



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Adsorción de átomos de B y N sobre nanotubos de BN con DFT.

Jazmine Eugenia Fadul Medina

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2012

Adsorción de átomos de B y N sobre nanotubos de BN con DFT.

Jazmine Eugenia Fadul Medina

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ciencias - Física

Director (a):

Ph.D. Jairo Arbey Rodríguez Martínez

Línea de Investigación:

Física de Materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Estudio de Materiales (GEMA)

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2012

A mi madre

Resumen

En la presente Tesis de Maestría se estudió la adsorción de átomos de B y N sobre la superficie de un nanotubo limpio de Nitruro de Boro con geometría (5,5). Adicionalmente se estudió el efecto de impurezas sustitucionales de B y N en la estructura del nanotubo. Los cálculos se realizaron con base en el formalismo de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y la aproximación del pseudopotencial. Para el sitio más estable de adsorción, en cada caso, se calcula la energía de enlace y la Densidad de Estados (DOS) para tener idea de los cambios que se producen en la estructura electrónica del sistema con el adsorbato y cómo son los enlaces. Al estudiar las impurezas sustitucionales se calcula la energía de formación de cada sistema y el efecto que tienen sobre la estructura del nanotubo. De manera adicional se presenta el estudio de la adsorción y la impureza de Mn como inicio de un estudio más amplio de la adsorción y las barreras de difusión de átomos de metales de transición 3d sobre la superficie externa de un nanotubo de BN y que podrán presentar propiedades magnéticas útiles en spintrónica y en catálisis.

Palabras clave: Nanotubos de Nitruro de Boro, DFT, cálculos de estructura Electrónica.

Abstract

In this Master's Thesis studied the adsorption of B and N atoms on the surface of a clean nanotube Boron Nitride geometry (5.5). Addition, we studied the effect of substitutional impurities B and N in the structure of the nanotube. The calculations were made based on the formalism of the theory of density functional (DFT) and pseudopotential approximation. For the most stable adsorption site, in each case, calculate the binding energy and the density of states (DOS) to get an idea of the changes that occur in the electronic structure of the system with the adsorbate and how they are links. By studying the impurities is calculated substitutional formation energy of each system and their effect on the structure of the nanotube. Additionally we present the study of adsorption and impurity of Mn as the beginning of a larger study of the adsorption and diffusion barriers of atoms of 3d transition metals on an external supercie BN nanotube and may submit magnetic properties useful in spintronics and in catalysis.

Keywords: Nanotubes, DFT, electronic structure calulations.

Contenido

Pág.

Resumen	5
Lista de figuras	9
Lista de tablas	10
Introducción	11
1. Antecedentes	12
2. Teoría y Descripción del Problema	15
2.1 Sistema electrónico	15
2.2 Teoría del Funcional de la Densidad.....	16
2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn	16
2.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham.....	17
2.2.3 Aproximaciones de <i>Exc</i>	18
2.2.4 Ondas planas y pseudopotenciales.....	19
3. Nanotubos de BN	20
3.1 Nitruro de Boro	20
3.2 BNNTs.....	20
3.2.1 Lámina de h-BN	20
3.2.2 Ejemplos	25
4. BNNT (5,5) limpio	27
4.1 Condiciones del cálculo	27
4.2 Propiedades del BNNT (5,5).....	30
4.2.1 Propiedades Estructurales	30
4.2.2 Propiedades Electrónicas.....	31
5. Adsorción de B y N	34
5.1 Adsorción de B	35
5.1.1 B en br1	36
5.2 Adsorción de N.....	39
5.2.1 N en TopN.....	39
6. Impurezas de B y N	41
6.1 Impureza de B	41
6.2 Impureza de N	43
7. Adsorción e Impureza de Mn	46
7.1 Adsorción de Mn.....	46
7.1.1 Mn en topB.....	46
7.1.2 Impureza de Mn	47
Mn en posición de B.....	48
Mn en posición de N.....	50

8. Conclusiones	52
Bibliografía	53

Lista de figuras

Pág.	
	Figura 1-1: Aproximación pseudo potencial y pseudo función de onda. 19
	Figura 3-2: Celda primitiva de la red Hexagonal de Nitruro de Boro. 21
	Figura 3-2: Red recíproca de la red Hexagonal de Nitruro de Boro. 21
	Figura 3-3: Celda primitiva del Nanotubo de Nitruro de Boro. 24
	Figura 3-4: Celda primitiva del BNNT (5,5)..... 25
	Figura 3-5: Celda primitiva del BNNT (5,0)..... 26
	Figura 4-1: Celda primitiva usada para los cálculos del BNNT (5,5). 27
	Figura 4-2: Energía total en función de E_{cutoff} para el BNNT (5,5). 28
	Figura 4-3: Energía total en función de \vec{k} para el BNNT (5,5). 29
	Figura 4-4: Estructura de bandas y dos BNNT (5,5). 31
	Figura 4-5: Densidad de carga del BNNT (5,5). 33
	Figura 5-1: Sitios de adsorción H, br1, br2, y encima del átomo B1 (TopB1). 34
	Figura 5-2: Vista lateral del adsorbato en la posición br1, br2, H y TopB1..... 35
	Figura 5-3: Posición más estable de adsorción de un átomo de B sobre el BNNT..... 36
	Figura 5-4: Densidad de estados de un átomo de B en la posición br1..... 37
	Figura 5-5: Diferencia de densidad de carga para la impureza sustitucional de B..... 38
	Figura 5-6: Posición más estable de adsorción de un átomo de N sobre el BNNT..... 40
	Figura 6-1: BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de B..... 41
	Figura 6-2: Densidad de estados total y parcial de una impureza de B..... 42
	Figura 6-3: Diferencia de densidad de carga para la impureza sustitucional de B..... 43
	Figura 6-4: BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de N..... 44
	Figura 6-5: Densidad de estados total y parcial para la impureza de N..... 45
	Figura 6-6: Diferencia de densidad de carga para la impureza sustitucional de N..... 45
	Figura 7-1: Densidad de estados de un átomo de Mn en la posición topB..... 47

Figura 7-2: Estructura del BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de Mn.....	48
Figura 7-3: Posición final de Mn en posición de B	48
Figura 7-4: Densidad de estados para una impureza de Mn en B.....	49
Figura 7-5: Posición final de adsorción de Mn en posición de N	50
Figura 7-6: Densidad de estados para una impureza de Mn en N.....	51

Lista de tablas

Pág.

Tabla 3-1: Parámetros de la estructura de diferentes nanotubos.	25
Tabla 4-1: Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de B.....	30
Tabla 5-1 Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de B.....	35
Tabla 5-2: Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de N....	39
Tabla 7-1: Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de Mn..	46

Introducción

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en el año 1991 [1] y han atraído gran interés, en la comunidad científica en general, debido a sus extraordinarias propiedades químicas, físicas y mecánicas, que sugieren una gran cantidad de aplicaciones nanotecnológicas como sensores, superficies para catálisis y nanoelectrónica [2].

Las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono dependen de su geometría (diámetro y quiralidad) [3], lo cual representa una dificultad considerable para la implementación de dispositivos basados en este material. Por esta razón, tanto teórica como experimentalmente, se empezaron a buscar estructuras nanotubulares de elementos diferentes al carbono que tuvieran propiedades similares independiente de su geometría.

Debido a la analogía que existe entre los compuestos de grafeno y de nitruro de boro (BN) hexagonal, en 1994 se demuestra teóricamente la existencia y la estabilidad de nanotubos de Nitruro de Boro (BNNTs) y se hace una predicción de sus propiedades encontrando que sería interesantes para un gran número de aplicaciones [4]. Se encontró que tendrán un comportamiento aislante con una brecha de energía prohibida (gap) de 5.5 eV [5, 6] que no depende de su geometría, lo que representa una ventaja en la implementación de nuevas tecnologías basadas en materiales nanotubulares. También se ha encontrado que los BNNTs son estructuras química y térmicamente estables [5, 8] y que al igual que el nitruro de boro hexagonal (h-BN) son químicamente inertes, resisten altas temperaturas y adicionalmente tienen extraordinarias propiedades mecánicas.

Experimentalmente, en 1995, se lograron sintetizar los primeros nanotubos de nitruro de boro de pared múltiple usando la técnica arco-descarga, con el ánodo formado por un electrodo de tungsteno (que contiene la barra de BN) y el cátodo compuesto por un electrodo de cobre [7]. Utilizando la misma técnica con electrodos de HfB₂ en una atmósfera de nitrógeno se produjeron nanotubos de BN de doble pared [8]. Existen otras técnicas comunes de síntesis de BNNTs como la ablación láser [9], reacciones de sustitución [10] y deposición química de vapor, CVD (por sus siglas en inglés), método que permite producir cantidades considerables de nanotubos [11].

1. Antecedentes

En el campo de la adsorción de diferentes elementos sobre materiales nanoestructurados, anteriormente se han estudiado diferentes posibilidades con el fin de encontrar aplicaciones tecnológicas. Por ejemplo, se ha pensado que son unos buenos candidatos para almacenar hidrógeno, lo cual es una importante aplicación para la generación de energía basada en este combustible. Se ha estudiado teóricamente la adsorción de hidrógeno molecular sobre nanotubos de BN, encontrando que la capacidad de adsorción es 40% mayor que para los nanotubos de carbono, lo cual se atribuye a la naturaleza del enlace en el nitruro de boro [16]. El objetivo tecnológico consiste en aumentar la capacidad de los nanotubos para almacenar hidrógeno, lo cual se puede lograr modificando su estructura con diferentes defectos como vacancias y dopados.

