



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2023.2.5>

УДК 544.18

ББК 24.816.1

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРОУГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ДАТЧИКИ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ¹

Евгений Сергеевич Дрючков

Старший преподаватель, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
dryuchkov@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Ирина Владимировна Запороцкова

Доктор физико-математических наук, профессор,
директор института приоритетных технологий,
Волгоградский государственный университет
zaporotskova@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Дарья Александровна Звонарева

Ассистент, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
zvonaireva@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Лев Васильевич Кожитов

Доктор технических наук, профессор, кафедра технологии материалов электроники,
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
kozitov@misis.ru
Ленинский просп., 4, 119049 г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. В данной работе рассмотрено теоретическое исследование сенсорных свойств функционализированной аминогруппой бороуглеродной нанотрубки типа зигзаг (6,0), содержащей равное количество углерода и бора. Такая нанотрубка могла бы выступать элементом сенсорного устройства для охраны окружающей среды. Моделирование выполнено в рамках модели молекулярного кластера с использованием расчетного метода DFT, функционала B3LYP и базисного набора 6-31G. Получены основные характеристики функционализации нанотрубки, ее сорбционной и сенсорной активности в отношении атомов щелочных металлов Li, Na, K. Сделан вывод о применимости полученной системы для обнаружения присутствия атомов щелочных металлов.

Ключевые слова: бороуглеродная нанотрубка, сенсорные свойства, функциональная аминогруппа, модель молекулярного кластера, щелочные металлы, теория функционала плотности, квантово-химические исследования.

Введение

В последнее время все больше людей осознают необходимость охраны окружающей среды и поиска новых способов защиты нашей планеты от различных видов загрязнений. В этой связи наука и технологии играют важную роль в поиске новых решений для защиты окружающей среды. Одной из инновационных разработок являются бороуглеродные нанотрубки, содержащие равное количество атомов бора и углерода. Модификация таких нанотрубок аминной группой позволила бы использовать их для создания высокочувствительных сенсорных датчиков, которые помогут контролировать уровень лития, натрия, калия в окружающей среде и предотвращать их негативное влияние на природу и здоровье людей.

Таким образом, разработка сенсорных датчиков на основе бороуглеродных нанотрубок, модифицированных аминной группой, имеет большой потенциал для защиты окружающей среды. В данной статье мы рассмотрим подробнее свойства этих материалов, их применение в качестве сенсорных датчиков для обнаружения щелочных металлов.

Одним из преимуществ использования бороуглеродных нанотрубок является их низкая стоимость производства по сравнению с традиционными материалами, такими как кремний. Кроме того, такие нанотрубки могут быть применены для обнаружения не только количества щелочных металлов [6], но и других видов загрязнений, таких как токсичные газы и вредные химические вещества [2].

Существует ряд исследований, которые подтверждают эффективность бороуглеродных нанотрубок в качестве сенсорных материалов [1; 7; 8]. Кроме того, возможна модификация нанотрубок, которая способствовала бы улучшению их чувствительности и селективности к определенным типам загрязнений.

Однако, несмотря на перспективность данной технологии, ее применение в промышленных масштабах до сих пор ограничено из-за недостаточной степени понимания свойств бороуглеродных нанотрубок и необходимости проведения дополнительных исследований.

Тем не менее разработка бороуглеродных нанотрубок, модифицированных аминной группой, имеет большой потенциал для создания высокочувствительных сенсорных датчиков, которые могут помочь в защите окружающей среды от загрязнения. Это может быть важным шагом в направлении устойчивого развития и сохранения природных ресурсов нашей планеты.

Материалы и методы

В данной работе в рамках модели молекулярного кластера рассмотрена полупроводниковая нехиральная (6,0) бороуглеродная ВС нанотрубка типа «зиг-заг», содержащая 50 % атомов бора и 50 % атомов углерода. Ее модель представлена на рисунке 1. Нанотрубка была кеппирована с двух концов атомами водорода.

Моделирование выполнено с использованием расчетного метода DFT [3], функционала B3LYP [5] и базисного набора 6-31G [4].

