www.volsu.ru

DOI: https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2024.3.3

УДК 539.2
ББК 22.353.2

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО И СЕНСОРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ГАЗОФАЗНЫМИ АТОМАМИ И МОЛЕКУЛАМИ [1]

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

Вадим Сергеевич Кулезнев

Студент, кафедра информационной безопасности,
Волгоградский государственный университет
IBm-241_673422@volsu.ru
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Дарья Александровна Звонарева

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

Аннотация. В данной работе представлены результаты расчетов взаимодействия азотсодержащих углеродных нанотрубок с атомами и молекулами газовой фазы, таких как: хлор, фтор, угарный и углекислый газы. Измерения и расчеты были проведены по модели молекулярного кластера с помощью метода теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP.

Ключевые слова: нанотрубки, азот, углерод, допирование, модификация, газофазные атомы, газофазные молекулы.

© Дрючков Е.С., Кулезнев В.С., Звонарева Д.А., 2024

Введение

В настоящее время интенсивно исследуются возможности модификации углеродных нанотрубок, что способно изменить их характеристики. Различные методы модификации поверхности и структур нанотрубок могут влиять на их сорбционную активность, сделав их более чувствительными к различным субстанциям [5]. Это открывает новые перс-

пективы для использования нанотрубок в сфере сенсорных устройств. Разработка научных принципов управления сорбционной активностью нанотрубных материалов имеет важное значение для эффективного применения их в создании высокоточных сенсоров, способных точно определять наличие и концентрацию различных веществ [2]. Решение этой проблемы становится ключевой задачей в данном исследовании.

На сегодняшний день проведено не так много исследований, связанных с изучением сорбционных и сенсорных свойств углеродных нанотрубок с замещенными атомами азота [3–4]. Появление и систематизация новых знаний позволит сформулировать новую теоретическую базу, которую в дальнейшем можно будет использовать в практических целях, именно поэтому исследования в этой области являются актуальными.

В качестве объекта были рассмотрены углеродные нанотрубки гекскагон которого содержит 5 атомов углерода и 1 азота, то есть структуры типа C_5N. Такая структура соответствует минимальной концентрации атомов азота, при которой наблюдается равномерное распределение его по всему объему нанотрубки. На рисунке 1 показан фрагмент C_5N нанотрубки типа «зигзаг» (6, 0).

Процесс модификации азотоуглеродной нанотрубки аминной группой

Функционализация (модификация) нанотрубки по аналогии с работами [1; 6–7]: аминная группа пошагово приближалась перпендикулярно оси нанотрубки сначала к атому углерода ее поверхности, находящийся в центре кластера, затем на ближайший атом азота. На каждом шаге регистрировалась энергия нанотрубки, и производилась нормировка, для выявления энергии взаимодействия между азотсодержащей нанотрубкой и аминной группой. Результаты отражены на кривой энергии взаимодействия (рис. 2).

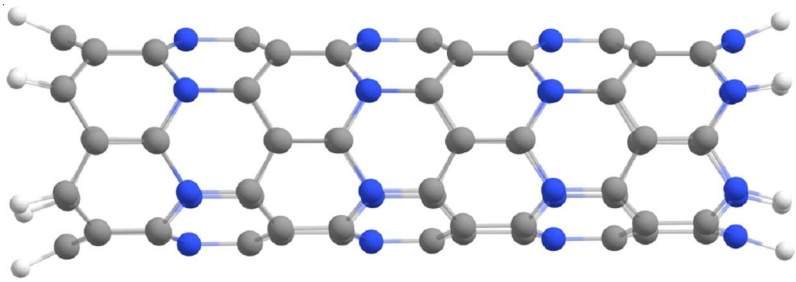


Рис. 1. Модель азотсодержащей углеродной нанотрубки C_5N типа (6, 0):
белый цвет – атом водорода; *серый цвет* – атом углерода; *синий цвет* – атом азота