Utilizando cálculos ab-initio se ha estudiado la interacción del H₂ con los posibles sitios sobre la pared externa de un nanotubo de BN, teniendo en cuenta las diferentes orientaciones que puede tomar la molécula. En el trabajo realizado por Shevlin y Guo [17], se estudia a profundidad la interacción de hidrógeno molecular con laminas de BN y con las paredes de nanotubos de BN (8,0) puros y con diferentes defectos como vacancias (tanto de boro como de nitrógeno) y defectos sustitucionales de carbono y silicio. También estudian las barreras de disociación para la molécula de hidrógeno en las posiciones de adsorción usando el método nudge elastic band (NEB). Encontraron que para la lámina y el nanotubo la adsorción es endotérmica con respecto a la disociación y aunque la adsorción en la dirección del eje del nanotubo es energéticamente favorable, la barrera para la disociación del H₂ se encuentra que es menor al considerar la adsorción transversal al eje del nanotubo. Para el caso de los dopados, hallan que los dopantes de C no mejoran la adsorción de H₂, mientras que para los dopantes de Si se hallan energías de 0.8 eV.

También se ha pensado que la adsorción de otros elementos en las paredes de nanotubos de BN puede influenciar drásticamente sus propiedades eléctricas y magnéticas. En el caso de la adsorción de oxígeno molecular existen diferentes estudios como el de Zhang et al. [18], en el cual se hacen cálculos ab-initio para analizar el efecto de la adsorción de oxígeno molecular sobre las propiedades electrónicas de nanotubos (5,5) de BN, encontrando que las moléculas de oxígeno son fisisorbidas en diferentes posiciones sobre el nanotubo. Al introducir impurezas sustitucionales de carbono, obtienen que se incrementa la reactividad entre el nanotubo y la molécula de oxígeno, de tal manera que el O₂ se adsorbe químicamente, generando un comportamiento metálico en el nanotubo.

En el trabajo realizado por Chen et al. [19] también se estudia la adsorción de O₂ en nanotubos de BN (10,0) perfectos y con defectos (vacancias de nitrógeno y boro y defectos *Stone-Wales*) usando la teoría del funcional de la densidad y el método *Nudge Elastic Band*. Encuentran que la adsorción se hace preferiblemente en Nanotubos de BN perfectos, y en el caso de la disociación encuentran que es endotérmica y difícil de conseguir ya que la barrera de energía es de 3.25 eV. Al estudiar los defectos, encuentran que al igual que las vacancias reducen la resistencia a la oxidación, obteniendo una barrera de 0.84 eV para la disociación de O₂ sobre una vacancia de

nitrógeno. Por último mencionan que el gap de energía de los nanotubos se reduce cuando ocurre la adsorción química de O_2 .

Con el fin de explorar nuevas posibilidades para diferentes aplicaciones se ha pensado en la adsorción de otras moléculas como el CO y el NO sobre nanotubos de BN puros y dopados con carbono. Usando cálculos de primeros principios se ha encontrado que para la adsorción sobre los nanotubos puros existe una pequeña energía de enlace, mientras para los nanotubos con impurezas de carbono las energías de enlace aumentan considerablemente, de tal manera que las moléculas se adsorben químicamente. Al estudiar la estructura electrónica, se encuentra que el gap es muy sensible a la presencia de las moléculas de CO y NO que se adsorben [20].

Algunos autores como por ejemplo Xiaojun et al. [2] han realizado estudios usando la DFT acerca de la adsorción de átomos de metales de transición sobre nanotubos de BN. Sobre nanotubos (8,0), de pared simple, colocaron diferentes adsorbatos en algunas configuraciones para determinar las energías de enlace y las nuevas propiedades electrónicas debido a la presencia de dichos adsorbatos. Ellos concluyeron que es posible la adsorción química de algunos elementos: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd y Pt. En particular hallaron que el Zn no se adsorbe, y que los elementos V, Fe y Co tienen energías de enlace menores que las halladas para el Sc, Ti, Ni, Pd y Pt. También reportan que el Mn se enlaza débilmente con el nanotubo (0:42 eV). En la mayoría de los casos, aparecen estados dentro del gap de energías prohibidas, y a su vez, observaron que en general disminuye comparado con el del nanotubo BN sin adsorbato. Adicionalmente, hallaron que el momento magnético en todos los casos es diferente de cero debido a contribuciones de los átomos de metales de transición.

Recientemente, pensando en la aplicación de los nanotubos de BN en el campo de la tecnología biomédica se han realizado estudios de adsorción de moléculas biológicas sobre las paredes de nanotubos de BN. Teóricamente, por ejemplo, se ha analizado la funcionalización de nanotubos de BN (8,0) con diferentes metaloporfirinas, encontrando las posiciones de adsorción, las energías de enlace, y cómo varían las propiedades electrónicas y magnéticas de los nanotubos en presencia de dichos adsorbatos [21].

También se tienen algunas observaciones experimentales de la compatibilidad de los BNNTs con células humanas sugieren el desarrollo de aplicaciones clínicas y biomédicas de los nanotubos de BN como sensores y transductores para la detección de moléculas y como agentes terapéuticos y para diagnóstico [22].

Otro campo de mucho interés, es la extensión de reacciones catalíticas que ocurren sobre el BN en su forma hexagonal (grupo #194) a nanotubos BN. Este campo es muy amplio y permite que los cálculos ab-initio basados en la Teoría del Funcional Densidad (DFT) den valores aproximados de las energías de adsorción y de las barreras de energía para que ocurran las reacciones en la superficie y el efecto que las adsorciones tengan sobre las propiedades electrónicas como las bandas de los electrones, las densidades de estado (DOS), las densidades de carga y sobre las propiedades magnéticas como el momento magnético del sistema.

Como se ha mostrado, se han realizado estudios de la adsorción de diferentes elementos sobre los BNNTs, sin embargo la adsorción de Boro y Nitrógeno no se ha estudiado a

profundidad, por lo cual el desarrollo del presente trabajo resulta interesante, con el fin de explicar los mecanismos de adsorción y crecimiento de monocapas de diferentes átomos sobre un nanotubo de BN o del modelo de crecimiento de moléculas BN y de nanotubos de dos capas.

2. Teoría y Descripción del Problema

A continuación se presenta una breve descripción de los fundamentos de la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que permite describir las propiedades del estado base de átomos, moléculas y sólidos.

2.1 Sistema electrónico

Los átomos que constituyen la materia se pueden entender como un sistema compuesto de núcleos y electrones interactuando, de tal manera que para describirlos teóricamente se requiere aplicar los principios de la mecánica cuántica. En el caso de sistemas moleculares, esto resulta complicado ya que es un problema de muchas partículas interactuantes, cuyo hamiltoniano es

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{1}{m_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_I^M \sum_{J \neq I}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.1)$$

para este sistema con M núcleos y N electrones, los índices i, j representan los electrones en las posiciones \vec{r}_i y \vec{r}_j , mientras los núcleos con cargas Z_I, Z_J en las posiciones \vec{R}_I, \vec{R}_J se representan con los índices I, J .

El primer y segundo términos del hamiltoniano anterior son las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones; los siguientes términos se deben a la interacción de coulomb entre las partículas, así: el tercero es la interacción entre los electrones, el cuarto la interacción electrón núcleo y el último la interacción núcleo núcleo.

Para encontrar el estado estacionario del sistema se necesita resolver la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo [25]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.2)$$

donde la función de onda depende de las coordenadas electrónicas y nucleares y representa el estado del sistema. Debido a la imposibilidad de resolver analíticamente la ecuación, se necesita recurrir a algunas aproximaciones.

Primero se emplea la *aproximación de Born-Oppenheimer* para separar la parte electrónica de la parte nuclear, que asume que los electrones al ser menos masivos que los núcleos se van a mover mucho más rápido, de tal manera que se pueden considerar independientes los sistemas electrónico y nuclear permitiendo que las posiciones nucleares puedan tomarse como estáticas. Por ello también se denomina aproximación adiabática. Las ecuaciones a resolver, para los electrones

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (2.3)$$

Donde el hamiltoniano electrónico incluye la energía cinética de los electrones, las interacciones electrón-electrón y electrón-núcleo

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

Esto reduce la complejidad del problema, pero el inconveniente es que la función de onda que describe el estado de los electrones depende de las coordenadas de cada uno de los electrones y del espín, además de las diferentes interacciones que existen entre los electrones.

2.2 Teoría del Funcional de la Densidad

Una de las soluciones frente a la complejidad de la función de onda multielectrónica es usar otra cantidad que tenga la misma información pero que sea más fácil de manejar. La Teoría del Funcional de la Densidad propone usar la densidad electrónica, que depende únicamente de 3 variables (x; y; z), en vez de la función de onda para encontrar la energía del sistema. Esta teoría fue desarrollada en 1964 por Hohenberg-Kohn [26] y en 1965 por Kohn-Sham [27].

2.2.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los dos teoremas fundamentales de la DFT se enuncian a continuación.

Teorema 1: El potencial externo de un sistema multielectrónico está determinado unívocamente por la densidad electrónica del estado base.

Corolario: Si $\rho(\mathbf{r})$ determina unívocamente el $V_{ext}(\mathbf{r})$, entonces también determina la función de onda del estado base del sistema, que se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger, y por consiguiente los demás observables del estado fundamental.

