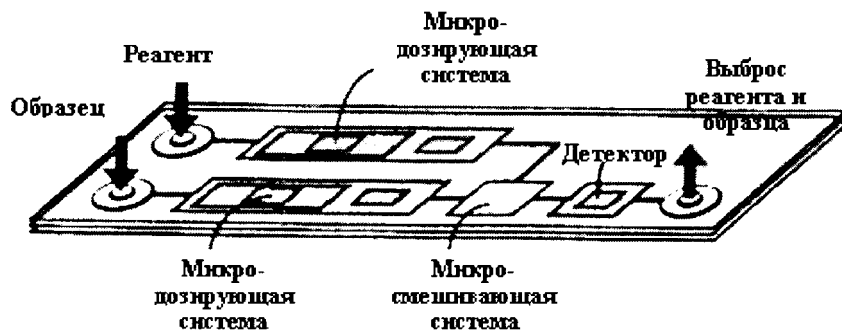


СЕНСОРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МИКРОАНАЛИЗАТОРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ

Колешко В.М., Чашинский А.С., Хмурович Н.В.

Results of research and modeling of adsorption-sensory interactions of carbon nanomaterial with dangerous gases and explosive materials are submitted. The design of laboratory on a chip is described.

Использование достижений микро- нанотехнологий и наноконструкций позволяет проектировать «лаборатории на чипе» (lab on a chip) по обнаружению и анализу сверхмалых количеств различных веществ. Адсорбция молекулы распознаваемого вещества к сенсору – рецептору выявляется электрическим, акустическим, оптическим и др. способами [1-3]. На одном микрочипе могут быть размещены многомерные сенсоры для определения многих тысяч веществ. На рис. 1 представлена схема «лаборатории на чипе». Такие «сенсорные лаборатории на микрочипе» способны обнаруживать отдельные молекулы, например, для определения последовательности оснований полинуклеотидов или аминокислот для целей идентификации, выявления генетических или онкологических инфекционных заболеваний, взрывчатых, наркотических, психотропных и отравляющих веществ [4]. Такими сенсорными микрочипами можно определить качество окружающей среды, качество продуктов питания и экологию одежды человека. Сенсорное микроустройство размером 4-5 мм может быть помещено на поверхности кожи (для анализа веществ, выделяемых с потом) или внутри организма (желудочно-кишечный тракт, под кожу или в мышцу), при этом оно сможет на расстоянии без проводов (RFID-система) сообщать о состоянии и идентифицировать отклонения от нормы.



Дозировочная система

Подача образца и реагента и передвижение через систему

Смешивающая система

Смешивание образца и реагента

Каталитические, ферментные или эндотермические реакции

Система обнаружения

Электрические свойства (Проводимость и т.д.)

Оптические свойства (Поглощение, флуоресценция и т.д.)

Физические свойства (Температура, поверхностное напряжение и т.д.)

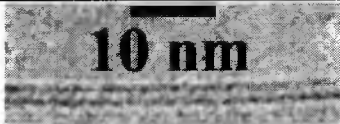
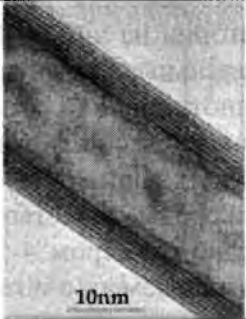
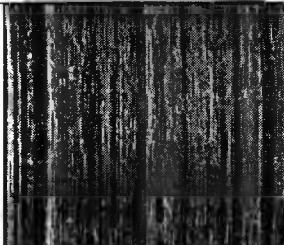



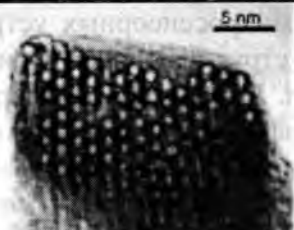
Рис. 1. Структурная схема «лаборатории на чипе»

В настоящее время большой интерес вызывает использование наноструктурированных материалов в качестве чувствительных элементов микросенсорных устройств, в частности углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки – структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах (табл. 1). Эта форма углерода по своей структуре занимает промежуточное положение между графитом и фуллереном. Свойства углеродных нанотрубок не имеют ничего общего ни с одним из указанных материалов. Большая площадь поверхности, доступная для адсорбции различных газов и веществ, сверхминиа-

торные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные характеристики, высокая химическая стабильность при существующей пористости, высокая чувствительность свойств углеродного материала к сорбированным на их поверхности молекулам и радикалам дает возможность создания на основе углеродных нанотрубок высокочувствительных сверхминиатюрных сенсоров для контроля опасных веществ в атмосфере (H_2 , O_2 , CO и т.д.).

