



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2024.3.2>

УДК 539.2

ББК 22.353.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВС-НАНОТРУБОК С УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИМИ МОЛЕКУЛАМИ¹

Наталья Павловна Борознина

Доктор физико-математических наук, доцент,
кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения,
Волгоградский государственный университет
boroznina.natalya@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

Говиндхасами Муругадосс

Доктор наук (PhD), доцент,
Центр нанонауки и нанотехнологий,
Международный исследовательский центр (IRC),
Научно-технологический институт Сатьябама,
murugadoss_g@yahoo.com
Раджив Ганди Роуд, Джемшиар Нагар, 600119 г. Ченнаи, Индия

Аннотация. В данном материале рассматривается возможность граничного модифицирования бороуглеродных нанотрубуленов с процентным соотношением атомов бора и углерода 50:50 функциональными группами, такими как карбоксильная, аминная и нитро-группы и устанавливается стабильность полученного наноконплекса. Также в статье определяется сорбционное и сенсорное взаимодействие данного наноконплекса «Бороуглеродная нанотрубка-функциональная группа» в отношении углеродосодержащих молекул, а именно молекул углекислого газа и ацетона. Все исследования проводились с помощью компьютерного моделирования при использовании метода теории функционала плотности. Полученные в ходе проведения модельного эксперимента результаты позволяют определить перспективы возможности создания миниатюрных сверхчувствительных и селективных сенсоров для определения наличия заболевания человека на ранней стадии.

Ключевые слова: нанотрубки, бор, углерод, модификация, функциональные группы, углекислый газ, ацетон.

Введение

Для синтеза углеродных нанотрубок (далее – УНТ) с особыми свойствами наиболее подходящим подходом является химическая функционализация УНТ. Поскольку углеродные нанотрубки имеют сильный ароматический характер, они обладают способностью сильно агрегировать и образовывать плотные конгломерации благодаря взаимодействиям Ван-дер-Ваальса, что делает их полностью нерастворимыми в большинстве растворителей в их неизменном состоянии. Химическая функционализация УНТ может улучшить их растворимость в большинстве растворителей и позволить создавать новые гибридные композиты, потенциально подходящие для изменения свойств многих материалов. Большую часть химической функционализации можно разделить на два типа: (1) ковалентное связывание функциональных групп или молекул на сопряженных боковых стенках или дефектных группах, которые присутствуют на УНТ в результате химических реакций и (2) адсорбции различных функциональных молекул или функциональных групп на различных частях УНТ через нековалентные молекулярные взаимодействия [9].

Модификация поверхности углеродной нанотрубки включает модификацию решетки углерода sp^2 путем введения гетероатомов (легирования) или ковалентных связей с определенными функциональными группами или другими молекулами. Такая методология предоставляет возможность установления необходимого химического состава углеродных нанотрубок для придания соответствующих новых свойств или изменения уже имеющихся, в соответствии с необходимыми требованиями [10; 15; 17]. В опубликованной литературе сообщалось о нескольких типах легирующих добавок, используемых в качестве элементов для гетероатомного легирования. Этими добавками являлись атомы лития, бора, азота, серы, фтора и т. д. Однако установлено, что бор (В) и азот (N) являются наиболее подходящими кандидатами на основе многочисленных параметров, таких как окислительно-восстановительное поведение гетероатомов, возможность включения гетероатома в сеть УНТ [13].

С электронной точки зрения, В и N представляют собой соответствующие стороны одной и той же медали. Легирование бором первичных УНТ дает возможность превращать полупроводниковые трубки в металлические путем понижения уровня Ферми до валентной зоны [4]. Также, борное легирование увеличивает количество дефектов на стенках УНТ, что приводит к нарушению инертности и повышению реакционной способности [14]. Следовательно, бороуглеродные нанотрубки (далее – БУНТ) потенциально могут быть использованы в различных областях, таких как адсорбция газов [2], композиты [18; 21] и т. д.

Химическая функционализация также одновременно снижает вандерваальсово взаимодействие между нанотрубками из-за увеличения электростатического отталкивания, и, следовательно, предотвращает их агрегацию [5–6; 11–12; 19–20].

Перспективы использования различных видов нанотрубок в качестве элементов сенсорных устройств также обусловлены следующими электронно-энергетическими процессами. При взаимодействии углеродных и бороуглеродных нанотрубок с молекулами происходит перенос заряда от нанотрубулена к молекулам (или наоборот), что может приводить к изменению электрической проводимости. При работе газовых датчиков на основе УНТ это происходит в системе с двумя электродами, где датчик показывает быстрый отклик, что происходит за счет большой площади поверхности УНТ. Однако самой замечательной особенностью является то, что данная система работает при комнатной температуре. Комбинирование углеродных нанотрубок с другими веществами для создания сенсорного композитного прибора может повысить как их чувствительность, так и другие свойства.