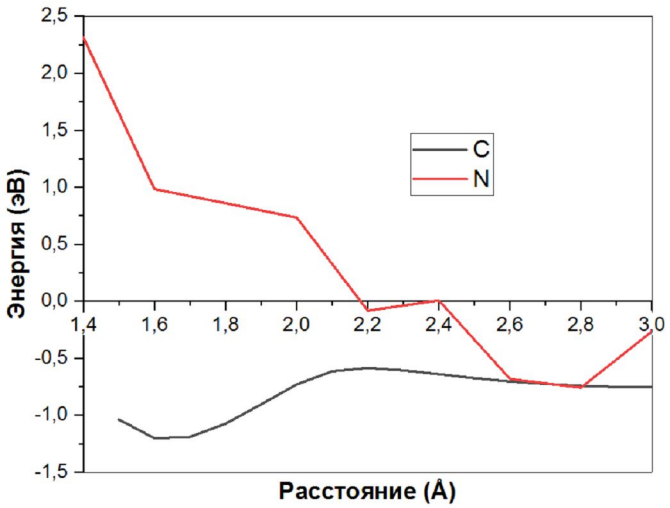


Рис. 2. Потенциальная энергетическая кривая присоединения амииной группы к поверхности C_5N нанотрубки:
черная линия – присоединение к атому углерода поверхности системы; *красная линия* – на атом азота

Взаимодействие функциональной группы с нанотрубкой, в случае с приближением к атому углерода (I), происходит на расстоянии 1,6 Å, а соответствующее значение энергии 1,2 эВ. В случае с приближением к атому азота (II) поверхности, взаимодействие становится минимальным в точке 2,8 Å, а энергия равна 0,76 эВ. Присоединение функциональной группы к нанотрубке на довольно большом расстоянии может быть невыгодным по нескольким причинам. Во-первых, дальнее расположение функциональной группы может снижать эффективность реакции или взаимодействия с другими молекулами или поверхностями. Во-вторых, большое расстояние может привести к изменениям в электронной структуре нанотрубки, что в свою очередь может изменить ее свойства. Кроме того, если функциональная группа слишком далеко от поверхности нанотрубки, это может снизить ее устойчивость и обратимость реакций или разрушиться после первого использования, поэтому рассматриваться в дальнейших исследованиях не будет.

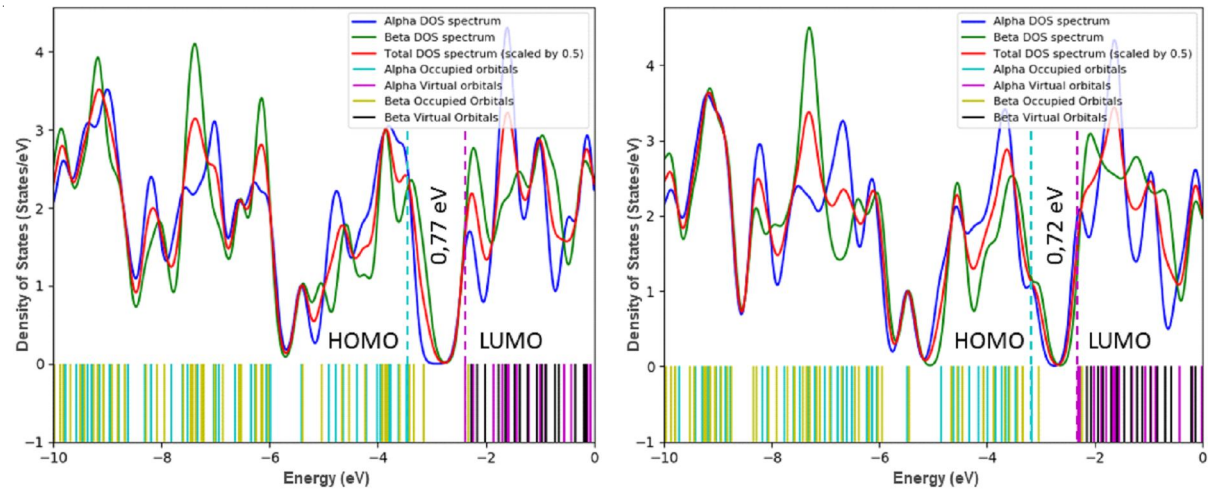
Из полученных значений параметров адсорбционного взаимодействия следует, что между азотуглеродной нанотрубкой и функциональной группой может образоваться химическая связь. Тогда можно сказать, что возможна модификация однослойной А-УНТ аминогруппой. Новые результаты исследования позволяют утверждать, что взаимодействие происходит через адсорбционный центр, представленный атомом углерода на поверхности.