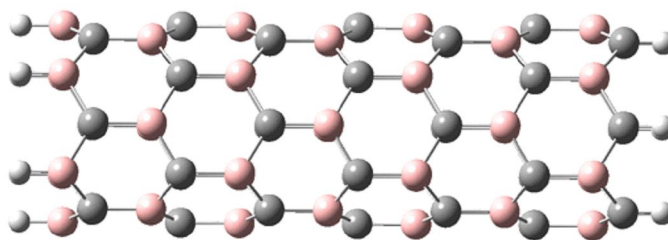


Рис. 1. Модель нехиральной (6,0) бороуглеродной нанотрубки, используемой в работе

Модель молекулярного кластера

Модель молекулярного кластера – это один из методов теоретической химии, который используется для описания молекулярных систем, состоящих из множества молекул или атомов, связанных между собой в определенной структуре.

В этом методе молекулярная система рассматривается как кластер, то есть набор молекул, связанных между собой в определенной структуре. Каждая молекула в кластере рассматривается как отдельная сущность, связанная с другими молекулами в кластере с помощью слабых межмолекулярных сил, таких как вандерваальсовы взаимодействия или водородные связи.

Модель молекулярного кластера позволяет описывать молекулярные системы с более высокой точностью, чем метод молекулярной механики, который рассматривает молекулы как отдельные объекты без учета межмолекулярных взаимодействий.

Кроме того, метод находит широкое применение в различных областях химии, таких как катализ, фотохимия, биофизика, химия наноматериалов и многих других. Он используется для исследования реакционных механизмов, свойств поверхностей, структуры и свойств молекул, а также для разработки новых материалов и катализаторов.

Данный метод имеет свои преимущества и недостатки. Одним из главных преимуществ метода является возможность учета межмолекулярных взаимодействий, что позволяет описывать системы с более высокой точностью. Также метод позволяет изучать большие молекулярные системы, включая наноматериалы и биологические макромолекулы.

Недостатками метода является то, что он считается вычислительно затратным, что ограничивает его применение для изучения очень больших молекулярных систем. Кроме того, метод не всегда точен, особенно в случаях, когда взаимодействия между молекулами являются сильными или когда происходят реакции с участием разрыва или образования химических связей.

Для устранения недостатков метода молекулярного кластера используются раз-

личные модификаторы, такие как комбинирование с другими методами расчета, например, методом функционала плотности, или использование более точных функционалов и базисных наборов для расчета взаимодействий между молекулами.

Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) является одним из основных инструментов квантово-химических расчетов. Он позволяет описывать электронную структуру молекул и твердых тел, используя функционал электронной плотности.

Основная идея метода DFT заключается в том, что энергия системы может быть выражена через ее электронную плотность, которая является распределением вероятности расположения электронов в пространстве. Для расчета электронной плотности используется уравнение Кона – Шэма, которое сводит задачу расчета энергии системы к задаче минимизации функционала электронной плотности.

Одним из преимуществ метода DFT является его высокая точность и универсальность. Он может использоваться для расчета широкого диапазона систем, включая молекулы, кластеры, поверхности и кристаллы. Кроме того, метод DFT позволяет получать информацию о различных свойствах системы, таких как геометрические параметры, спектры и термодинамические характеристики.

Существует множество различных функционалов электронной плотности, которые могут быть использованы в методе DFT. Они различаются по своей точности, универсальности и вычислительной сложности.

Одной из важных задач при использовании метода DFT является выбор подходящего функционала для конкретной системы. Это может потребовать определенного опыта и экспериментов, поэтому важно иметь понимание основных принципов метода и его ограничений.

Функционал B3LYP

Функционал B3LYP (от англ. Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr) является одним

из наиболее широко используемых функционалов в методе функционала плотности (DFT) для расчетов молекулярных систем.

Описываемый функционал является комбинацией трех других функционалов: Ли – Янга, Бекке и Парра. Каждый из этих функционалов описывает разные аспекты электронной структуры системы и вносит свой вклад в расчет энергии.