Таблица 1

Виды углеродных нанотрубок

Фото	Название	Ссылки
	Одностенная углеродная нанотрубка	[5]
	Многостенная углеродная нанотрубка	[6]
	Нановолокно из углеродных нанотрубок	[7]
	Углеродные наноструктурные башни	[8]
	Многостенная углеродная наноструктурная башня	[8]
	Лес из массива углеродных нанотрубок	[7]
	Пучок углеродных нанотрубок	[9]

Метод исследования. При моделировании адсорбционных свойств ОНТ использовался метод молекулярной динамики (ММД), суть которого состоит в решении систем уравнений Ньютона для множества атомов.

Классический ММД описывает динамику систем атомного масштаба, где атомы и молекулы движутся, взаимодействуя с многими атомами и молекулами вблизи себя. Развитие динамических систем определяется классическим уравнением движения Гамильтона из второго закона Ньютона:

$$M_i \times d^2 R_i / dt^2 = F_i(\{R_i\}) = -dV / dR_i \quad (1)$$

Каждый атом движется как частица в силовом поле подобных частиц, $F(\{R_i\})$, которое мы можем получить из более точных квантовых вычислений. Атомные и молекулярные взаимодействия описываются в динамике в соответствии с классическими функциями силовых полей многих тел, и мы можем записать функцию энергии атомного взаимодействия $V(\{R_i\})$ через элементы парного взаимодействия и взаимодействия нескольких тел, которое зависит от относительного расстояния между различными атомами. Атомные силы – это производные функций энергии взаимодействия: $F_i(\{R_i\}) = -dV / dR_i$, и используются для создания классических уравнений движения Гамильтона, которые являются простыми дифференциальными уравнениями второго порядка.

Мы используем потенциал Бреннера для описания атомных взаимосвязей в водород- и углерод-содержащих системах для численного описания углеродных нанотрубок. Главный отличительный признак потенциала Бреннера это то, что близкодействующие взаимодействия химически активны, так что химические связи могут образовываться и разрушаться во время моделирования. Однако вычислительные затраты таких взаимодействий относительно высоки по сравнению с затратами для потенциалов с химически не активными взаимодействиями, которые имеют более простые функциональные уравнения.

Потенциал Бреннера определяется как:

$$V^B = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})] \quad (2)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , V_R и V_A описывают отталкивающую и притягивающую часть попарно связывающего потенциала, соответственно, вычисляющиеся в виде:

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D^e S}{S-1} \times \exp \left[-\sqrt{2S} \beta (r - R^e) \right] \quad (3)$$

и

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij}) \frac{D^e S}{S-1} \times \exp \left[-\sqrt{\frac{2}{S}} \beta (r_{ij} - R^e) \right] \quad (4)$$

в которых $f_{ij}(r_{ij})$ - функция, которая явно ограничивает взаимодействие с близлежащими соседями. $f_{ij}(r_{ij})$ задается кусочно-непрерывной функцией:

$$f_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r \leq R^{(1)} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi (r - R^{(1)})}{R^{(2)} - R^{(1)}} \right], & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0, & r \geq R^{(2)} \end{cases} \quad (5)$$

где D^e , S , β и R^e т.д., набор параметров.

\bar{B}_{ij} в (2) - порядок связи между атомами i и j , который представляет условие взаимодействия с каждым атомом в зависимости от локальной координации и угла связи между атомами i и j , соответственно, вычисляющийся как

$$\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2 + F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})/2 \quad (6)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq (i,j)} (G_c(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik})) \right)^{-\delta} \quad (7)$$

$$G_c(\theta_{ijk}) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right) \quad (8)$$

где θ_{ijk} - угол связи между атомами i и j и атомами i и k . $F_{ij}(N_i, N_j, N_{ij}^{conj})$ поправка к \bar{B}_{ij} , в котором N_i и N_j представляют номер атома углерода, который граничит с атомами i и j , соответственно.