Далее была вычислена ширина запрещенной зоны DEg, как разность высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO). В случае (I) ширина запрещенной зоны равна 0,77 эВ, а в случае (II) равна 0,72 эВ, когда у немодифицированной C_5N нанотрубки она составляет 0,54 эВ. В обоих случаях система обладает полупроводниковыми свойствами.

Принимая во внимание важнейшую характеристику электронных систем, которая заключается в плотности состояний, то есть числе состояний в узком интервале энергии, можно утверждать, что это определяющий фактор для размещения максимального количества электронов в заданном диапазоне энергий за счет принципа Паули.

На рисунке 3 приведены графики плотности состояний систем в моменте их локального минимума, а также одноэлектронные спектры.

В заключение можно сказать, что рассматриваемая в работе азотуглеродная C_5N нанотрубка способна к функционализации ее



а) б)

Рис. 3. Плотности состояний и одноэлектронные спектры для модифицированной аминной группой C_5N нанотрубки:

а – нахождение в области локального минимума при присоединении на атом углерода поверхности системы;
б – нахождение в области локального минимума при присоединении на атом азота поверхности системы

поверхности аминной группой. Энергетически выгодное положение при функционализации является атом углерода поверхности нанотрубки.

Ширина запрещенной зоны в рассмотренных случаях модификации варьируется в пределах от 0,72 до 0,77 эВ. Полученные системы обладают полупроводниковыми свойствами.

Подобная модификация открывает возможность ряда исследований для управления сенсорными свойствами А-УНТ, например, при идентификации атомов или молекул вредных газов.

Сорбционное взаимодействие газофазных атомов и молекул с модифицированной АУНТ

При исследовании взаимодействия присоединения атомов хлора, фтора, и молекул углекислого и угарного газов к модифицированной поверхности нанотрубки путем компьютерного моделирования можно определить сорбционную энергию и основные электронно-энергетические характеристики процессов взаимодействия атома хлора с исследуемой наноструктурой.

С этой целью был смоделирован пошаговый процесс приближения исследуемых атомов и молекул к атому водорода модифицирующей поверхность АУНТ аминной группы с шагом 0,1 Å и углом, между атомом (молекулой) и атомами водорода группы, равным 90 градусов. Для примера, на рисунке 4 представлена модель наносистемы с атомом хлора.

Путем проведения компьютерного моделирования наносистемы удалось оценить энергетические значения на каждом шаге изменений. Вследствие взаимодействия исследуемых атомов и молекул газов с наносистемой происходила передача электронной плотности. Из чего следует, что расчетный датчик способен регистрировать изменения значения барьера Шоттки между сенсором механизма и системой «АУНТ-NH_2». Основные электронно-энергетические характеристики представлены в таблице 1.

В ходе расчетов также была получены потенциальные энергетические кривые (см. рис. 5), и графики плотности состояний систем в точках минимума (см. рис. 6).

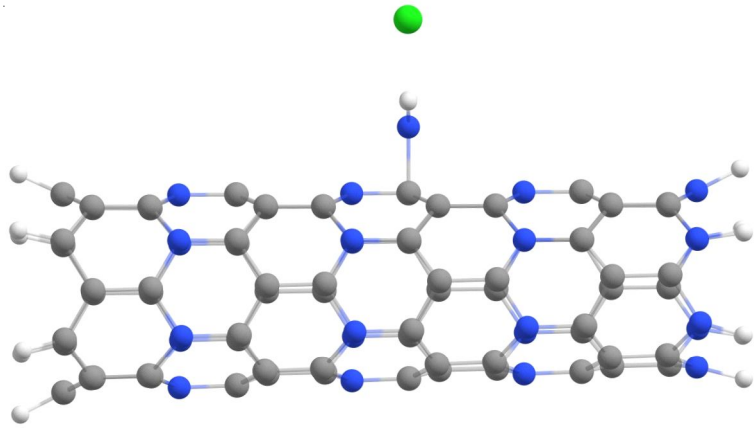


Рис. 4. Взаимодействие исследуемой нанотрубки с атомом хлора

Таблица 1

Основные характеристики взаимодействия атома / молекул газов с модифицированной АУНТ