Функционал Ли – Янга используется для описания вклада кинетической энергии электронов, функционал Бекке описывает взаимодействие между электронами и ядрами, а функционал Парра описывает корреляционную энергию между электронами.

Кроме того, функционал B3LYP включает в себя дополнительные параметры, которые позволяют настраивать его для определенных типов систем и свойств. Например, параметр α определяет долю обменной энергии в функционале, а параметр β определяет долю корреляционной энергии.

Функционал B3LYP обычно используется для расчета молекулярных систем, включая органические молекулы, металлокомплексы и биологические молекулы. Он дает достаточно точные результаты для большинства типов систем и свойств, хотя могут быть исключения, например, для систем с сильным взаимодействием электронов.

Базисный набор 6-31G

Базисный набор 6-31G является одним из наиболее распространенных базисных наборов в методе квантовой химии для расчетов молекулярных систем. Он был разработан в 1980 году в рамках метода Hartree – Fock.

Название 6-31G обозначает основные характеристики базисного набора. Число 6 указывает на количество гауссовых функций, используемых для описания электронной оболочки атомов в молекуле, а числа 3 и 1 указывают на количество гауссовых функций, используемых для описания функций типа d и p соответственно.

Таким образом, для атомов, которые могут образовывать связи в молекуле, таких как углерод, кислород и азот, используются шесть гауссовых функций для описания $1s$, $2s$ и $2p$ орбиталей. Для атомов, которые не об-

разуют связей в молекуле, например, инертных газов, используется только одна гауссова функция для описания $1s$ орбитали.

Базисный набор 6-31G также включает в себя дополнительные функции, которые учитывают поляризацию электронных облаков атомов и позволяют улучшить точность расчетов. Например, для каждого атома добавляются дополнительные функции типа d и p , которые описывают поляризацию его электронной оболочки в ответ на заряды и поля соседних атомов.

6-31G обычно используется для расчетов молекулярных систем в области органической химии, и дает достаточно точные результаты для большинства типов систем и свойств, хотя могут быть исключения для сложных систем, таких как металлокомплексы или биологические молекулы, где могут понадобиться более сложные базисные наборы.

Результаты исследования

Процесс функционализации бороуглеродной нанотрубки

Для улучшения сенсорных свойств ВС нанотрубки ее поверхность была функционализирована аминной группой ($-NH_2$), наличие которой может привести к повышению чувствительности нанотрубок к различным атомам и молекулам.

Функционализация поверхности бороуглеродной нанотрубки осуществлялась путем присоединения аминной группы к двум возможным центрам поверхности нанотрубки с шагом $0,1 \text{ \AA}$: 1 – атом углерода (C) поверхности; 2 – атом бора (B) поверхности нанотрубки. Функциональная группа располагалась примерно в центре кластера бороуглеродной нанотрубки для исключения эффекта влияния краевых атомов. На каждом шаге система подвергалась оптимизации для получения энергетически выгодной геометрии присоединяемой функциональной группы.

При функционализации ВС нанотрубки аминной группой на первый возможный центр, а именно на атом углерода, минимальное расстояние, на котором образуется химическая связь между нанотрубкой и аминной группой, равно $1,5 \text{ \AA}$, что соответствует

энергии 2,05 эВ. Ширина запрещенной зоны в этом случае равна 0,81 эВ, в то время как немодифицированная бороуглеродная нанотрубка имеет ширину запрещенной зоны равную 1,06 эВ. При функционализации на атом бора минимальное расстояние, на котором образуется химическая связь между нанотрубкой и аминной группой, равно 1,6 Å, что соответствует энергии 1,63 эВ. Ширина запрещенной зоны равна 0,84 эВ. При этом, в обоих случаях, происходит перенос электронной плотности между нанотрубкой и аминной группой. Можно сделать вывод, что проводимость в системе обеспечивается не только за счет переноса электронов, но еще и за счет изменения ширины запрещенной зоны в полученных комплексах. Расстояния и энергии взаимодействия отражены в кривой на рисунке 2.

На рисунке 3 представлены графики плотности состояний, показывающие вклад аминной группы на зонное строение бороуглеродной нанотрубки.