$$N_i = \sum_{k \neq j} f_{ik}(r_{ik}), \quad N_j = \sum_{k \neq i} f_{jk}(r_{jk}) \quad (9)$$

N_{ij}^{conj} показывает, является ли связь частью парной системы, и задается в виде:

$$N_{ij}^{conj} = 1 + \sum_{k \neq (i,j)} f_{ik}(r_{ik}) F(x_{ik}) + \sum_{l \neq (i,j)} f_{jl}(r_{jl}) F(x_{jl}) \quad (10)$$

$$F(x_{ik}) = \begin{cases} 1, & x_{ik} \leq 2 \\ (1 + \cos(\pi(x_{ik} - 2))) / 2, & 2 < x_{ik} < 3 \\ 0, & x_{ik} \geq 3 \end{cases} \quad (11)$$

$$x_{ik} = \sum_{m \neq i} f_{mk}(r_{mk}) \quad (12)$$

Значения параметра потенциала приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Значения параметров, используемых для потенциала Бренера [10]

D^e	S	β	R^e	δ	a_0	c_0	d_0	$R(1)$	$R(2)$
6.325eV	1.29	0.15нм ⁻¹	0.1315нм	0.80469	0.011304	19	2.5	0.17нм	0.2 нм

Результаты исследования. Было изучено сорбционное взаимодействие одностенных нанотрубок с H_2 , NO_2 , CO и O_2 . Показано, что в зависимости от вида адсорбированного газа на углеродный материал, энергия связи для NO_2 меньше, чем для CO и H_2 (разность глубины потенциальной ямы для H_2 и пучка нанотрубок 10×10 ($D \approx 1,36$ нм) составляет $\approx -0,73$ ккал/моль, для $NO_2 \approx -2,77$ ккал/моль, $CO \approx -1,81$ ккал/моль) (рис. 2).

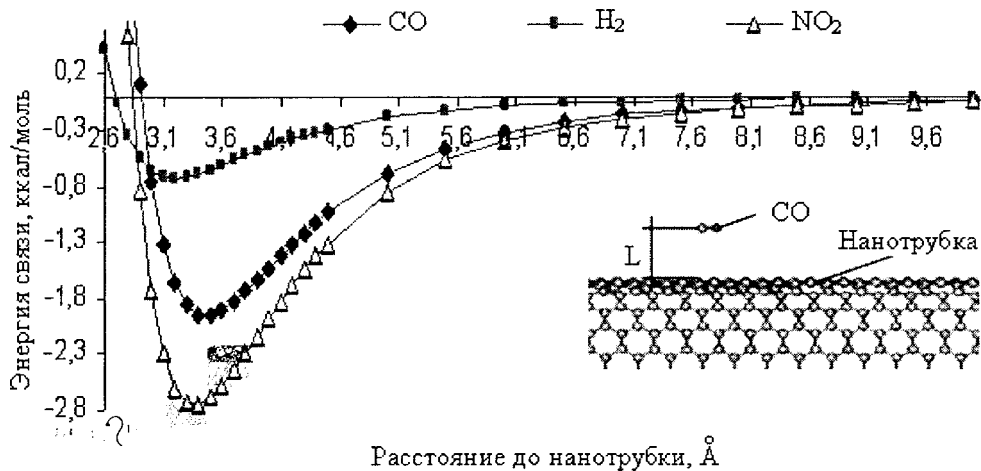


Рис. 2. Энергия связи при адсорбции на пучке нанотрубок 10×10 для различных газов

Можно ожидать, что нанотрубный материал будет обладать большей специфичностью по отношению к NO_2 в сравнении с CO и H_2 , что существенно с точки зрения разработки сенсорных элементов химических датчиков.

Также были получены зависимости глубины потенциальных ям от размера эффективного расстояния между углеродными нанотрубками. Анализируя их можно сделать вывод о том, при каких значениях r молекулы H_2 , NO_2 и CO не смогут проникнуть через пучок одностенных углеродных нанотрубок, т.е. будут отсеяны. Например, при $r(E_{\text{max}}) \sim 0,52 \text{ нм}$ водород может проходить через пучок нанотрубок и адсорбироваться в нем, диоксид азота в свою очередь при $r(E_{\text{max}}) \sim 0,54 \text{ нм}$, а оксид углерода при $r(E_{\text{max}}) \sim 0,56 \text{ нм}$. Значение $r(E_{\text{max}})$ зависит от вида и размера электронных оболочек адсорбированных газов.