Атом (молекула)	r, Å	E_{int}, эВ	E_{gap}, эВ	Заряд атома (молекулы) / NH_2
Cl	2,1	–0,97	0,57	–0,75 (Cl) / –0,54 (N); 0,34 (H); 0,30 (H)
F	1,4	–0,35	0,53	–0,49 (F) / –0,56 (N); 0,35 (H); 0,28 (H)
CO	2,4	–0,17	0,8	0,32 (C); –0,31 (O) / –0,59 (N); 0,26 (H); 0,25 (H)
CO_2	2,6	–0,16	0,78	–0,41 (O); 0,83 (C); –0,41 (O) / –0,59 (N); 0,26 (H); 0,25 (H)

Примечание. r – расстояние взаимодействия; E_{int} – энергия взаимодействия; E_{gap} – ширина запрещенной зоны.

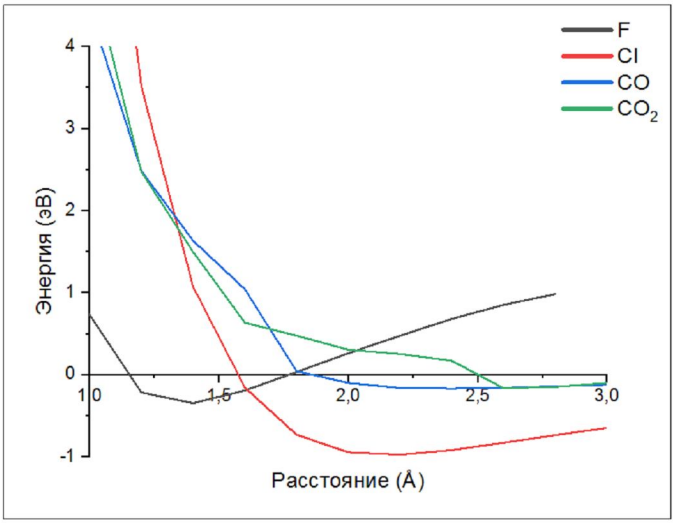
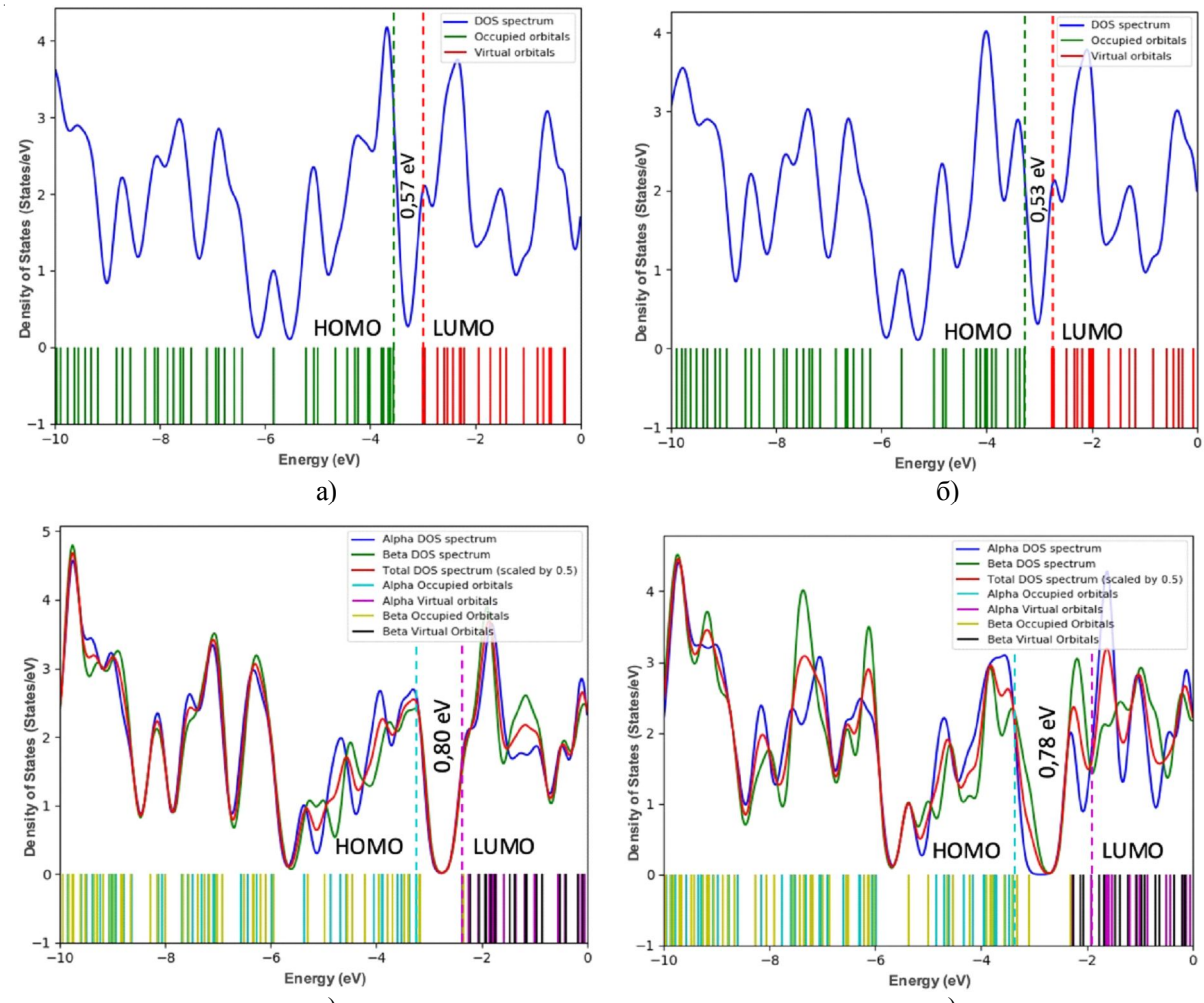