Из вышесказанного следует достаточно большой интерес, к созданию и использованию новых типов сенсорных устройств. Особенно пристальное внимание уделяется применению сенсоров нового поколения для диагностики заболеваний человека. Выдвигается новая научная идея о возможности селективного обнаружения низкой концентрации (ppb) ацетона в выдыхаемом человеком воз-

духе, являющегося биомаркером многих заболеваний (например, сахарного диабета), с использованием сенсора на основе массива поверхностно-функционализированных нанотрубок анатаза диоксида титана [1]. Ацетон (C_3H_6O) является одним из наиболее распространенных летучих органических соединений (ЛОС) в дыхании с концентрацией у здоровых людей в диапазоне 300–900 ч/млрд. Аномальные концентрации, превышающие 1800 частей на миллиард, обнаруживаются, например, при дыхании больных сахарным диабетом. Таким образом, селективное обнаружение ацетона дыхания очень важно для диагностики заболеваний неинвазивным путем. Кроме того, метод является быстрым и идеальным для работы с большим количеством пациентов [3].

Текущее состояние анализа дыхания сфокусировано на возможном использовании недорогих и портативных газовых / паровых датчиков на основе наноматериалов, которые уже используются для контроля качества продуктов питания, мониторинга качества воздуха, анализаторов дыхания алкоголя [7–8] и т. д. Такие датчики могут быть потенциальной альтернативой более сложным спектрометрическим системам для анализа дыхания, особенно для клинической диагностики и мониторинга [16]. Но существуют проблемы, которые необходимо решить в случае использования хеморезистивных датчиков для эффективного и надежного обнаружения маркеров заболеваний при анализе выдыхаемого человеком воздуха. Во-первых, обнаружение маркеров заболевания требует селективных датчиков. Выборочное обнаружение маркера заболевания становится затруднительным из-за наличия в дыхании огромного количества других соединений. Во-вторых, диапазон концентрации биомаркеров в выдыхаемом человеком воздухе варьируется от ppb до ppm, поэтому чувствительность датчика должна быть очень высокой. И, в-третьих, хеморезистивные датчики показывают высокую чувствительность при высокой рабочей температуре. Поэтому особенно актуально создание датчиков на основе поверхностно-функционализированных нанотрубок, работающие при комнатных температурах.

Описываемые в данной статье квантово-химические исследования и моделирова-

ния процессов могут быть направлены на разработку рекомендаций по использованию модифицированного нанокompозита в качестве элемента сенсорного устройства, обладающего высокой эффективностью и селективностью в отношении различных веществ. В качестве исследуемого нанокompозита были выбраны БУНТ с процентным соотношением атомов углерода и бора 50:50. Предполагается, что они являются перспективными материалами для использования их в качестве датчиков газа. Одним из преимуществ данных наносистем является довольно простой механизм модификации их границ и поверхности для повышения чувствительности путем простых химических обработок. Такими способами модифицирования БУНТ являются граничное или поверхностное насыщение данных наноструктур металлами или их оксидами, а также функциональными группами, что делает подобные нанокompозиты более чувствительными к наличию газов. В данном исследовании проводились расчеты электронно-энергетических и геометрических параметров взаимодействия модифицированных функциональными группами бороуглеродных нанотрубок с молекулами углекислого газа (CO_2) и ацетона (C_3H_6O). Данный выбор исследуемых молекул обусловлен высоким интересом к созданию новых высокоэффективных и портативных устройств для медицинских нужд. Установление сенсорной активности модифицированного бороуглеродного нанокompозита в отношении ацетона позволит дать рекомендации по созданию датчика контроля заболеваний, подобных сахарному диабету. А определение особенностей взаимодействия с углекислым газом докажет селективность подобного датчика и способность выявлять отдельные компоненты в дыхании человека. Несмотря на множество практических исследований, до настоящего времени не были описаны механизмы и научные основы особенностей сенсорных взаимодействий модифицированных бороуглеродных нанокompозитов с отдельными газами, в том числе, с выбранными углеродосодержащими газами. Все вышесказанное и определяет научную значимость и актуальность заявленного исследования.