Teorema 2: Dada una densidad de prueba, $\rho'(\mathbf{r})$ tal que representa el número correcto de electrones, $\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ entonces

$$E[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_0 \quad (2.5)$$

De aquí se puede decir que cada observable para el estado base del sistema electrónico en estado estacionario se puede calcular de forma exacta a partir de la densidad electrónica, es decir que cada observable se puede describir como funcional de la densidad y la densidad del estado base puede ser calculada, usando argumentos variacionales [28]. La energía entonces, se puede escribir como la suma de la energía cinética, el potencial de la interacción electrón electrón y el potencial externo

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.6)$$

donde $F[\rho(\mathbf{r})]$ es el funcional de energía para las contribuciones cinética y de interacción electrón electrón. Para solucionar el sistema entonces solo faltaría conocer en términos de la densidad la forma explícita de $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.2.2 Ecuaciones de Kohn-Sham

La idea principal desarrollada por Kohn y Sham en 1965 [27] consiste en aproximar el sistema de electrones interactuantes a un sistema artificial de partículas no interactuantes, cuyas densidades del estado base coinciden. En este nuevo sistema, cada partícula se encuentra bajo la acción de un potencial efectivo generado por las demás. El funcional de energía se puede escribir de la siguiente manera

$$E_{KS}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.7)$$

donde el primer término es la energía cinética del sistema no interactuante, el segundo término es la repulsión coulombiana entre los electrones, el tercer término es la energía debida a la interacción electrón-ión, y el último término, la energía de intercambio y correlación que incluye los efectos no clásicos de la interacción coulombiana y la diferencia de energías entre el sistema real interactuante y del sistema que se considera. Los efectos no clásicos que se consideran son debidos al intercambio electrónico que surge de la separación espacial entre dos electrones del mismo espín (principio de exclusión de Pauli) y a la correlación, asociada a la dependencia espacial del movimiento de los electrones que interactúan coulombianamente. Los estados electrónicos se conocen como los orbitales de Kohn Sham, $\psi_i(\mathbf{r})$ con energía E_i , y se pueden encontrar con la solución del siguiente conjunto de ecuaciones

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham, que describen a un electrón moviéndose bajo el potencial efectivo generado por los iones y los demás electrones, y con la función de onda se puede obtener la densidad electrónica del estado base

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i \quad (2.9)$$

En la ecuación (2.8), los potenciales $v_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ y $v_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ dependen de la densidad electrónica y por lo tanto de las funciones de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ que se quieren encontrar, por eso se tiene un problema de autoconsistencia que se puede resolver de la siguiente manera

- Utilizar una densidad inicial para encontrar v_H y v_{xc}
- Resolver la ecuación orbital de KS (2.8)

- Calcular la nueva densidad electrónica con los valores de las $\psi_i(\mathbf{r})$ halladas anteriormente

Obteniéndose una densidad $\rho(\mathbf{r})$ que está de acuerdo con la densidad inicial y que minimiza el funcional de energía $E_s = \sum_i E_i$ [25].

Ahora, la dificultad que nos queda por resolver es encontrar una expresión para el funcional de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica y sus variaciones, lo cual resulta complicado pues como se mencionó anteriormente este término incluye el comportamiento cuántico de la interacción electrónica.

2.2.3 Aproximaciones de E_{xc}

Como no se conoce la forma exacta de este funcional entonces surgen dos aproximaciones conocidas como aproximación de densidad local (LDA) y aproximación de gradiente generalizado (GGA).

La aproximación LDA parte de considerar un gas uniforme de electrones moviéndose en una distribución de carga positiva, donde la densidad electrónica permanece constante excepto algunas variaciones suaves. La idea de usar este modelo para aproximar E_{xc} fue incluida por Kohn y Sham en sus primeros trabajos sobre DFT [26]. La expresión para el funcional de intercambio y correlación es

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.10)$$

donde $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas uniforme de electrones de densidad $\rho(\mathbf{r})$. Esta cantidad se puede separar como la suma de las contribuciones de intercambio y correlación. La parte de intercambio fue encontrada de manera exacta por Bloch y Dirac mientras para la parte de correlación usualmente se utiliza la parametrización de Perdew and Zunger [29]. Esta es una muy buena aproximación, por ejemplo para el caso de los metales se predicen muy bien los valores de constante de red, mientras para semiconductores y aislantes este valor se subestima con respecto al experimental [30].

Para mejorar el funcional de intercambio y correlación consideramos que depende de la densidad electrónica y adicionalmente del gradiente de dicha densidad, lo que se conoce como aproximación GGA.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\Delta\rho|] = \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho, |\Delta\rho|) d\mathbf{r} \quad (2.11)$$

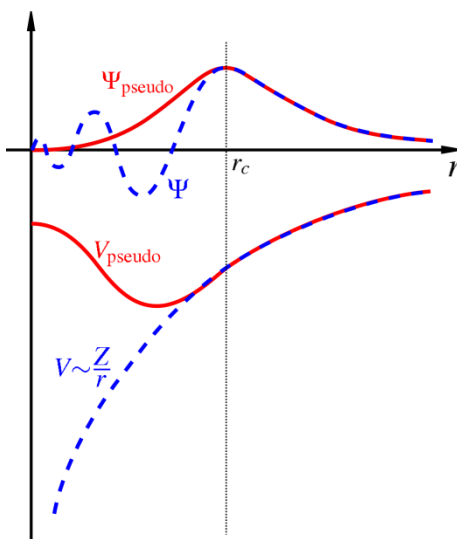
Existen diferentes parametrizaciones para el funcional F_{xc} como las dadas por Becke y Perdew (BP), Perdew y Zunger (PZ), Becke y Lee-Yang-Parr (BLYP), Perdew y Wang (PW91) y la propuesta por Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE). Con la GGA se mejoran

las predicciones de las propiedades de diferentes átomos y moléculas como el parámetro de red para metales alcalinos y metales de transición 3d, aunque los sobre estima para semiconductores [30].

2.2.4 Ondas planas y pseudopotenciales

Ya se encontró la manera de encontrar el funcional de energía total de un determinado sistema de electrones, ahora se necesita escoger una base para los orbitales de Kohn-Sham que permitan resolver las ecuaciones (2.8). Considerando un sistema periódico, dichos orbitales pueden expandirse en una base de ondas planas, que son un conjunto completo y ortogonal.

Figura 2-1: Aproximación pseudo potencial y pseudo función de onda.



El número de ondas planas que se usan se puede escoger variando un parámetro conocido como la energía de corte, que indica la máxima energía que pueden tener estas ondas planas. Sin embargo, cuando se quieren representar las funciones de onda cercanas al núcleo, el número de ondas planas que se necesitan es mucho mayor ya que la función de onda electrónica varía rápidamente en esta región. Para solucionar esto, se puede modificar el potencial de tal manera que varíe suavemente en las vecindades del núcleo. Los electrones que están más fuertemente ligados están fijos respecto al núcleo (y por lo tanto no contribuyen a las propiedades químicas) se agrupan con las contribuciones nucleares en un solo término iónico conocido como *core*.

La aproximación del pseudopotencial, como se muestra en la figura 2-1 consiste en reemplazar el potencial iónico dentro de la región del *core* por un pseudopotencial más suave de tal manera que las funciones de onda de los electrones en esta región varían suavemente y se pueden describir con un número menor de ondas planas.

3. Nanotubos de BN

Las estructuras nanotubulares poseen extraordinarias propiedades físicas y químicas que permiten pensar en una gran cantidad de aplicaciones en la industria nanotecnológica. El presente capítulo aborda algunas generalidades del nitruro de boro así como la estructura geométrica de los nanotubos de boro con base en la estructura del h-BN. Por último se encuentra una descripción de la estructura y las propiedades electrónicas del BNNT (5,5) limpio.

3.1 Nitruro de Boro

El nitruro de Boro es un compuesto formado por cantidades iguales átomos de Boro y Nitrógeno, cuya configuración es isomérica a la del Carbono. El Nitruro de Boro hexagonal (h-BN) es un material laminar análogo al grafito en el cual las láminas compuestas de hexágonos se encuentran intercaladas, de tal manera que debajo de un átomo de Boro habrá un átomo de Nitrógeno. Los átomos de B y N que forman cada hexágono están fuertemente unidos mediante un enlace sp^2 , mientras que las láminas se encuentran débilmente enlazadas de igual manera que en el caso del grafito, por eso la distancia de enlace Boro-Nitrógeno es 1.45 Å y la distancia entre las láminas es 6.68 Å [31]. Electrónicamente, este compuesto es un aislante con un gap de energía de 5.8 eV [32] y es químicamente inerte con altas temperaturas de fusión (~ 3000) [33].

3.2 BNNTs

A continuación se presenta la estructura geométrica de los BNNTs como una lámina de h-BN enrollada en determinada dirección.