Сорбционное взаимодействие комплекса с атомами щелочных металлов

К полученному комплексу «BC-NH₂» приближались атомы щелочных металлов (литий, натрий, калий) для определения расстояний и энергии сорбционного взаимодействия, а именно с шагом, равным 0,1 Å, к одному из атомов водорода функциональной группы. По результатам моделирования построены энергетические кривые (рис. 4), отражающие расстояние взаимодействия и соответствующую энергию сорбционного взаимодействия атомов щелочных металлов с

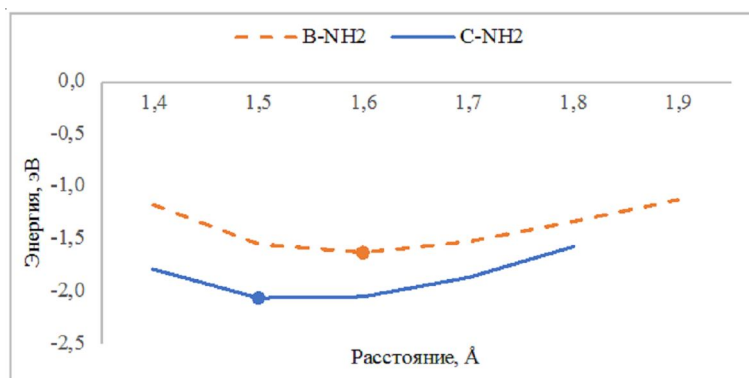


Рис. 2. Кривая процесса функционализации нанотрубки аминной группой

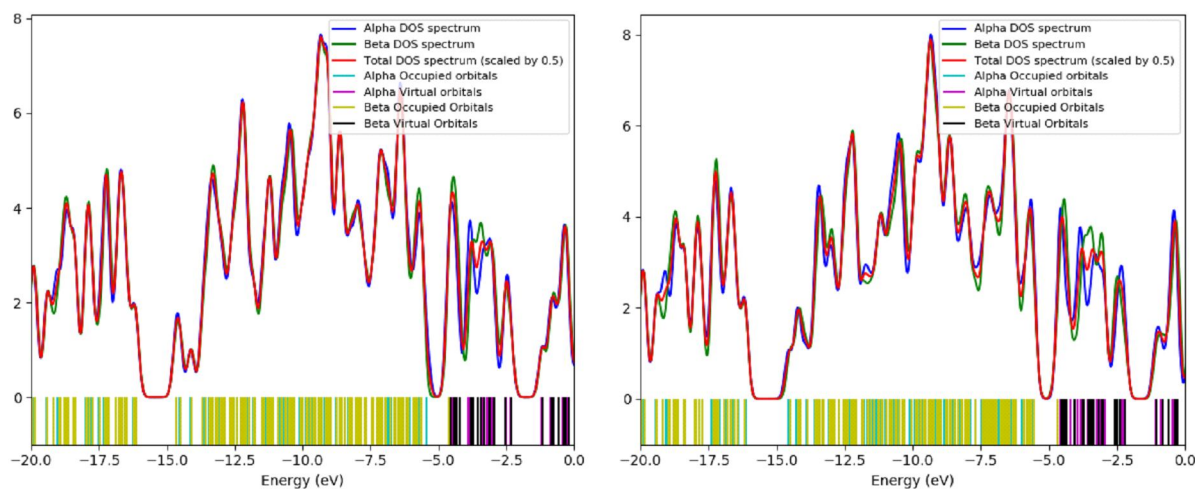


Рис. 3. Графики плотности состояний процесса функционализации нанотрубки: слева – на атом углерода поверхности; справа – на атом бора поверхности

функционализированной бороуглеродной нанотрубкой.

Анализ результатов показал, что процесс взаимодействия выбранных атомов металла с атомом водорода группы является безбарьерным. Кроме того, из-за достаточно большого расстояния взаимодействия между аминной группой и щелочными металлами (оно соответствует минимуму на кривой энергии) это взаимодействие может быть квалифицировано как слабое вандерваальсово взаимодействие, что позволяет многократно использовать датчик, так как между ним и атомом щелочного металла не образуются химические связи. Датчик, модифицированный аминной группой, способен регистрировать изменение значения барьера Шоттки между электродами сенсорного устройства и системой «BC-NH₂». Определенные параметры взаимодействия приведены в таблице 1.