Особое место при моделировании углеродных материалов занимает изучение чувствительности производных углерода, в частности сравнение адсорбционных свойств пучка ОНТ и графита. Рассматривая взаимодействия кислорода на пучке нанотрубок 10×10 и графите (рис. 3) можно сделать вывод о том, что газы будут предпочтительнее адсорбироваться на пучке нанотрубок по сравнению с графитом, т.к. максимальное значение потенциальной ямы на графите ($-2,89 \text{ ккал/моль}$) почти в 1.8 раза меньше максимального значения потенциальной ямы на пучке нанотрубок ($-5,18 \text{ ккал/моль}$).

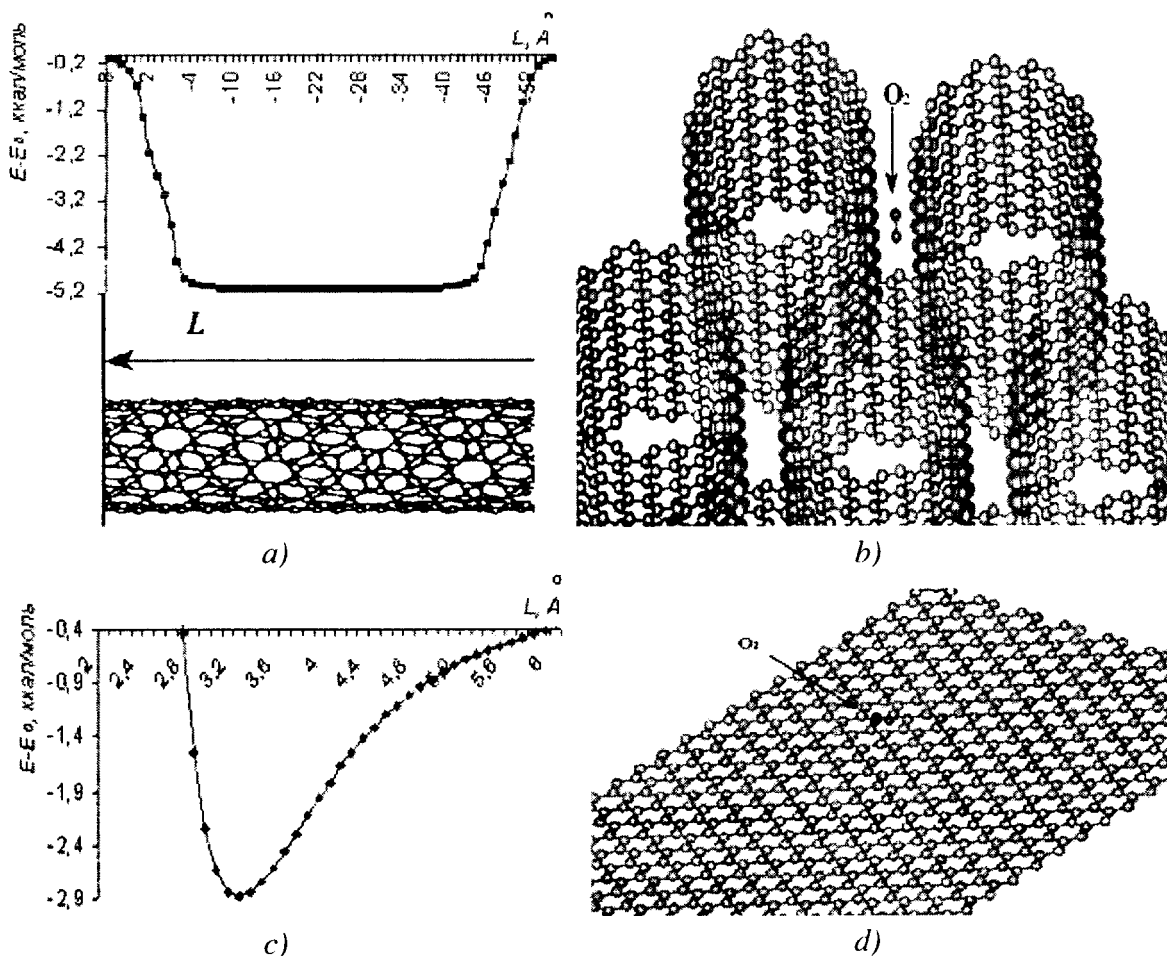


Рис. 3. Адсорбция кислорода на пучке нанотрубок (а, б) и графитовой пленке (с, д)

Исследуя адсорбцию кислорода на двухслойном графите, можно предположить, что адсорбционные свойства многостенных нанотрубок не существенно отличаются от свойств одностенных, т.к. разность между энергией связи для двухслойного и однослойного графита

составляет 0,26 ккал/моль, а разность между двух- и шестислойным графитом – 0,074 ккал/моль.