3.2.1 Lámina de h-BN

Una sola lámina de h-BN es análoga al grafito 2-dimensional (grafeno) y está compuesta de hexágonos de átomos de B y N. Como se ve en la figura 3-1, los vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 de la red de Bravais son

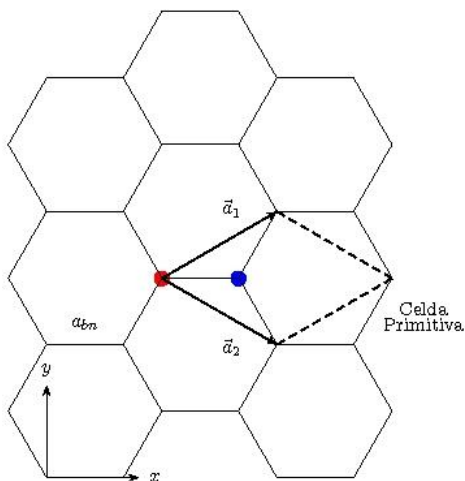
$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} \\ \vec{a}_2 &= \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} - \frac{1}{2}a\hat{y}\end{aligned}\quad (3.1)$$

donde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_0$ es la constante de red del h-BN y a_0 es la distancia de enlace entre un B y un N.

Entonces los vectores de la red recíproca se construyen de la siguiente manera

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad i, j = 1, 2 \quad (3.2)$$

Figura 3-1: Celda primitiva de la red Hexagonal de Nitruro de Boro

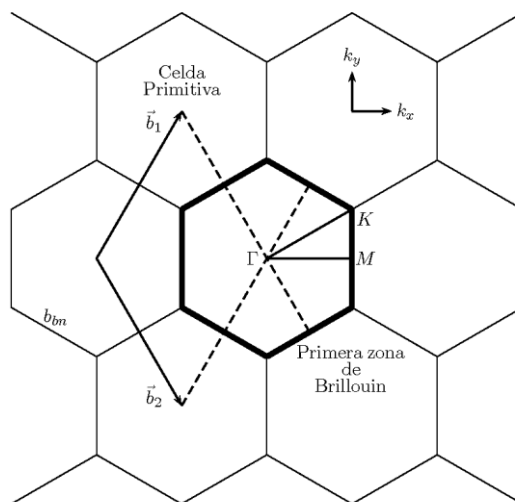


Los vectores primitivos de la red recíproca que resultan son

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{1}{2} b \hat{k}_x + \frac{\sqrt{3}}{2} b \hat{k}_y \\ \vec{b}_2 &= \frac{1}{2} b \hat{k}_x - \frac{\sqrt{3}}{2} b \hat{k}_y\end{aligned}\quad (3.3)$$

Donde el parámetro de red es $b = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} = \sqrt{3}b_0$ y b_0 es la distancia entre los vértices de los hexágonos de la red recíproca.

Figura 3-2: Red recíproca de la red Hexagonal de Nitruro de Boro



En la figura 3-2 se muestra la red recíproca y la primera zona de Brillouin, donde Γ, M, K son puntos de alta simetría.

Vector Quiral

El vector quiral está dado por el vector $O\vec{E}$ en la figura 3-3 y se puede expresar en términos de los vectores primitivos

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.4)$$

Donde n y m son enteros, $n \geq 0$ y $0 \leq m \leq n$. De manera abreviada el vector quiral se puede denotar como (n, m) y determina completamente la estructura del nanotubo [34, 35]. Para formarlo se enrolla la lámina de tal manera que se hacen coincidir la cabeza (O) y la cola (E) del vector quiral. Entonces un nanotubo armchair corresponde al caso $m=n$, es decir $\vec{C}_h = (n, n)$, y un nanotubo zig-zag corresponde a $n = 0$ donde $\vec{C}_h = (n, 0)$. Cualquier otro nanotubo donde $n \neq m$ se conoce como nanotubo quiral. Al enrollar la lámina, el perímetro del cilindro que se forma corresponde a la norma del vector quiral

$$|\vec{C}_h| = a(n^2 + nm + m^2)^{\frac{1}{2}} = L \quad (3.5)$$

entonces el diámetro está dado por

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{L}{\pi} \quad (3.6)$$

El ángulo quiral está definido como el ángulo entre \vec{C}_h y \vec{a}_1

$$\cos\theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{2n + 1}{2(n^2 + nm + m^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.7)$$

Con $0^\circ < \theta < 30^\circ$ debido a la simetría hexagonal. De manera que para los nanotubos armchair $\theta = 0^\circ$ y para los zig-zag $\theta = 30^\circ$.

Vector de Translación

El vector de traslación \vec{T} , es normal al vector quiral \vec{C}_h y es paralelo al eje del nanotubo. Corresponde al vector \vec{OB} que se observa en la figura 3-3 y se puede expresar en términos de los vectores primitivos como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (3.8)$$

Donde t_1 y t_2 son enteros. Para garantizar que \vec{T} sea lo más pequeño posible, el único divisor común entre t_1 y t_2 debe ser 1. Usando $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ podemos obtener t_1 y t_2 en términos de los índices del nanotubo son n y m .

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_0 R}, \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (3.9)$$

Y dR es el máximo común divisor entre $2m + n$ y $2n + m$. Así la longitud del vector \vec{T} queda determinada por

$$|\vec{T}| = \frac{\sqrt{3}}{dR} \quad (3.10)$$

El vector quiral (\vec{C}_h) y el vector translacional (\vec{T}) son los vectores primitivos del nanotubo sin enrollar ya que permiten obtener la mínima área (el rectángulo definido por $OAB'B$) que genera determinado nanotubo. Mientras que los vectores primitivos de la lámina de h-BN son \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . Entonces, el número N de hexágonos que hay en cada celda unitaria del nanotubo se obtiene del área de la celda unitaria del nanotubo dividida por el área de un hexágono.

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2L^2}{a^2 d_R}$$

como cada celda unitaria del h-BN contiene 2 átomos, uno de B y uno de N, entonces cada celda unitaria del nanotubo contendrá $2N$ átomos.

Vectores de la Red Recíproca

Como se ve en la figura 3-3 los vectores \vec{C}_h y \vec{T} generan la celda unitaria del nanotubo en el espacio real. Los vectores de la red recíproca \vec{K}_j se construyen usando la condición $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ donde los \vec{R}_i son los vectores primitivos en el espacio real, es decir, el vector quiral y el vector translacional.

$$\begin{aligned} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 &= 0 \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 &= 0, & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi \end{aligned} \quad (3.12)$$

\vec{K}_1 en la dirección de la circunferencia y \vec{K}_2 en la dirección del eje del nanotubo

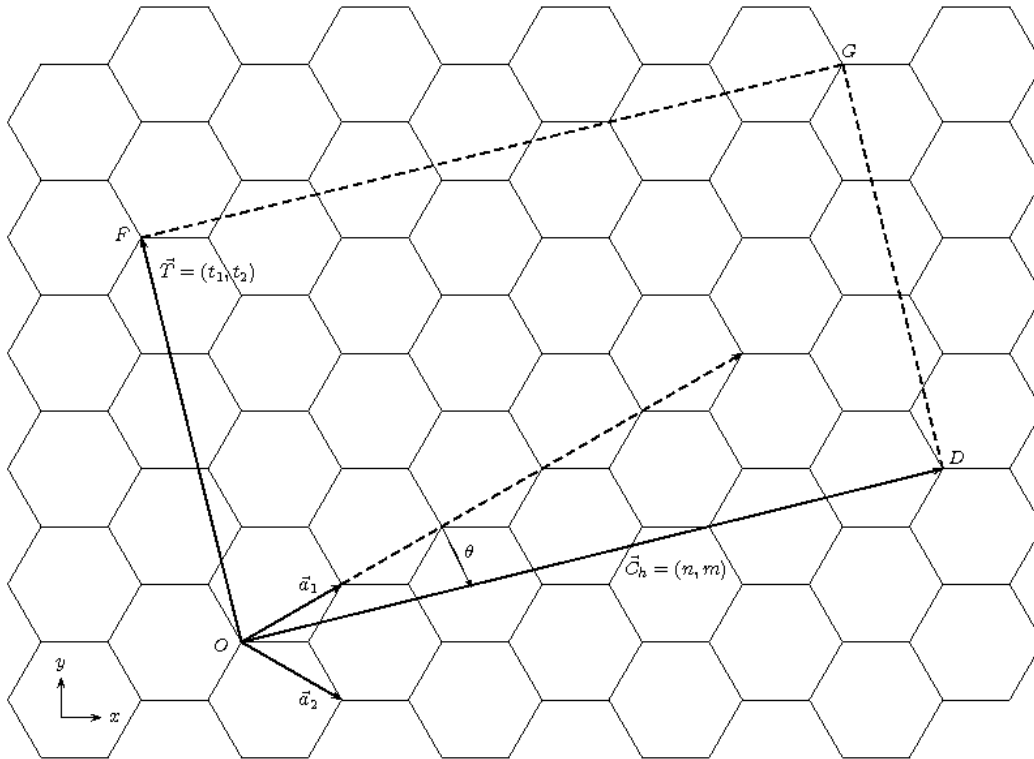
$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), & |\vec{K}_1| &= \frac{2\pi}{L} \\ \vec{K}_2 &= \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2), & |\vec{K}_2| &= \frac{2\pi}{T} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Donde \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son los vectores primitivos de la red recíproca del h-bn. En la figura 3-3 se muestran los vectores de la red recíproca, \vec{K}_1 y \vec{K}_2 para un nanotubo quiral con $\vec{C}_h = (5,2)$.