Сканирование виртуальной поверхности, содержащей атомы щелочных металлов

После того, как стали известны расстояния, на которых функционализированная нанотрубка взаимодействует с атомами щелочных металлов, было осуществлено сканирование произвольной виртуальной поверхности, на которой подразумевается наличие этих атомов, для оценки сенсорного взаимодействия между ними и комплексами «BC-NH₂». Сканирование проводилось вдоль атомов водорода аминной группы на расстоянии, отраженном в таблице 1. Этот путь показан пунктирной линией на рисунке 5.

Полученные данные отражены в таблице 2. Расстояние 2,6 Å соответствует положению исследуемых атомов ровно между атомами водорода аминной группы.

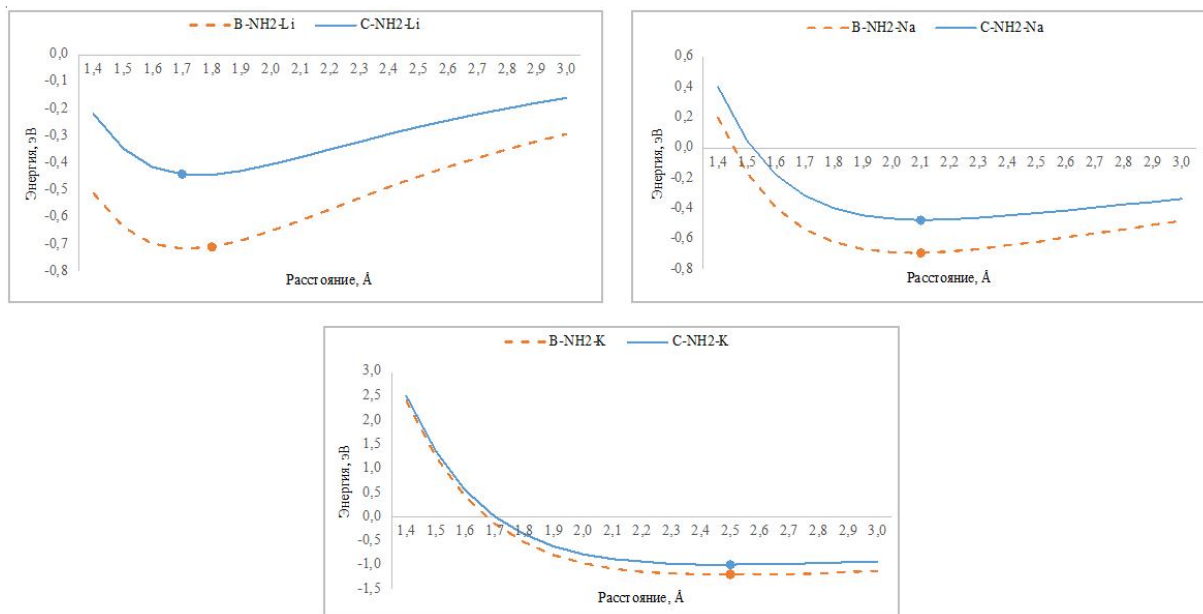


Рис. 4. Энергетические кривые, отражающие расстояние и энергии взаимодействия комплекса «BC-NH₂» с атомами щелочных металлов

Таблица 1

Характеристики сорбционного взаимодействия между функционализированной бороуглеродной нанотрубкой и атомами щелочных металлов

| | ВЦ: атом С | | ВЦ: атом В | |
|----|--------------|---------------|--------------|---------------|
| | $r_{ВЦ}$, Å | $E_{ВЦ}$, эВ | $r_{ВЦ}$, Å | $E_{ВЦ}$, эВ |
| Li | 1,9 | -3,08 | 1,8 | -3,67 |
| Na | 2,1 | -2,60 | 2,1 | -3,14 |
| K | 2,5 | -2,71 | 2,5 | -3,15 |