Рассматривая взаимодействие кислорода на двухслойном и шестислойном графите (рис. 4), можно предположить, что адсорбционные свойства многостенных нанотрубок не существенно отличаются от свойств одностенных, т.к. разность между энергией связи для двухслойного и однослойного графита составляет $\approx 0,27$ ккал/моль. А разность между адсорбцией двух- и шестислойного графита составляет всего 0,074 ккал/моль.

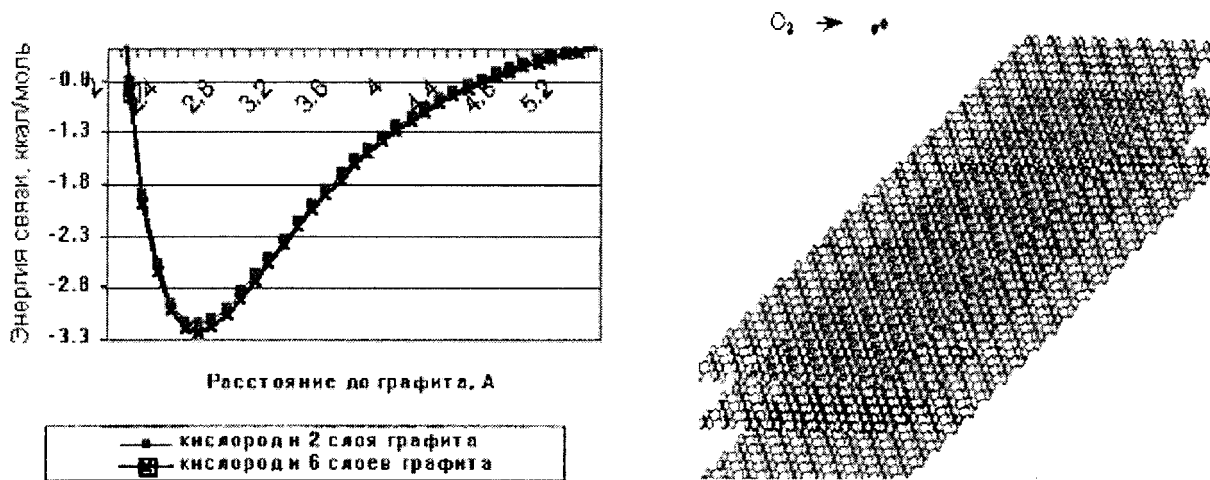


Рис. 4. Энергия связи кислорода на двухслойном и шестислойном графите

Из данных, представленных на рис. 5 и полученных при моделировании адсорбции на пучке одностенных нанотрубок 7×7 и 10×10 , установлено, что энергия связи системы зависит от диаметра трубок. При изменении диаметра на 0,4 нм энергия связи уменьшилась на 4.5 ккал/моль, т.е. нанотрубки обладают выборочной селективностью и могут служить каналами в устройствах селективной транспортировки, разделения и очистки газов.