Ahora, el vector $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ es un vector de la red recíproca del grafeno. Como t_1 y t_2 no tienen divisores comunes excepto la unidad, entonces ninguno de los

$\mu\vec{K}_1$ (con $\mu = 1, \dots, N - 1$) son vectores de la red recíproca del grafeno. Así los N vectores $\mu\vec{K}_1$ (con $\mu = 0, \dots, N - 1$) dan N vectores de onda k que representan valores discretos en la dirección de \vec{C}_h . Por lo tanto, la primera zona unidimensional de Brillouin únicamente son los segmentos de línea ww' cuya longitud es $\frac{2\pi}{T}$. A causa de la simetría translacional de \vec{T} se tienen vectores de onda continuos en la dirección de \vec{K}_2 para nanotubos de longitud infinita. Para un nanotubo de longitud finita L_t , la distancia entre los vectores de onda es $\frac{2\pi}{L_t}$.

Figura 3-3: Celda primitiva del Nanotubo de Nitruro de Boro



Ahora, el vector $N\vec{K}_1 = (-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ es un vector de la red recíproca del grafeno. Como t_1 y t_2 no tienen divisores comunes excepto la unidad, entonces ninguno de los $\mu\vec{K}_1$ (con $\mu = 1, \dots, N - 1$) son vectores de la red recíproca del grafeno. Así los N vectores $\mu\vec{K}_1$ (con $\mu = 0, \dots, N - 1$) dan N vectores de onda k que representan valores discretos en la dirección de \vec{C}_h . Por lo tanto, la primera zona unidimensional de Brillouin únicamente son los segmentos de línea ww' cuya longitud es $\frac{2\pi}{T}$. A causa de la simetría translacional de \vec{T} se tienen vectores de onda continuos en la dirección de \vec{K}_2 para nanotubos de

longitud infinita. Para un nanotubo de longitud finita L_t , la distancia entre los vectores de onda es $\frac{2\pi}{L_t}$.

3.2.2 Ejemplos

Como caso particular, se mostrará el ejemplo de los nanotubos *zig-zag* (5,0) (figura 3-4), quiral (5,2) (figura 3-3 y *armchair* (5,5) (3-5).

La estructura de los nanotubos se obtuvo mediante las ecuaciones 3.5 – 3.13 y los parámetros se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3-1: Parámetros de la estructura de diferentes nanotubos

(n,m)	L	d	θ	(t_1, t_2)	T	N	\vec{K}_1	$ \vec{K}_1 $	\vec{K}_2	$ \vec{K}_2 $
(5,0)	$5a$	$1.59a$	0°	(1,-2)	$\sqrt{3}a$	10	$\frac{1}{10}(2,1)$	$\frac{2\pi}{5}a$	$\frac{1}{10}(0,5)$	$\frac{2\pi}{\sqrt{3}}a$
(5,2)	$\sqrt{39}a$	$1.99a$	$\approx 16^\circ$	(3,-4)	$\sqrt{13}a$	26	$\frac{1}{26}(4,3)$	$\frac{2\pi}{\sqrt{39}}a$	$\frac{1}{26}(2,-5)$	$\frac{2\pi}{\sqrt{13}}a$
(5,5)	$5\sqrt{3}a$	$2.75a$	30°	(-1,1)	a	10	$\frac{1}{10}(1,1)$	$\frac{2\pi}{5\sqrt{3}}a$	$\frac{1}{10}(5,-5)$	$\frac{2\pi}{a}$

Figura 3-4: Celda primitiva del BNNT (5,5)

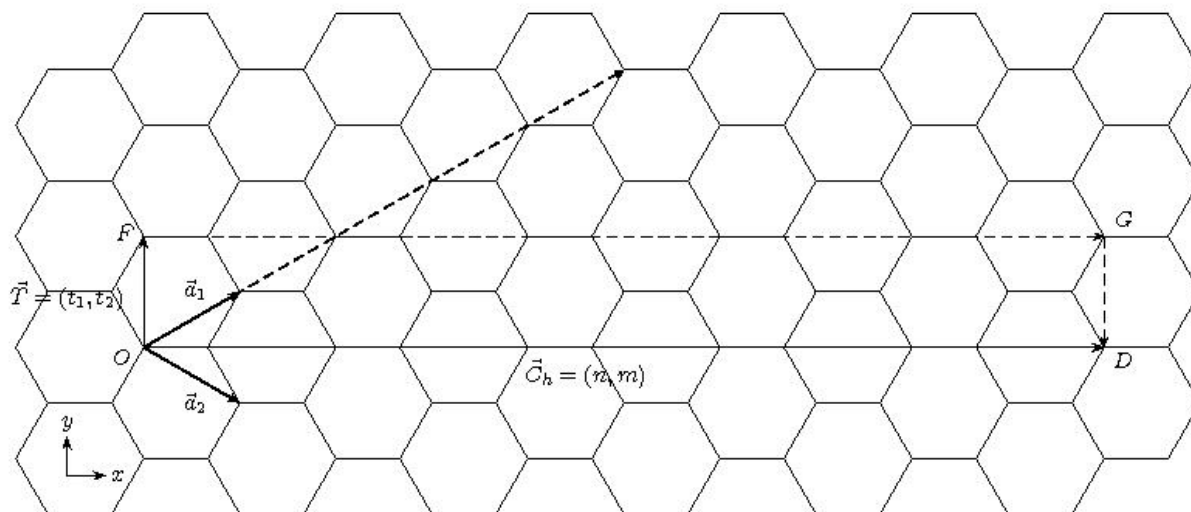
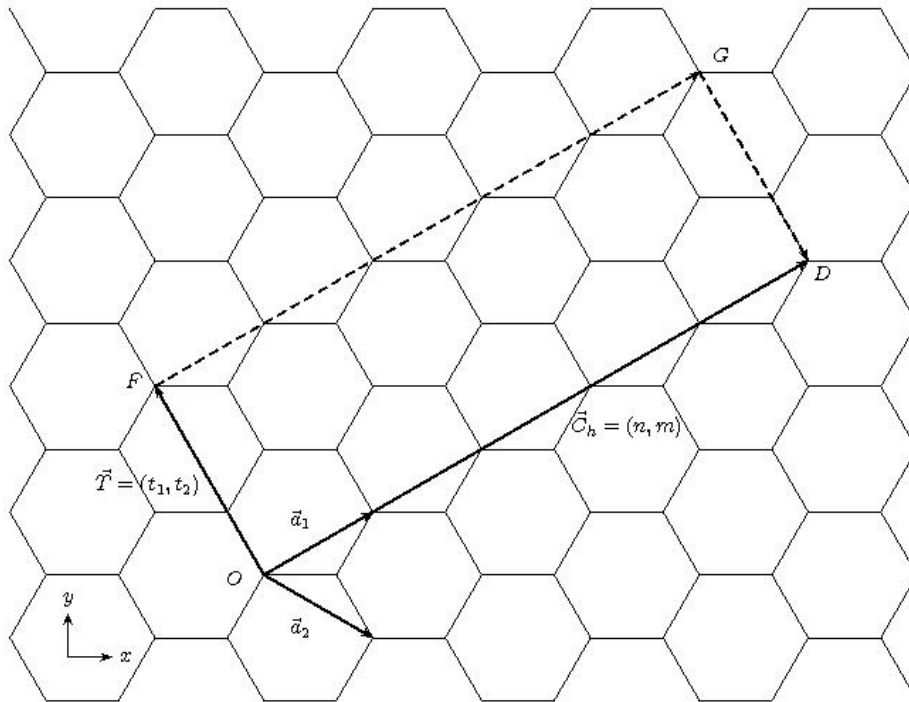


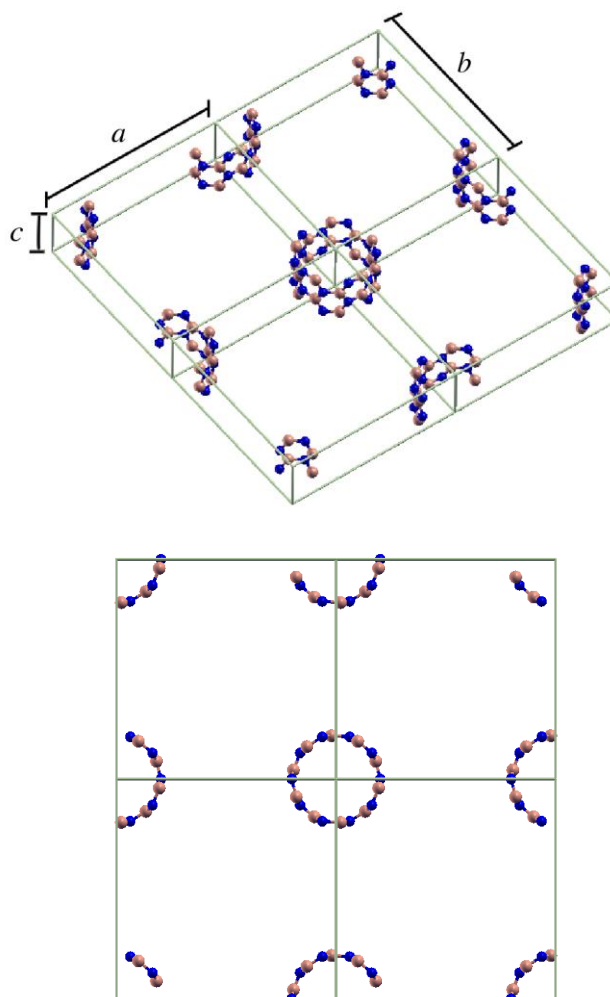
Figura 3-5: Celda primitiva del BNNT (5,0)

4. BNNT (5,5) limpio

4.1 Condiciones del cálculo

Para todos los cálculos se consideró una supercelda periódica tetragonal con constantes de red $a = b = 17 \text{ \AA}$ y $c = 4.98 \text{ \AA}$, como se ve en la figura 4-1, de tal manera que la supercelda es lo suficientemente larga para garantizar un vacío de 11 \AA , y así evitar la interacción entre las imágenes periódicas. La estructura inicial del nanotubo se construyó con base en una lámina de h-BN enrollada, como se vio en la sección anterior, considerando una distancia de enlace Boro-Nitrógeno de 1.45 \AA y dos períodos en la dirección \vec{T} , para un total de 20 átomos de B y 20 de N.