Методология

Одним из наиболее апробированных и достоверных методов проведения модельных экспериментов и квантово-химических расчетов в настоящее время является теория функционала плотности (ТФП, или DFT-Density Functional theory). В ее основе лежит уравнение Кона-Шэма. Покажем его вывод. Первым этапом является определение вида функционала для средней энергии:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | (\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}) | \Psi[n] \rangle = T + U + V_{ext} = T_S + V_H + V_{ext} + (T - T_S + U - V_H) \quad (1)$$

Последний член в данном выражении отвечает за вклад обменно-корреляционной энергии:

$$V_{XC} = (T - T_S + U - V_H) \quad (2)$$

В это выражение входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение энергии. Первая разность – между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая – между энергиями кулоновского взаимодействия и Хартри.

Для большей определенности, перепишем функционал Кона-Шэма с указанием функциональной зависимости членов перед переходом к конкретным вычислениям:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n] \quad (3)$$

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} + \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0 \quad (4)$$

$$\frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r), \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \Psi_{i\sigma}(r) \quad (5)$$

Введение множителя Лагранжа (обозначаемого ниже $\epsilon_{i\sigma}$) задает условие нормировки. Учитывая все проведенные выше операции, можем записать уравнение Кона-Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + v_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \epsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r) \quad (6)$$

Это уравнение совпадает по виду с одночастичным уравнением Шредингера, описывающим поведение частицы в самосогласованном потенциале, задаваемом выражением

$$v_{KS}(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{XC}(r) \quad (7)$$

$$v_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (8)$$

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \quad (9)$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (10)$$

Уравнение Кона-Шэма является обобщенным случаем теории Хартри. Точному описанию многоэлектронных эффектов препятствует сложность определения выражений для обменно-корреляционной энергии. То есть именно ему отводится главная роль в рассматриваемой теории.

Исследование взаимодействия модифицированной функциональными группами бороуглеродной нанотрубки с газофазными углеродосодержащими молекулами

Ранее уже проводились исследования по модификации нанотрубок различными функциональными группами [22]. По их результатам можно судить о том, что при граничном модифицировании углеродных нанотрубок функциональными группами чувствительность и сорбционная активность УНТ повышается. Опираясь на данные результаты, было проведено компьютерное моделирование присоединения карбоксильной (-COOH), аминной (-NH₂) и нитрогруппы (-NO₂) к атому бора на границе бороуглеродного нанотубулена типа ВС, в котором соотношения атомов углерода и атомов бора составляло 50:50. Были оптимизированы геометрические параметры присоединения функциональных групп к границе бороуглеродного нанотубулена и определено изменение ширины запрещенной щели для различных вариантов модификации (см. табл. 1).

Величина запрещенной щели ΔE_g была вычислена как разность энергий верхней заполненной E_{HOMO} и нижней вакантной E_{LUMO} орбиталей

$$\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (11)$$

Анализ полученных данных позволяет судить об образовании стабильных химических наноконплексов, также установлено, что модифицирование бороуглеродных нанотрубуленов приводит к незначительному увеличению ширины запрещенной щели.

Первым этапом стало моделирование бороуглеродной нанотрубки, модифицированной функциональными группами (карбоксильной (-COOH), аминной (-NH₂) и нитрогруппой (-NO₂)), с молекулой углекислого газа для

определения сорбционных свойств полученного наноконплекса и расчета параметров взаимодействия. Процесс моделировался постепенным движением молекулы углекислого газа параллельно оси нанотрубки к атомам кислорода и водорода функциональных групп (рис. 1).

По результатам исследования были построены энергетические кривые взаимодействия для трех вариантов модификации бороуглеродного нанотубулена, наглядно демонстрирующие наличие сорбционного взаимодействия (рис. 2).

Таблица 1

Параметры модифицирования нанотрубки функциональным группами

Тип модификации	Угол присоединения, °	Расстояние взаимодействия, Å	Ширина запрещенной зоны, eV
BC	–	–	0.45
COOH	179	1.4	0.54
-NH ₂	173.4	1.4	0.58
-NO ₂	179	1.4	0.49

