный параметр разупорядочения; здесь и далее тильда над символом указывает на наличие пор в рассматриваемой структуре. При $w = 0$ выражение (5) переходит в (3). Графики плотности состояний $\tilde{\rho}_{sub}(\omega)$ и соответствующей функции сдвига приведены на рис. 1 в [18]. Там же показано, что в случае электроположительной адсорбции, когда адсорбат выступает как донор, разупорядоченность подложки с бесцелевым электронным спектром приводит к уменьшению перехода заряда с адатома на подложку и величин $|E_{ads}^{ion}|$, E_{ads}^{met} .

Итак, в настоящей работе ранее предложенные авторами подходы (модель поверхностного димера, разупорядочение) используются для описания декорирования атомами REM кромки поры. Показано, что переход заряда между атомами графена и редких земель составляет величину $\sim 0.9e$, а величина энергии адсорбции $|E_{ads}| \sim 1.7 \text{ eV}$. В рамках модели поверхностного димера продемонстрировано, что значения $|E_{ads}|$ для поры выше, чем для идеального графена, причем разность между этими энергиями нарастает в ряду $\text{Ce} \rightarrow \text{Yb}$. Результаты работы, на наш взгляд, полезны не только для понимания адсорбционных свойств нанопористого графена (переход заряда, энергия адсорбции), но и для каталитических и сенсорных приложений. В заключение

отметим, что продекларированный Геймом в [19] интерес к пустотам в 2D-структурах действительно имеет место: см. недавние обзоры [1,3–5], а также работу [20].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Kausar, I. Ahmad, O. Aldaghri, K.H. Ibraou, M.H. Eisa, T.D. Lam, *Nanocomposites*, **10**, 138 (2024). DOI: 10.1080/20550324.2024.2335690
- [2] С.Ю. Давыдов, О.В. Посредник, Письма в ЖТФ, **52** (1), 47 (2026). DOI: 10.61011/PJTF.2026.01.61921.20447 [S.Yu. Davydov, O.V. Posrednik, *Tech. Phys. Lett.*, **52** (1), 42 (2026). DOI: 10.61011/TPL.2026.01.62817.20447].
- [3] M. Ni, L. Zhou, Y. Liu, R. Ni, *Front. Chem.*, **11**, 1205280 (2023). DOI: 10.3389/fchem.2023.1205280
- [4] M. Russo, M.R.T. Camillo, R. La Tella, F. Rigano, P. Donato, L. Mondello, P. Dugo, *J. Chromatogr. A*, **1719**, 464728 (2024). DOI: 10.1016/j.chroma.2024.464728
- [5] T. Qin, T. Wang, J. Zhu, *Commun. Chem.*, **7**, 154 (2024). DOI: 10.1038/s42004-024-01222-2
- [6] Q. Sun, M. Dai, J. Hong, S. Feng, C. Wang, Z. Yuan, *Int. J. Mol. Sci.*, **26**, 1709 (2025). DOI: 10.3390/ijms26041709
- [7] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов, А.А. Лебедев, Письма в ЖТФ, **45** (9), 40 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.09.47713.17730 [S.Yu. Davydov, A.V. Zubov, A.A. Lebedev, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (5), 461 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019050043].
- [8] С.Ю. Давыдов, Г.И. Сабирова, Письма в ЖТФ, **37** (11), 51 (2011). [S.Yu. Davydov, G.I. Sabirova, *Tech. Phys. Lett.*, **37** (6), 515 (2011). DOI: 10.1134/S1063785011060034].
- [9] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **55** (7), 1433 (2013). [S.Yu. Davydov, *Phys. Solid State*, **55** (7), 1536 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413070093].
- [10] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B*, **27**, 3592 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.3592
- [11] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B*, **31**, 2121 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevB.31.2121
- [12] *Физические величины. Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991).
- [13] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник, *Элементарное введение в теорию наносистем* (Лань, СПб., 2014), гл. 9.
- [14] T.O. Wehling, E. Sasoglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 236805 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.236805
- [15] J.M. Willis, W.A. Harrison, *Phys. Rev. B*, **29**, 5486 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.29.5486
- [16] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro Neto, *Phys. Rev. B*, **73**, 125411 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.125411
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Теория упругости* (Наука, М., 1987), гл. II.
- [18] С.Ю. Давыдов, ФТТ, **57** (5), 1017 (2015). [S.Yu. Davydov, *Phys. Solid State*, **57** (5), 1033 (2015). DOI: 10.1134/S106378341505008X].
- [19] A.K. Geim, *Nano Lett.*, **21**, 6356 (2021). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c02591
- [20] A.B. Савин, А.П. Клинов, ФТТ, **67** (11), 2173 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62145.303-25 [A.V. Savin, A.P. Klinov, *Phys. Solid State*, **67** (11), 2084 (2025). DOI: 10.61011/PSS.2025.11.62968.303-25].