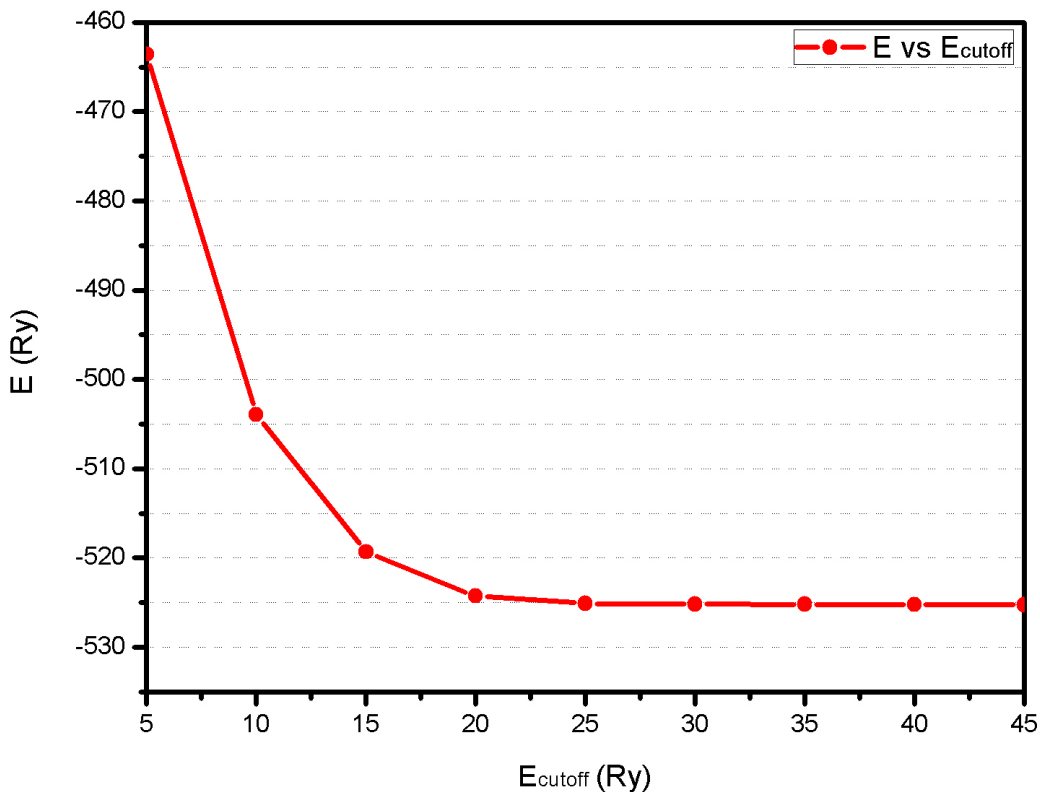
Figura 4-1: Vista frontal y superior de la celda primitiva usada para los cálculos del BNNT (5,5). En azul el N y en amarillo el B.



A continuación se muestran algunos detalles de los cálculos realizados para el BNNT (5,5) limpio, con el fin de probar que los parámetros que se utilizaron garantizan la convergencia de la energía total y además reproducen correctamente las propiedades encontradas en la literatura. Los parámetros considerados son:

- **Energía de Corte (E_{cutoff}):** Es la máxima energía de las ondas planas que se usan en la expansión de la función de onda, y se escoge de tal manera que para una E_{cutoff} mayor, la energía total presenta variaciones muy pequeñas. En la figura 4-2, se muestran los valores de energía total del sistema para diferentes valores de E_{cutoff} . A simple vista se tiene que para $E_{cutoff} = 25$ Ry el valor de la energía total se mantiene constante. Se escoge $E_{cutoff} = 30$ Ry, ya que garantiza una convergencia en energía de 1 meV.

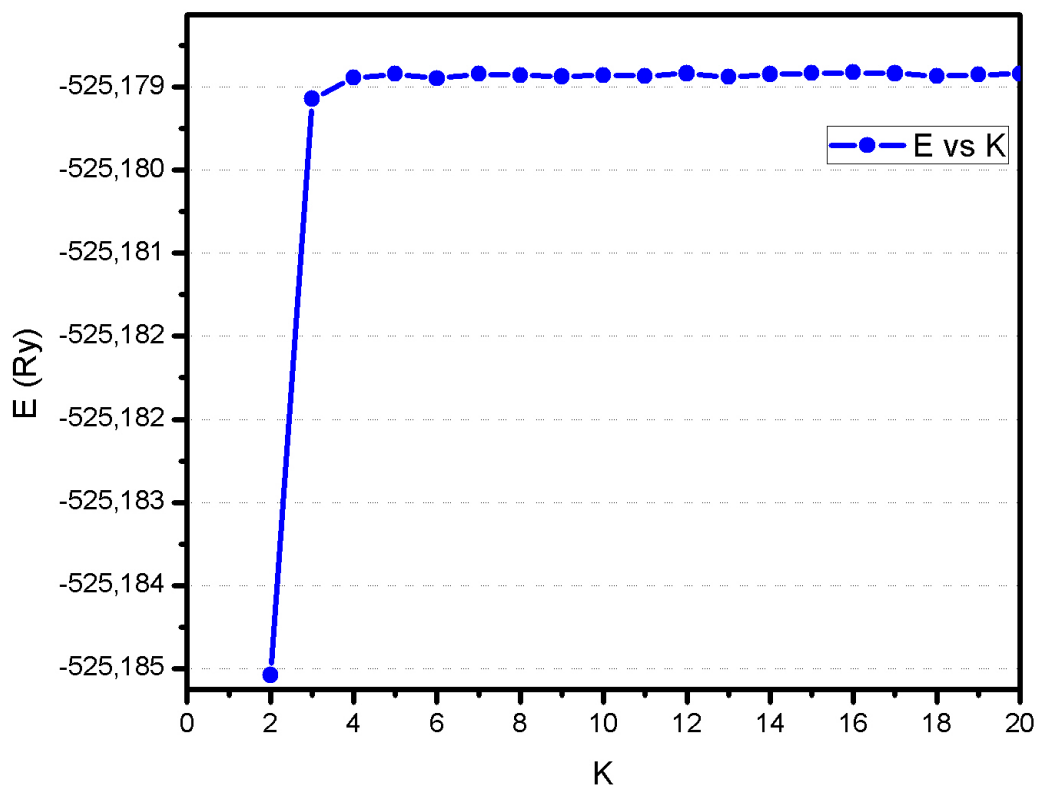
Figura 4-2: Energía total en función de E_{cutoff} para el BNNT (5,5).



- **Malla de Puntos k :** Para la integración de la primera zona de Brillouin se necesita un número finito de puntos \vec{k} que se escoge mediante el esquema de Monkhorst-

Pack [36]. De la figura 4-3, que muestra los valores de energía total en función de la malla \vec{k} , vemos que la energía total varía muy poco después de 6. En nuestro caso, se escoge una malla de $8 \times 8 \times 1$ que nuevamente garantiza una convergencia en energía de 1 meV.

Figura 4-3: Energía total en función de \vec{k} para el BNNT (5,5).



- **Pseudopotencial:** Se utilizaron pseudopotenciales atómicos ultrasuaves con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [37], la cual ha sido usada exitosamente en esta clase de sistemas. [38-39-40-2].

4.2 Propiedades del BNNT (5,5)

4.2.1 Propiedades Estructurales

A continuación se presentan los resultados obtenidos de algunas propiedades estructurales y termodinámicas del BNNT (5,5).

Primero consideramos las distancias de enlace entre los átomos de B y N. Como se observa en la tabla 4.1 los valores calculados se encuentran muy cerca (con un error máximo del 2.4%) de los reportados en la literatura usando métodos teóricos para nanotubos de la misma geometría.

Tabla 4-1: Propiedades estructurales para el BNNT *armchair* (5,5)

Referencia	Método	$d_{BN}(\text{Å})$
<i>Presente</i>	PWGGA	1.449 – 1.453
[41]	PWGGA	1.453
[41]	B3PW	1.444
[42]	Mecánica Molecular	1.443 – 1.445
[43]	Tersoff-Brenner	1.456
[44]	Semi-empírico	1.489

La energía de formación es la energía necesaria para formar el sólido y se puede calcular como

$$\Delta H_f = \frac{E_{tot}^{BN vol}}{n} - E_{tot}^{B vol} - \frac{E_{tot}^{N_2}}{2} \quad (4.1)$$

Donde $E_{tot}^{BN vol}$, $E_{tot}^{B vol}$, $E_{tot}^{N_2}$ son las energías totales en la fase más estable de cristalización de los compuestos y n es el número de enlaces. El valor que se obtuvo fue de -2.37 eV, que está de acuerdo con otros valores reportados anteriormente y además proporciona información acerca de la estabilidad del compuesto.