Выводы

Подводя итоги, можно сделать вывод о том, что исследованная в работе бороуглеродная нанотрубка способна к функционализации аминной группой и обладает проводимостью, что важно для сенсорных систем. Модифицированная нанотрубка показала способность взаимодействовать с атомами щелочных металлов (Li, Na, K) и сумела их обнаружить на произвольной поверхности. Подобные системы могут выступать в качестве чувствительных элементов сенсорных устройств и обнаруживать не только микроколичества щелочных металлов, но и другие виды загрязнений, такие как токсичные газы и вредные химические вещества, ухудшающие окружающую среду.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема “FZUU-2023-0001”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностно-модифицированные нитрогруппой бороуглеродные BC₅ нанотрубки как элемент сенсорного устройства: теоретические исследова-

ования / И. В. Запороцкова, Е. С. Дрючков, М. Ф. Чешева, Д. А. Звонарева // НБИ технологии. – 2021. – № 3. – С. 27–34. – DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2021.3.5>

2. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components / S. V. Boroznin, O. A. Kakorina, I. A. Kakorin, E. S. Dryuchkov // “Smart Technologies” for Society, State and Economy. – Springer, 2021. – P. 277–287. – DOI: 10.1007/978-3-030-59126-7_31

3. Koch, W. A Chemist’s Guide to Density Functional Theory / W. Koch, M. C. Holthausen. – 2nd ed. – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. – 294 p.

4. Maslov, V. G. Interpretation of the Electronic Spectra of Phthalocyanines with Transition Metals from Quantum-Chemical Calculations by the Density Functional Method / V. G. Maslov // Optics and Spectroscopy. – 2006. – № 101 (6). – P. 853–861. – DOI: 10.1134/S0030400X0612006X

5. Tirado-Rives, J. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules / J. Tirado-Rives, L. W. Jorgensen // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2008. – № 4 (2). – P. 297–306. – DOI: 10.1021/ct700248k

6. Study of Interaction of BC_n-type Borocarbon Nanotubes with Alkali Metal Atoms / S. V. Boroznin, Z. A. Zhitnikov, I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina // AIP Conference Proceedings. – 2020. – № 2313. – P. 030001. – DOI: 10.1063/5.0033073

7. Surface-Modified Boron-Carbon BC₅ Nanotube with Amine Group as a Sensor Device

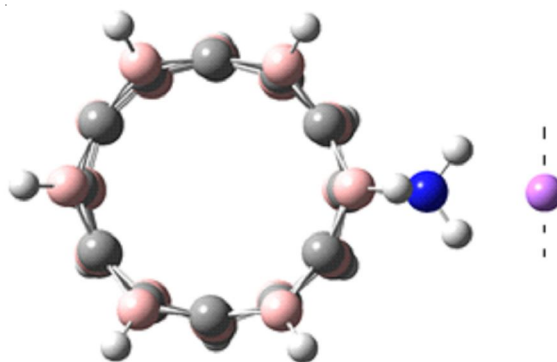


Рис. 5. Направление сканирования атома лития (розовый шар) вдоль атомов водорода аминной группы

Таблица 2

Характеристики сенсорного взаимодействия нанотрубки с атомами Li, Na, K, полученные при сканировании виртуальной поверхности, подразумевающей наличие этих атомов

| | ВЦ: атом С | | ВЦ: атом В | |
|----|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | $r_{c-вз}$, Å | $E_{c-вз}$, эВ | $r_{c-вз}$, Å | $E_{c-вз}$, эВ |
| Li | 2,6 | -3,18 | 2,6 | -3,89 |
| Na | 2,6 | -2,78 | 2,6 | -3,35 |
| K | 2,6 | -2,82 | 2,6 | -3,29 |

Element: Theoretical Research / I. V. Zaporotskova, E. S. Dryuchkov, N. P. Boroznina [et al.] // Russian Microelectronics. – 2021. – № 8. – P. 644–648. – DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063739721080096>