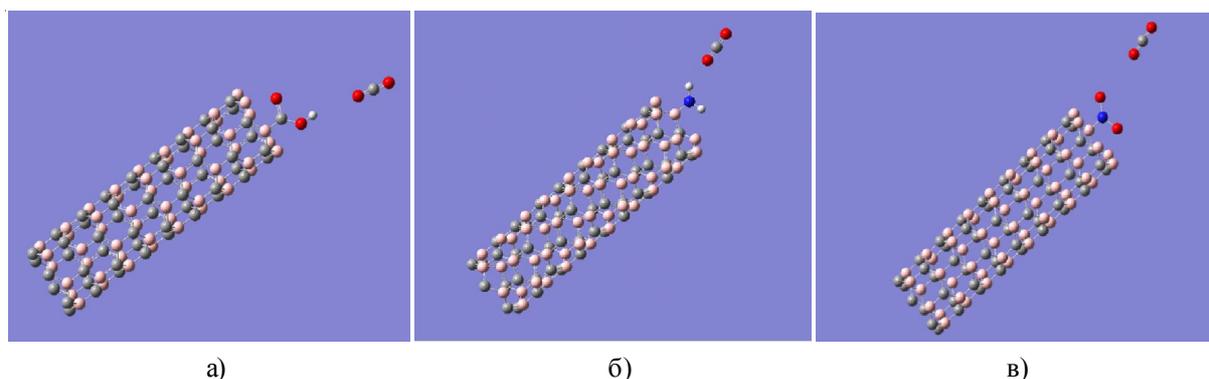


Рис. 1. Процесс приближения молекулы углекислого газа к бороуглеродной нанотрубке, модифицированной: а – карбоксильной группой; б – аминной группой; в – нитрогруппой

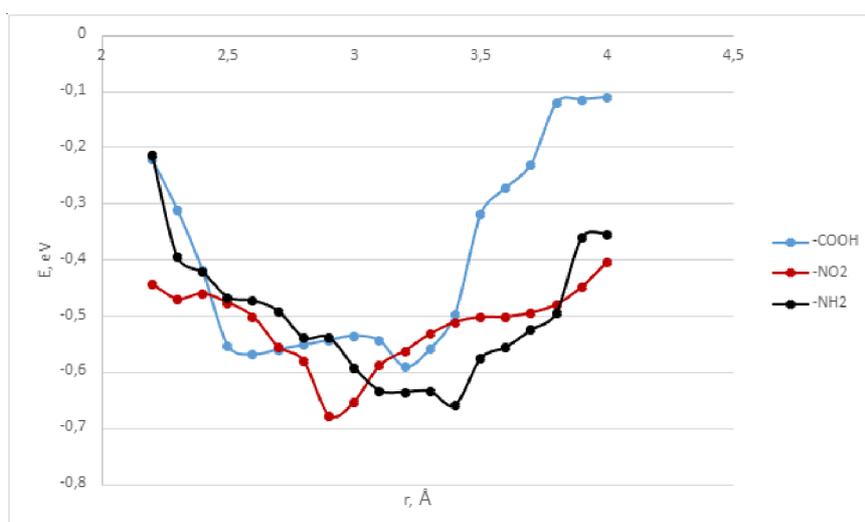


Рис. 2. Графики зависимости энергии взаимодействия от положения молекулы относительно модифицированного нанотубулена:

синяя линия – ВС-нанотрубка, модифицированная карбоксильной группой; красная линия – нитрогруппой; черная линия – аминной группой

На основе полученных расчетных данных была составлена таблица, отражающая основные электронно-энергетические характеристики (табл. 2).

Далее, на основе полученных данных о расстоянии взаимодействия, проводилось моделирование процесса сканирования пространства, содержащего молекулу углекислого газа для определения сенсорной активности выбранных наноконструкций. Процесс моделировался пошаговым движением молекулы перпендикулярно оси нанотрубки вдоль поверхности функциональной группы таким образом, чтобы

молекула углекислого газа перемещалась мимо краевых атомов функциональных групп.

На основе полученных расчетов был проведен анализ энергетических кривых взаимодействия между молекулой CO₂ и модифицированной ВС нанотрубкой. Минимумы на графиках соответствуют положению молекулы под атомами кислорода у нитрогруппы, водорода у аминной группы и водорода и кислорода у карбоксильной группы (рис. 3). На основе данных можно составить таблицу сорбционного взаимодействия (табл. 3).

Таблица 2

Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции углекислого газа наносистемой «ВС-нанотрубка – функциональная группа»

Функциональная группа	Энергия, eV	Расстояние взаимодействия, Å	Ширина запрещенной зоны, eV
-COOH	-1.47	1.8	0.55
-NH ₂	-0.047	2.3	0.49
-NO ₂	-0.65	4.0	0.57