Рис. 5. Энергетические кривые взаимодействия исследуемых атомов (молекул) с модифицированным комплексом «АУНТ-NH_2»



а) б)

в) г)

Рис. 6. График плотности состояний в области локального минимума для:
а – атома хлора; *б* – атома фтора; *в* – угарного газа; *г* – углекислого газа

Сенсорное взаимодействие газофазных атомов и молекул с модифицированной АУНТ

Проанализировав данные, полученные после процесса взаимодействия модифицированной наносистемы с атомами хлора, фтора и молекулами угарного и углекислого газов, для оценки сенсорного взаимодействия между ними и функционализированным комплексом было проведено моделирование процесса сканирования произвольной виртуальной поверхности, на которой подразумевается наличие этих атомов (молекул).

Сканирование проводилось модельным перемещением исследуемых атомов (молекул) вдоль воображаемой прямой, проведенной перпендикулярно продольной оси нанотрубки, последовательно проходя мимо атомов водорода аминогруппы на расстоянии, определенном на предыдущем этапе исследований (см. табл. 1). Для реализации процесса сканирования вдоль прямой, в системе был размещен псевдоатом – материальная точка, необходимая для ориентации движения атомов (молекул). В связи с этим, псевдоатом не имеет массы, силы притяжения и других характеристик, а значит не оказывает влияние на процесс расчетов. Траектория сканирования поверхности показана пунктирной линией на рисунке 7.

В результате проведенных расчетов были построены графики энергетических кривых (рис. 8), которые позволили определить параметры сенсорного взаимодействия

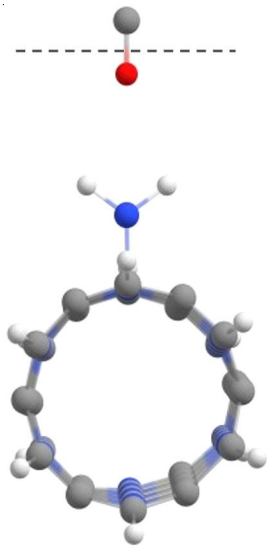


Рис. 7. Траектория сканирования виртуальной поверхности, содержащей угарный газ (CO)