8. Zaporotskova, I. V. Surface Carboxylation of a Boron-Carbon BC₅ Nanotube in the Development of Sensor Devices / I. V. Zaporotskova, E. S. Dryuchkov, D. E. Vilkeeva // Key Engineering Materials. – 2021. – № 887. – P. 23–27. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.23

REFERENCES

1. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Chesheva M.F., Zvonareva D.A. Poverkhnostno-modifitsirovannye nitrogruppoy borouglerodnye BC₅ nanotrubki kak element sensornogo ustroystva: teoreticheskie issledovaniya [Surface Functionalization of Boron-Carbon BC₅ Nanotubes by a Nitro Group as a Sensor Device Element: Theoretical Research]. *NBI technologies*, 2021, vol. 15, no. 3, pp. 27-34. DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2021.3.5>

2. Boroznin S.V., Kakorina O.A., Kakorin I.A., Dryuchkov E.S. About the Creation of Sensor of New Firefighting, Devices Based on Nanostructures for Determination of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Components. “*Smart technologies*” for Society, State and Economy, 2021, pp. 277-287. DOI: 10.1007/978-3-030-59126-7_31

3. Koch W.A., Holthausen M.C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002. 294 p.

4. Maslov V.G. Interpretation of the Electronic Spectra of Phthalocyanines with Transition Metals from Quantum-Chemical Calculations by the Density Functional Method. *Optics and Spectroscopy*, 2006, vol. 101, no. 6, pp. 853-861. DOI: 10.1134/S0030400X0612006X

5. Tirado-Rives J., Jorgensen L.W. Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, vol. 4, no. 2, pp. 297-306. DOI: 10.1021/ct700248k

6. Boroznin S.V., Zhitnikov Z.A., Zaporotskova I.V., Boroznina N.P. Study of Interaction of BC_n-type Borocarbon Nanotubes with Alkali Metal Atoms. *AIP Conference Proceedings*, 2020, no. 2313, p. 030001. DOI: 10.1063/5.0033073

7. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface-Modified Boron-Carbon BC₅ Nanotube with Amine Group as a Sensor Device Element: Theoretical Research. *Russian Microelectronics*, 2021, no. 8, pp. 644-648. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063739721080096>

8. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Vilkeeva D.E. Surface Carboxylation of a Boron-Carbon BC₅ Nanotube in the Development of Sensor Devices. *Key Engineering Materials*, 2021, no. 887, pp. 23-27. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.887.23

MODIFIED BORON-CARBON NANOTUBES AS EFFECTIVE SENSOR DEVICES FOR ENVIRONMENTAL POLLUTION CONTROL

Evgeniy S. Dryuchkov

Senior Lecturer, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
dryuchkov@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Irina V. Zaporotskova

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
Director of the Institute of Priority Technologies,
Volgograd State University
zaporotskova@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Daria A. Zvonareva

Assistant, Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
zvonareva@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Lev V. Kozhitov

Doctor of Sciences (Engineering), Professor,
Department of Technology for Electronic Materials,
National University of Science and Technology MISiS
kozhitov@misis.ru
Prosp. Leninsky, 4, 119049 Moscow, Russian Federation

Abstract. Recently, more and more people have become aware of the need to protect the environment and find new ways to protect our planet from various types of pollution. In this regard, science and technology play an important role in finding new solutions to protect the environment. One innovative development is boron-carbon nanotubes, which contain equal amounts of boron and carbon atoms. Modification of such nanotubes with an amine group would allow to use them for creation of highly sensitive sensor devices, which would help to control the levels of lithium, sodium, potassium in the environment and prevent their negative impact on nature and human health. In this article, a theoretical study of the sensing properties of a functionalized amino-group boron-carbon nanotube of the zig-zag type (6.0) containing equal amounts of carbon and boron is discussed. Such a nanotube could act as an element of a sensor device for environmental protection. The simulation was performed within a molecular cluster model using the DFT computational method, the B3LYP functional, and the 6-31G basis set. It is concluded that the system can be used to detect the presence of alkali metal atoms.

Key words: boron-carbon nanotube, sensory properties, functional amino group, molecular cluster model, alkali metals, density functional theory, quantum-chemical research.