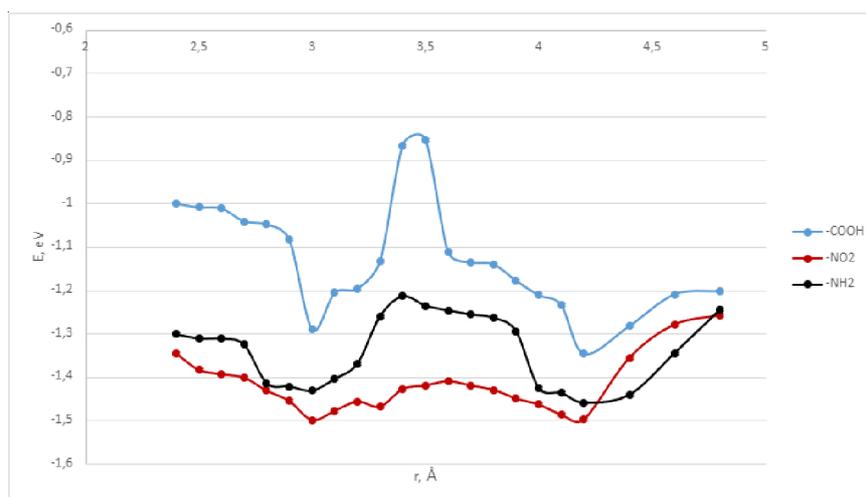


Рис. 3. Графики зависимости энергии взаимодействия от положения молекулы относительно модифицированного нанотрубулена при моделировании процесса сканирования пространства, содержащего молекулу углекислого газа:

синяя линия – ВС-нанотрубка, модифицированная карбоксильной группой; красная линия – нитрогруппой; черная линия – аминной группой

Таблица 3

Основные электронно-энергетические характеристики процесса сканирования пространства, содержащего молекулу углекислого газа наносистемой «ВС-нанотрубка – функциональная группа»

Функциональная группа, модифицирующая ВС нанотрубку	Энергия взаимодействия, eV	Расстояние взаимодействия, Å
-COOH (атом H)	-1.29	4.2
-COOH (атом O)	-0.34	3
-NH ₂ (атом H)	-1.49	4.2
-NH ₂ (атом O)	-1.49	3
-NO ₂ (атом H)	-1.46	4.2
-NO ₂ (атом O)	-1.43	3

На втором этапе было проведено компьютерное моделирование взаимодействия бороуглеродной нанотрубки, модифицированной теми же функциональными группами с молекулой ацетона. Также, как и для предыдущего этапа исследования было смоделировано пошаговое приближение молекулы C_6H_5O параллельно оси нанотрубки вдоль ее поверхности с шагом приближения $0,1 \text{ \AA}$ для расчета энергии и расстояния взаимодействия, а также определения ширины запрещенной щели (рис. 4).

По результатам исследования были построены энергетические кривые взаимодействия для функциональных групп, демонстрирующие наличие сорбционного взаимодействия (рис. 5). Минимумы на графиках соответствуют положению молекулы ацетона под атомами кислорода у нитрогруппы, водорода у аминной группы и кислорода у карбоксильной группы. На основе данных можно составить таблицу сорбционного взаимодействия (табл. 4).

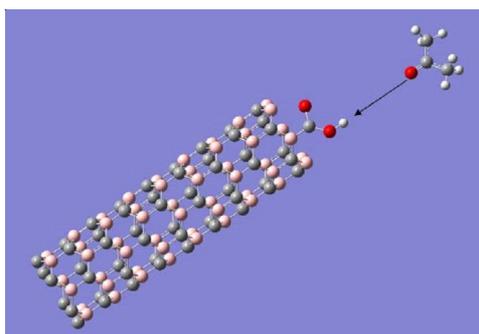


Рис. 4. Процесс приближения молекулы ацетона к бороуглеродной нанотрубке модифицированной карбоксильной группой

Примечание. Стрелкой показано направление движения молекулы.

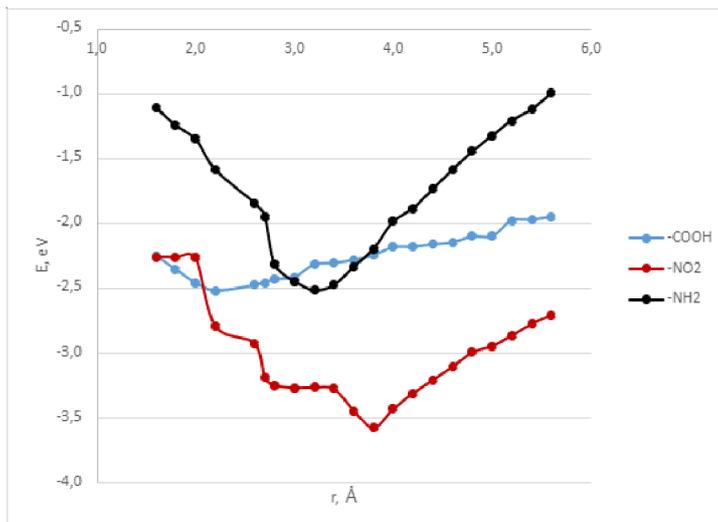


Рис. 5. Графики зависимости энергии взаимодействия от положения молекулы ацетона относительно модифицированного нанотубулена:

синяя линия – ВС-нанотрубка, модифицированная карбоксильной группой; красная линия – нитрогруппой; черная линия – аминной группой