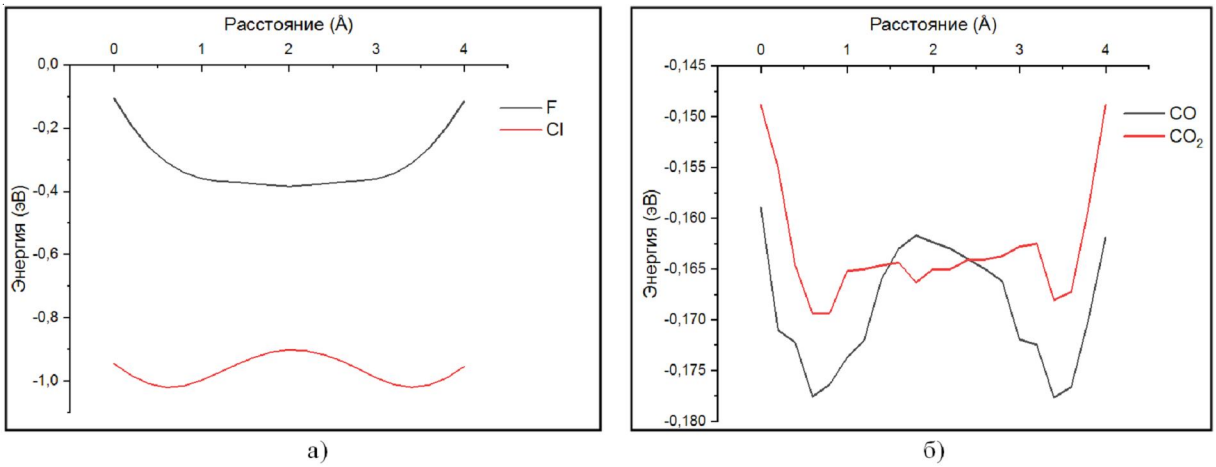


Рис. 8. Графики энергетических кривых, описывающих процесс сенсорного взаимодействия:
а – модифицированной А-УНТ с атомами хлора и фтора; *б* – молекулами угарного и углекислого газов

в системах. Графики плотности состояний для всех случаев сканирования, кроме случая инициализации атома фтора (рис. 9), качественно подобны графикам, полученным при исследовании сорбционного взаимодействия, так как идентификация атома хлора и молекул газов происходит при нахождении вблизи каждого из атомов водорода. Расстояние 2,0 Å соответствует положению сканируемого атома фтора между атомами водорода аминогруппы. Полученные данные процесса сканирования приведены в таблице 2.

Анализ запрещенной зоны показал, что исследуемые в настоящей работе системы обладают полупроводниковыми свойствами.

Заключение

Исследования показали, что модифицированная аминогруппой поверхность азотуглеродных C_5N нанотрубок чувствительны к атомам хлора и фтора, и молекулам угарного и углекислого газов. Из этого следует, что данная система может быть использована в качестве сенсора исследуемых в работе газов с приемлемой чувствительностью. Основный механизм в сенсорной системе основан на измерении потенциальной энергии при использовании исследуемой наносистемы, а отклонение потенциальной энергии обусловлено появлением носителей заряда, возникающие в результате взаимодействия наносистемы с изучаемыми атомами и молекулами.

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).

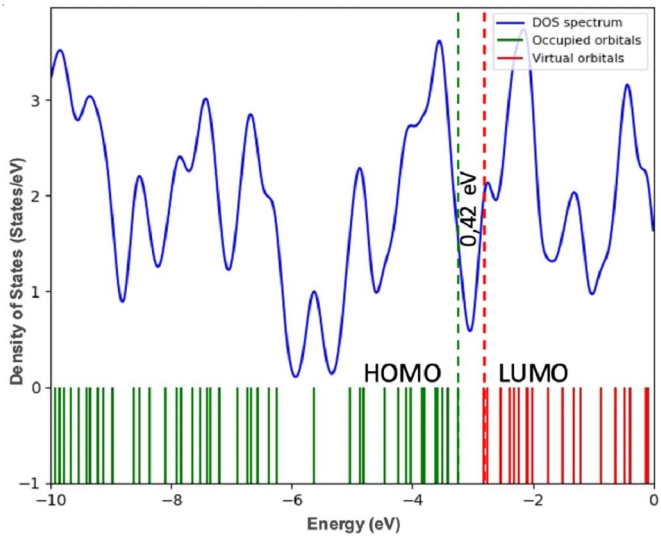


Рис. 9. График плотности состояний, иллюстрирующий процесс сенсорного взаимодействия комплекса с атомом фтора в области его локального минимума (между атомами водорода)