Adicionalmente se calcula la Energía de Cohesión, que se considera como la energía necesaria para separar el cristal en los átomos que lo componen, mediante la siguiente expresión

$$E_{coh} = E_{tot}^{BNNT} - E_{tot}^B - E_{tot}^N \quad (4.2)$$

Donde E_{tot}^{BNNT} es la energía total del nanotubo y E_{tot}^B y E_{tot}^N son las energías de los átomos aislados. El valor que se obtuvo, -7.97 eV/átomo, está de acuerdo con otros

valores reportados anteriormente para el enlace B-N en BNNTs (-7.125 eV/átomo) [43], (-6.5 eV/átomo) [45]. Este valor lo usaremos posteriormente en el estudio del nanotubo con impurezas.

La energía del enlace BN en el nanotubo limpio se calcula como

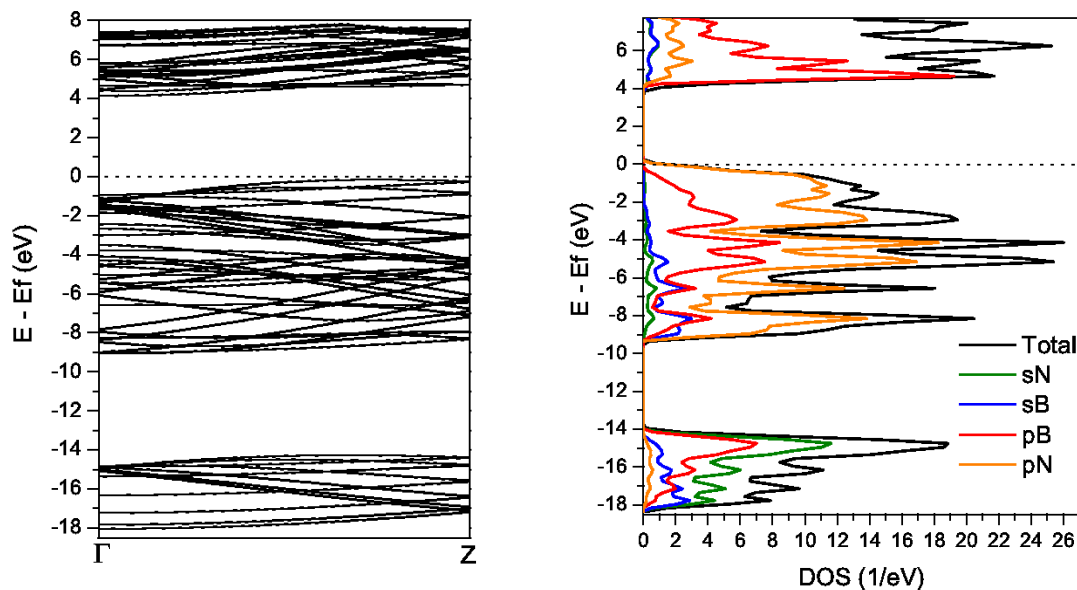
$$E_b = \frac{E_T(BNNT)}{n} - E_T(B) - E_T(N) \quad (4.3)$$

donde $E_T(BNNT)$ denota la energía total del BNNT limpio, $E_T(B)$ es la energía de los átomos de B y $E_T(N)$ es la energía de los átomos de N y n es el número de enlaces. El valor de E_b para el enlace BN en el BNNT (5,5) limpio fue -11.30 eV.

4.2.2 Propiedades Electrónicas

En esta parte, se describe la estructura electrónica de los nanotubos mediante la estructura de bandas, la densidad de estados (DOS), y curvas de iso-densidad de carga, que nos permiten obtener información de los estados electrónicos en términos de los vectores de onda \vec{k} y de energía.

Figura 4-4: A la izquierda la Estructura de bandas de energía y a la derecha la Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de B y de N para el BNNT (5,5). El cero de la energía corresponde al nivel de Fermi.

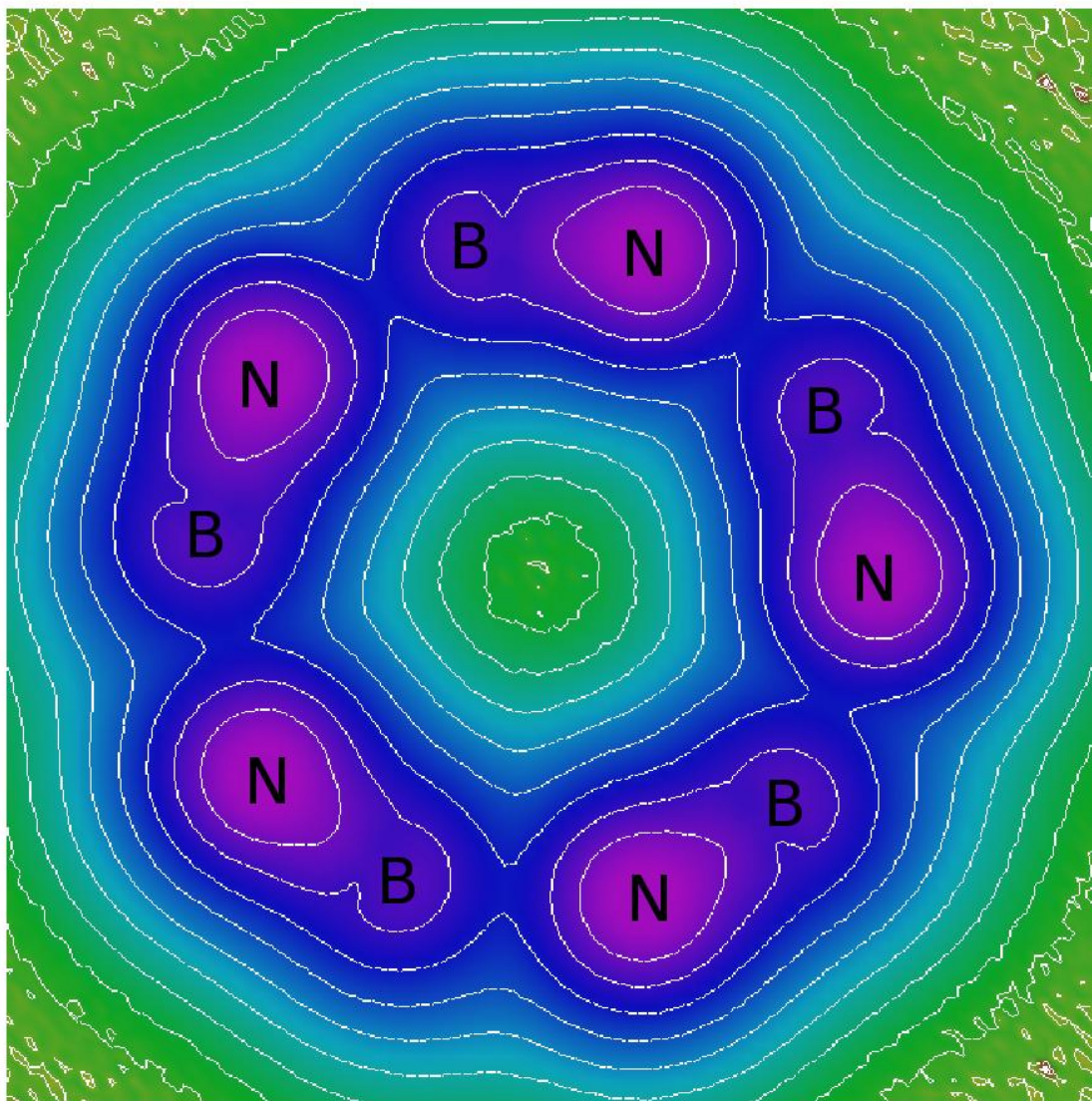


La figura 4.4 muestra la estructura de bandas y la DOS del BNNT *armchair* (5,5). Se observa una brecha de energía (*gap*) indirecta de ~ 4 eV, entre la banda más alta que está llena (de valencia) y la más baja que está vacía (de conducción), por lo cual decimos que es un semiconductor de *gap* grande e indirecto. Estos resultados están de acuerdo con otros reportados anteriormente para BNNTs, tanto teórica (5.5 eV) [6], (5.13 eV) [41] como experimentalmente (4.8 - 5.0 eV) [46].

De la figura 4.4 se observa que la banda de valencia esta dividida en dos regiones principalmente. Una entre -18 eV y -14 eV, donde se observa una contribución de los orbitales s-N y p-B y otra entre -9.5 eV y el nivel de Fermi, donde la contribución principal se debe a los orbitales p-N y p-B con una pequeña contribución del orbital s-B. La banda de conducción está compuesta en su mayor parte por los orbitales p-B y una pequeña parte debida a los orbitales p-N, por lo tanto los electrones de estos orbitales serán los que más fácilmente van a participar en las transiciones electrónicas.

La figura 4-5 es una curva de iso-densidad de carga, que muestra el contorno de líneas de igual densidad en un plano dos dimensional que corta el eje del nanotubo. Se ve que hay mayor concentración de carga en las regiones de los átomos de N, que poseen más electrones, y en los átomos de B que se ven coloreados más débilmente. La densidad de carga disminuye radialmente, como se observa en las regiones azul claro y verde que son las que corresponden a la menor densidad de carga.