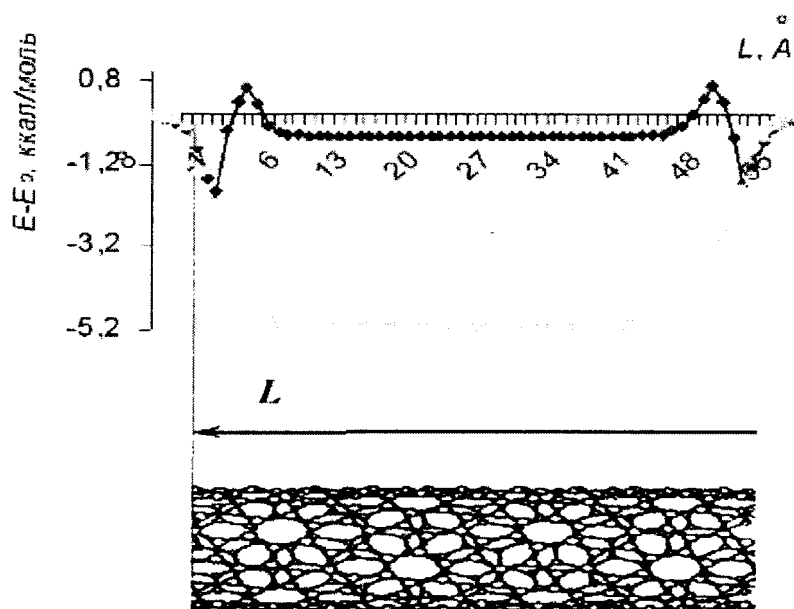


Рис. 5. Энергия связи при адсорбции кислорода по длине L ОНТ различных диаметров

Рассматривая адсорбцию кислорода (рис. 6), было обнаружено, что при адсорбции газа внутри трубки оказывает влияние присутствие соседних трубок. Причем разница энергии связи при этом составляет $\approx -0,17$ ккал/моль.

При адсорбции молекулы газа заняли упорядоченное положение внутри трубки и создали дополнительный слой (рис. 7 а, б). При дальнейшем увеличении молекулы газа заполнили ОНТ и начали адсорбироваться на внешней поверхности трубки, образуя внешний водородный слой (рис. 7 с, d). В таблице 3 представлены результаты данного процесса.

Таблица 3

Сорбционные характеристики ОНТ

Вид трубок	Вид сорбционного газа	Число молекул на 1 нм ³	Энергия связи системы, ккал/моль
7x7	H ₂	29	289,4
	O ₂	21	169,1
	CO	15	139,8
10x10	H ₂	42	391,2
	O ₂	30	374,1
	CO	25	361,6

Следует отметить, что решение указанной проблемы далеко от завершения. Результаты расчетов и экспериментов у различных авторов довольно противоречивы. Это связано с трудностью проникновения газов внутрь ОНТ, имеющих замкнутую поверхность. Поэтому научиться эффективно модифицировать и удалять "крышки" с ОНТ - весьма актуальная задача.

Из результатов исследования взаимодействия опасных веществ (табл. 4) с пучком нанотрубок углеродного материала (рис. 8), следует, что нанотрубки обладают высокой чувствительностью к взрывчатым веществам (минимальная энергия взаимодействия одной молекулы ≈ 17,8 ккал/моль) и, в отношении гексогена (RDX), тротила (TNT) и нитроглицерина (NG), селективной избирательностью (при примерно одинаковой молекулярной массе ≈ 230 а.е.м. энергия системы отличается ≈ 1,5–2 ккал/моль).