Таблица 4

Основные электронно-энергетические характеристики процесса адсорбции ацетона наносистемой «ВС-нанотрубка – функциональная группа»

Функциональная группа	Энергия, eV	Расстояние взаимодействия, Å	Ширина запрещенной зоны, eV
- COOH	-1.18	2.2	0.58
-NH ₂	-0.042	3.2	0.68
-NO ₂	-0.58	4.4	0.54

Далее проводилось моделирование процесса сканирования произвольной поверхности, содержащей молекулу ацетона и определение сенсорной чувствительности к выбранной молекуле. Процесс моделировался пошаговым движением молекулы перпендикулярно оси нанотрубки вдоль краевых атомов функциональной группы, модифицирующей ВС нанотрубку (рис. 6).

Анализ энергетической кривой взаимодействия между C_3H_6O и ВС нанотрубкой, гранично-модифицированной карбоксильной группой, показывает чувствительность нанотрубки к выбранной молекуле. Об этом свидетельствует минимальное значение на кривой,

соответствующее сенсорному взаимодействию между ними, определяемое так называемым расстоянием и соответствующей энергией сенсорной реакции (рис. 7). На основе данных можно составить таблицу сорбционного взаимодействия (см. табл. 5).

Заключение

Теоретические исследования, проведенные с использованием метода DFT при компьютерном моделировании взаимодействия модифицированной наносистемы с молекулами углекислого газа и ацетона, играют ключевую роль в развитии наноэлект-

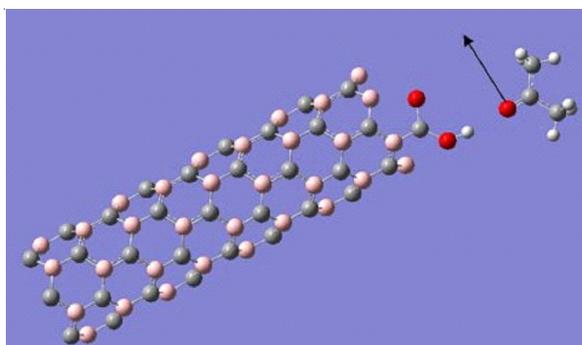


Рис. 6. Процесс сканирования произвольной поверхности, бороуглеродной нанотрубки модифицированной карбоксильной группой

Примечание. Стрелкой показано направление движения ацетона.

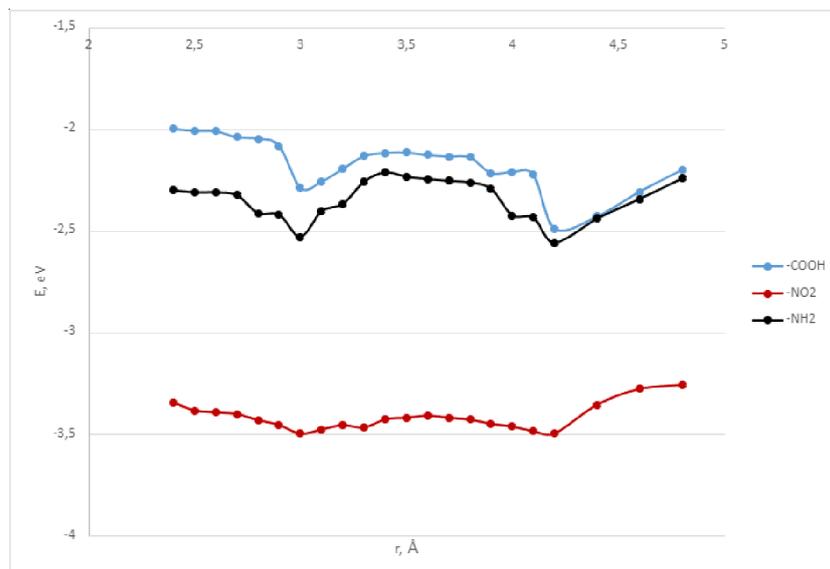


Рис. 7. Графики зависимости энергии взаимодействия от положения молекулы относительно модифицированного нанотубулена при моделировании процесса сканирования пространства, содержащего молекулу углекислого газа:

синяя линия – ВС-нанотрубка, модифицированная карбоксильной группой; красная линия – нитрогруппой; черная линия – аминной группой

роники и создании композитных наноматериалов с разнообразными свойствами, такими как электрические, оптические, проводящие и магнитные. Эти исследования позволяют определить потенциал наноконструкта в качестве элемента сенсорного устройства.