Таблица 2

Процесс сканирования поверхности, содержащей атомы хлора и фтора, и молекулы угарного и углекислого газов, функционализированными азотуглеродными нанотрубками

Атом (молекула)	*r*, Е	E_{s-int}, эВ	E_{gap}, эВ
Cl	0,6/3,5	–1,02	0,47
F	2,0	–0,38	0,42
CO	0,6/3,6	–0,18	0,79
CO_2	0,6/3,6	–0,16	0,79

Примечание. r – расстояние взаимодействия; E_{s-int} – энергия сенсорного взаимодействия; E_{gap} – ширина запрещенной зоны.

REFERENCES

1. Boroznina N.P., Zaporotskova I.V., Boroznin S.V., Dryuchkov E.S. Sensors Based on Amino Group Surface-Modified CNTs. *Chemosensors*, 2019, vol. 7, no. 11. DOI: 10.3390/chemosensors7010011

2. Luo K., Peng H., Zhang B., Chen L., Zhang P., Peng Z., Fu X. Advances in Carbon Nanotube-Based Gas Sensors: Exploring the Path to the Future. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, vol. 518, p. 216049.

3. Tian X.-H., Zhou T.-Y., Meng Y., Zhao Y.-M., Shi C., Hou P.-X., Zhang L.-L., Liu C., Cheng H.-M. A Flexible NO_2 Gas Sensor Based on Single-Wall Carbon Nanotube Films Doped with a High Level of Nitrogen. *Molecules,* 2022, vol. 27, p. 6523. DOI: 10.3390/molecules27196523.

4. Tsierkezos N.G., Othman S.H., Ritter U. Nitrogen-Doped Multi-Walled Carbon Nanotubes for Paracetamol Sensing. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 1897-1905. DOI: 10.1007/s11581-013-0930-1

5. Vermisoglou E.C., Georgakilas V., Kouvelos E., Pilatos G., Viras K., Romanos G., Kanellopoulos N.K. Sorption Properties of Modified Single-Walled Carbon Nanotubes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, vol. 99, pp. 98-105. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.07.035

6. Zaporotskova I.V., Boroznina N.P., Dryuchkov E.S., Shek T.S., Butenko Yu.V., Zaporotskov P.A. Surface Functionalization of CNTs by a Nitro Group as a Sensor Device Element: Theoretical Research. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2021, vol. 6, no. 2, pp. 113-121. DOI: 10.17277/jamt.2021.02.pp.113-121

7. 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, vol. 887, pp. 23-27. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.887.23

STUDY OF SORPTION AND SENSOR INTERACTION OF NITROGEN-CONTAINING CARBON NANOTUBES WITH GAS-PHASE ATOMS AND MOLECULES

Evgeniy S. Dryuchkov

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

Vadim S. Kuleznev

Student, Department of Information Security,
Volgograd State University
IBm-241_673422@volsu.ru
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Daria A. Zvonareva

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

Abstract. This paper presents the results of calculations of interaction of nitrogen-containing carbon nanotubes with atoms and molecules of gas phase such as: chlorine, fluorine, carbon monoxide and carbon dioxide gases. At present, the possibilities of modification of carbon nanotubes, which can change their characteristics, are being intensively investigated.

Various methods of modifying the surface and structures of nanotubes can affect their sorption activity, making them more sensitive to various substances. This opens new perspectives for the use of nanotubes in the field of sensor devices. The development of scientific principles for controlling the sorption activity of nanotube materials is important for their effective application in the development of high-precision sensors capable of accurately determining the presence and concentration of various substances. The solution of this problem becomes the key task in this graduate work. To date, not many studies related to the study of sorption and sensory properties of carbon nanotubes with substituted nitrogen atoms have been carried out. The emergence and systematization of new knowledge will make it possible to formulate a new theoretical basis, which in the future can be used for practical purposes, which is why research in this area is relevant.

Key words: nanotubes, nitrogen, carbon, doping, modification, gas-phase atoms, gas-phase molecules.