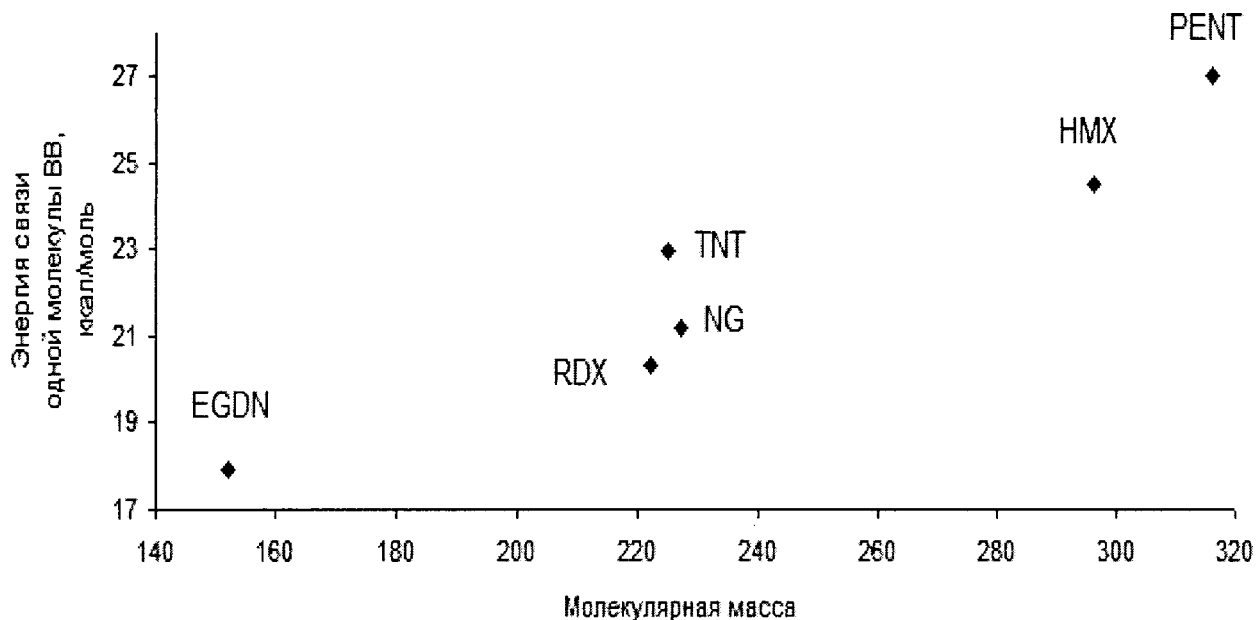


Рис. 8. Зависимость энергии взаимодействия опасных веществ с пучком нанотрубок от эффективного расстояния между нанотрубками

Виды адсорбируемых веществ.

Вещество	Молекулярная масса, а.е.м.
Октоген (<i>HMX</i>) $(\text{CH}_2)_4\text{N}_4(\text{NO}_2)_4$	296
Нитроглицерин (<i>NG</i>) $(\text{CH}_2)_2(\text{CH})(\text{ONO}_2)_3$	227
Гексоген (<i>RDX</i>) $(\text{CH}_2)_3\text{N}_3(\text{NO}_2)_3$	208
Пентаэритриттетранитрат (<i>PETN</i>) $\text{C}(\text{CH}_2)_4(\text{ONO}_2)_4$	316
Тротил (<i>TNT</i>) $\text{C}_6(\text{NO}_2)_3(\text{CH}_3)$	225
Этиленгликольдинитрат (<i>EGDN</i>) $(\text{CH}_2)_2(\text{ONO}_2)_2$	152

Результаты моделирования показывают, что нанотрубки обладают определенной специфичностью по отношению к адсорбции опасных газов и взрывчатых веществ и могут служить каналами в устройствах селективной диагностики, транспортировки, разделения и очистки газовых сред. Также углеродный наноматериал может служить основой чувствительных элементов для сенсорных микрочипов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колешко В.М., Мешков Ю.В. Микроэлектронные преобразователи информации на поверхностных акустических волнах. М.: ЦНИИ «Электроника», 1985. – 116с.
2. А. с. 1262317 СССР. Способ контроля параметров газовой среды и устройство для его осуществления / В.М. Колешко, А.В. Гулай // Бюл. изобр. –1983.–№ 17.
3. Колешко В.М., Таратын И.А., Сергейченко А.В. Матрица неселективных полупроводниковых сенсоров электронного носа. // Машиностроение. Сб. научных трудов. – Мн.: УП «Технопринт» – 2002. – вып.18. – С. 555–559.
4. Колешко В.М., Карякин Ю.Д. Мультипроцессорная микросистема дистанционного обнаружения взрывчатых и наркотических веществ. // Теоретическая и прикладная механика. – 2005. – №18. – С. 79–83.
5. Suehiro J., Zhou G., Hara M. Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2003. – №36. – p. 109–114.
6. Maser W.K., Munoz E., Benito A.M., Martinez M.T. Adsorption and desorption of weakly bonded adsorbates from single-wall carbon nanotube bundles. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – №292. – p. 587–593.
7. Moonsub S., Nadine W., Robert J. C., Li Y., Dai H. Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition. // Nano Letters. – 2002. – Vol.2 – №4. – p. 285–288.
8. Wei B.Q., Vajtai R., Jung Y., Wand J., Zhang R., Ramanath G., Ajayan P.M. Carbon nanotube-based sensor for CO₂ monitoring. // Nature. – 2002. – №416. – p. 495–496.
9. Wei B., Vajtaj R., Choi Y.Y., Ajayan P.M. Carbon nanotubes: present and future. // Nano Letters. – 2002. – Vol.2 – №10. – p. 1105–1107.
10. Los J.K., Fasolino A. Monte Carlo simulations of carbon-based structures based on an extended Brenner potential. // Computer Physics Communications. – 2002. – №147. – p. 178–181.