Сканирование пространства, содержащего выбранные для исследования молекулы, проводилось для оценки пригодности наноконструкта в качестве сенсорного элемента. В процессе моделирования молекулы CO и C₃H₆O приближались к нанотрубке, ориентируясь на краевые атомы функциональных групп на ее границе. Наносистема «бороуглеродная нанотрубка – нитрогруппа» продемонстрировала наиболее активное сорбционное и сенсорное взаимодействие как в отношении молекулы углекислого газа, так и в отношении молекулы ацетона, преимущественно за счет слабых сил Ван-дер-Ваальса. При этом все другие типы наноконструктов также продемонстрировали наличие сорбционной и сенсорной активности в отношении выбранных углеродосодержащих молекул. Различное значение энергии взаимодействия, а также изменение ширины запрещенной щели говорит о селективности данных наносистем. Наличие слабого ван-дерваальсового взаимодействия делает такие сенсоры многократно используемыми, поскольку отсутствие химической связи сохраняет их структурную целостность, что делает данный материал перспективным для использования в качестве гибких электрохимических и биологических сенсоров, датчиков качества воздуха и сенсорных устройств для обнаружения микроколичеств различных веществ.

ПРИМЕЧАНИЕ

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание № FZUU-2023-0001).

This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state assignment No. FZUU-2023-0001).

REFERENCES

1. Adiguzel Y., Kulah H. Breath Sensors for Lung Cancer Diagnosis. *Biosensors & Bioelectronics*, 2015, vol. 65, pp. 121-138. DOI: 10.1016/j.bios.2014.10.023
2. CO₂ Capture and Gas Separation on Boron Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 2013, vol. 575, pp. 59-66. DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.063
3. Ellis C., Stahl R., Nol P. A Pilot Study Exploring the Use of Breath Analysis to Differentiate Healthy Cattle from Cattle Experimentally Infected with Mycobacterium Bovis. *PLOS ONE*, 2014, vol. 9, no. 2, p. 89280. DOI: 10.1371/journal.pone.0089280
4. Fakhrabadi M.M.S., Allahverdizadeh A., Norouzifard V., Dadashzadeh B. Effects of Boron Doping on Mechanical Properties and Thermal Conductivities of Carbon Nanotubes. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, no. 21, pp. 1973-1979. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.08.003
5. Feng Y.Y., Lv P., Zhang X., Li Y., Feng W. Selective Electroless Coating of Palladium Nanoparticles on Metallic Single-Walled Carbon Nanotube. *Applied Physics Letters*, 2010, vol. 97, no. 8, p. 83101. DOI: 10.1063/1.3483615
6. Feng Y.Y., Zhang H., Hou Y., Mcnicholas T.P., Yuan D., Yang S., Ding L., Feng W. Room Temperature Purification of Few-Walled Carbon Nanotubes with High Yield. *ACS Nano*, 2008, vol. 2, no. 8, pp. 1634-1638. DOI: 10.1021/nn800388g
7. Hazra A., Dutta K., Bhowmik B., Bhattacharyya P. Highly Repeatable Low-ppm Ethanol Sensing Characteristics of p-TiO₂-Based Resistive Devices. *IEEE Sensors Journal*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 408-416. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2345575

Таблица 5

Основные электронно-энергетические характеристики процесса сканирования пространства, содержащего молекулу углекислого газа наносистемой «ВС-нанотрубка – функциональная группа»

Функциональная группа	Энергия, eV	Расстояние взаимодействия, Å
-COOH (атом H)	-2.29	4.2
-COOH (атом O)	-2.49	3
-NH ₂ (атом H)	-3.49	4.2
-NH ₂ (атом O)	-3.49	3
-NO ₂ (атом H)	-2.53	4.2
-NO ₂ (атом O)	-2.56	3

8. Hazra S.K., Basu S. Development of Nanostructures by Electrochemical Method for Chemical Sensors. *Handbook of Nanoelectrochemistry*, 2016, Springer, pp. 1195-1249. DOI: 10.1007/978-3-319-15266-0_23
9. Karousis N., Tagmatarchis N., Tasis D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, 2010, vol. 110, no. 9, pp. 5366-5397. DOI: 10.1021/cr100018g
10. Keru G., Ndungu P.G., Nyamori V.O. Effect of Boron Concentration on Physicochemical Properties of Boron-Doped Carbon Nanotubes. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, vol. 153, pp. 323-332. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2015.01.020
11. Khabashesku V.N., Pulikkathara M.X. Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Mendeleev Communications*, 2006, vol. 16, no. 2, pp. 61-66. DOI: 10.1070/MC2006v016n02ABEH002316
12. Li Y., Chen Y.F., Feng Y.Y., Zhao S.L., Peng L., Yuan X.Y., Feng W. Progress of Synthesizing Methods and Properties of Fluorinated Carbon Nanotubes. *Science China Technological Sciences*, 2010, vol. 53, no. 5, pp. 1225-1233. DOI: 10.1007/s11431-010-0137-x
13. Liang S., Niu H.Y., Guo H., Niu C.G., Liang C., Li J.S., Tang N., Lin L.S., Zheng C.W. Incorporating Fe₃C into B, N co-doped CNTs: Non-Radical-Dominated Peroxymonosulfate Catalytic Activation Mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2021, vol. 405, p. 126686. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126686
14. Mortazavi B., Ahzi B. Molecular Dynamics Study on the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Boron Doped Graphene. *Solid State Communications*, 2012, vol. 152, no. 15, pp. 1503-1507. DOI: 10.1016/j.ssc.2012.04.048
15. Qiao L., Wang C., Qu C.Q., Zeng Y., Yu S.S., Hu X.Y., Zheng W.T., Jiang Q. First-Principles Investigation on the Field Emission Properties of B-Doped Carbon Nanotubes. *Diamond and Related Materials*, 2009, vol. 18, no. 4, pp. 657-661. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.11.004
16. Righettoni M., Amann A., Pratsinis S.E. Breath Analysis by Nanostructured Metal Oxides as Chemo-Resistive Gas Sensors. *Materials Today*, 2015, vol. 18, no. 3, pp. 163-165. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.08.017
17. Sawant S.V., Banerjee S., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Effect of in-situ Boron Doping on Hydrogen Adsorption Properties of Carbon Nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 33, pp. 18193-18204. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.029
18. Talla J.A. First Principles Modeling of Boron-Doped Carbon Nanotube Sensors. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, vol. 407, no. 6, pp. 966-970. DOI: 10.1016/j.physb.2011.12.120
19. Tasis D., Tagmatarchis N., Bianco A., Prato M. Chemistry of Carbon Nanotubes. *Chemical Reviews*, 2006, vol. 106, no. 3, pp. 1105-1136. DOI: 10.1021/cr050569o
20. Yan Y., Miao J., Yang Z., Xiao F.X., Yang H.B., Liu B. Carbon Nanotube Catalysts: Recent Advances in Synthesis, Characterization and Applications. *Chemical Society Reviews*, 2015, no. 10, p. 3295 (2015). DOI: 10.1039/C4CS00492B
21. Yu X., Han P., Wei Z., Huang L., Gu Z., Peng S., Ma J., Zheng G. Boron-Doped Graphene for Electrocatalytic N₂ Reduction. *Joule*, 2018, vol. 2, no. 8, pp. 1610-1622. DOI: 10.1016/j.joule.2018.06.007
22. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Parkhomenko Y.N., Kozhitov L.V. Carbon Nanotubes: Sensor Properties. A Review. *Modern Electronic Materials*, 2016, vol. 2, no. 4, pp. 95-105. DOI: 10.1016/j.moem.2017.02.002

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF MODIFIED BC-NANOTUBES WITH CARBON-CONTAINING MOLECULES

Natalia P. Boroznina

Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
Department of Forensic Examination and Physical Materials Science,
Volgograd State University
boroznina.natalya@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

Govindhasamy Murugadoss

Doctor of Philosophy (PhD), Associate Professor,
Centre for Nanoscience and Nanotechnology, International Research Centre (IRC),
Sathyabama Institute Science and Technology,
murugadoss_g@yahoo.com
Rajiv Gandhi Road, Jeppiaar Nagar, 600119 Chennai, India

Abstract. This paper considers the possibility of boundary modification of borocarbon nanotubulenes with a percentage ratio of boron and carbon atoms 50:50 by functional groups such as carboxyl, amine and nitro groups and establishes the stability of the resulting nanocomplex. The paper also determines the sorption and sensory interaction of this nanocomplex “Boron-carbon nanotube-functional group” with respect to carbon-containing molecules, namely carbon dioxide and acetone molecules. All studies were carried out by computer modelling using the density functional theory method. The nanosystem “borocarbon nanotube-nitro group” demonstrated the most active sorption and sensing interaction with respect to both carbon dioxide molecule and acetone molecule, mainly due to weak van der Waals forces. Meanwhile, all other types of nanocomplexes also showed the presence of sorption and sensing activity towards selected carbon-containing molecules. The different value of the interaction energy as well as the variation of the forbidden gap width indicates the selectivity of these nanosystems. The presence of weak van der Waals interaction makes such sensors reusable, as the absence of chemical bonding preserves their structural integrity, which makes this material promising for use as flexible electrochemical and biological sensors, air quality sensors and sensing devices for the detection of micro quantities of various substances.

Key words: nanotubes, boron, carbon, modification, functional groups, carbon dioxide, acetone.