Figura 4-5: Vista transversal de la densidad de carga del BNNT (5,5). En orden descendente, la mayor concentración de carga se encuentra en las regiones magenta, azul y verde.



5. Adsorción de B y N

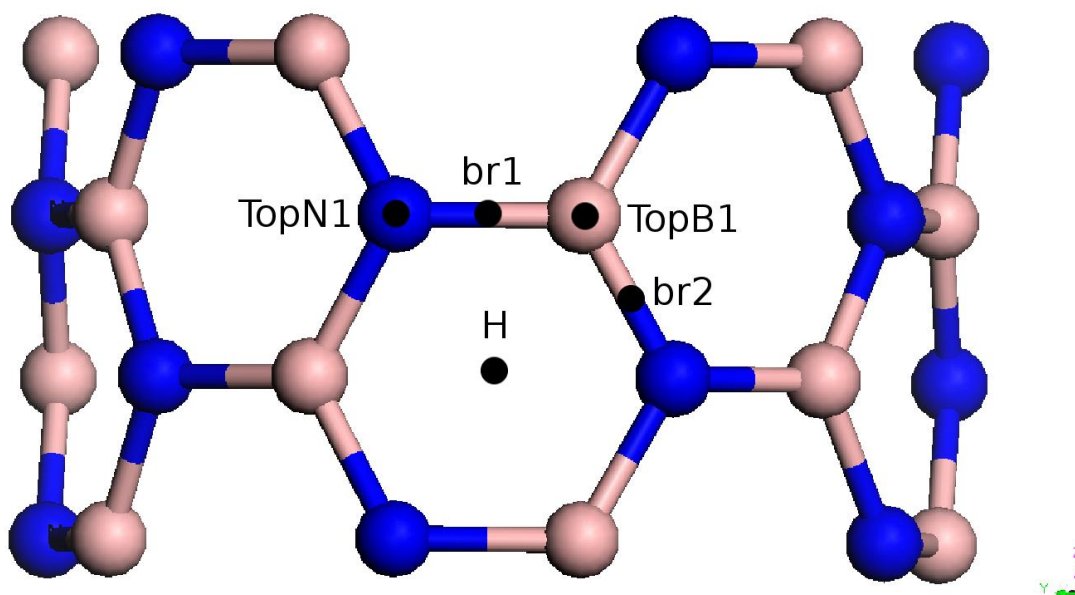
A continuación se presenta el estudio de la adsorción de un átomo de B y de un átomo de N sobre la superficie externa del BNNT (5,5) limpio. Las posiciones de adsorción consideradas son sitios altamente simétricos sobre uno de los hexágonos que conforma la pared del nanotubo.

En la figura 5-1 se muestran en detalle los sitios de adsorción considerados: encima del centro del hexágono (H), en la mitad del enlace entre B y N que es perpendicular al eje del nanotubo (br1), en la mitad del enlace entre el B y el N en la parte superior del hexágono considerado (br2) y encima de los átomos de B (TopB) y de N (TopN).

Para cada sitio de adsorción, se coloca el átomo a adsorber de tal manera que pase por una línea perpendicular a la superficie del hexágono del nanotubo, a una distancia de ~ 0.5 Å y se deja que el sistema se relaje libremente hasta que alcance su posición de equilibrio.

Comparando las energías obtenidas para el adsorbato en cada posición, se encuentra la posición de adsorción más favorable energéticamente (la de menor energía) y se estudian ahí las propiedades electrónicas en comparación con el nanotubo limpio.

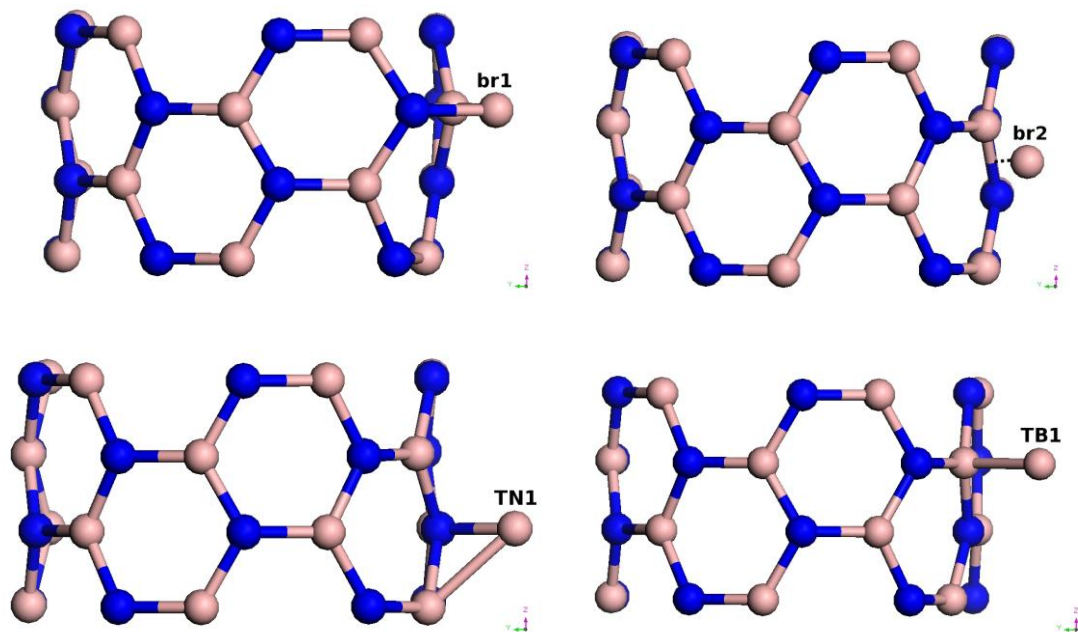
Figura 5-1: Vista frontal de los sitios de adsorción H, br1, br2, y encima del átomo B1 (TopB1) y encima del átomo N1 (TopN1).



5.1 Adsorción de B

Primero se estudió la adsorción de un átomo de B en los sitios considerados (figura 5-1) y se encontraron las energías totales (relativas a la posición más estable de adsorción que es br1) en cada caso (Tabla 5-1).

Figura 5-2: Vista lateral del adsorbato en la posición br1, br2, H y TopB1.



La posición más estable de adsorción para el átomo de B, es el sitio br1, que es más estable que cualquiera de los otros sitios por al menos ~ 1 eV, mientras la posición más desfavorable es la adsorción encima de un átomo de B. Por esto, si originalmente un átomo de B se encuentra en esta posición, lo que se espera es que se mueva espontáneamente a la posición br1 que es un sitio estable. A continuación, se estudia con más detalle la estructura con el adsorbato en este sitio.

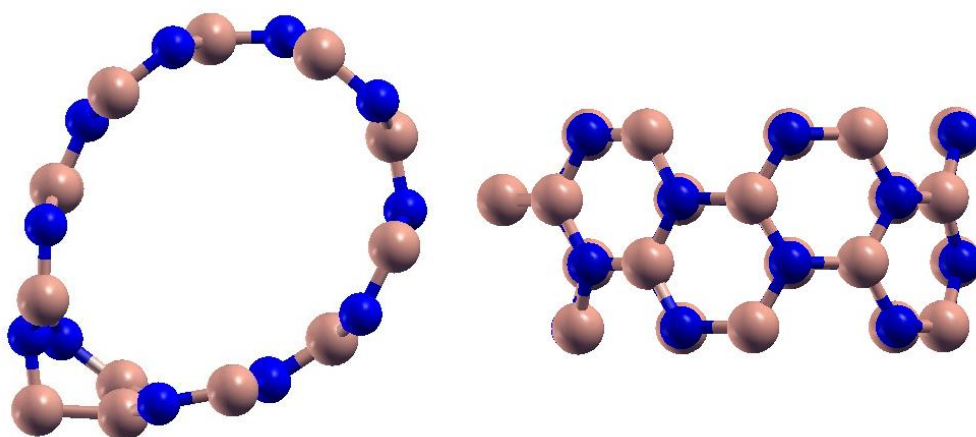
Tabla 5-1: Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de B en los sitios considerados.

Sitio	E relativa (eV)
br1	0.000
br2	1.032
H	1.163
TopB	1.402
TopN	1.032

5.1.1 B en br1

Al relajar el sistema con el adsorbato en el sitio br1, el átomo de B se introduce en el enlace BN del hexágono del nanotubo, causando un achatamiento del sistema como se observa en la figura 5.3, esto produce modificaciones en las distancias de enlace BN en la estructura del nanotubo. La distancia más grande (1.66 Å) es entre el adsorbato y el B más cercano, como era de esperarse debido a la naturaleza del enlace BB, mientras que la distancia del adsorbato con el N más cercano es muy parecida (1.451 Å) a la encontrada para BN en el nanotubo limpio en la sección 4 (1.449 - 1.453 Å).

Figura 5-3: Posición más estable de adsorción de un átomo de B sobre el BNNT.



La energía de enlace, definida de acuerdo con [2] se define como:

$$E_b = E_T(BNNT) - E_T(A) + E_T(BNNT + A) \quad (5.1)$$

donde $E_T(BNNT)$ denota la energía total del BNNT limpio, $E_T(A)$ es la energía de un solo átomo (en este caso B) y $E_T(BNNT + A)$ la energía del BNNT con el adsorbato.

El valor de E_b para el átomo de B en br1, fue -6.07 eV, que es mucho menor que el obtenido anteriormente para el enlace BN en el BNNNT limpio (-11.30 eV).

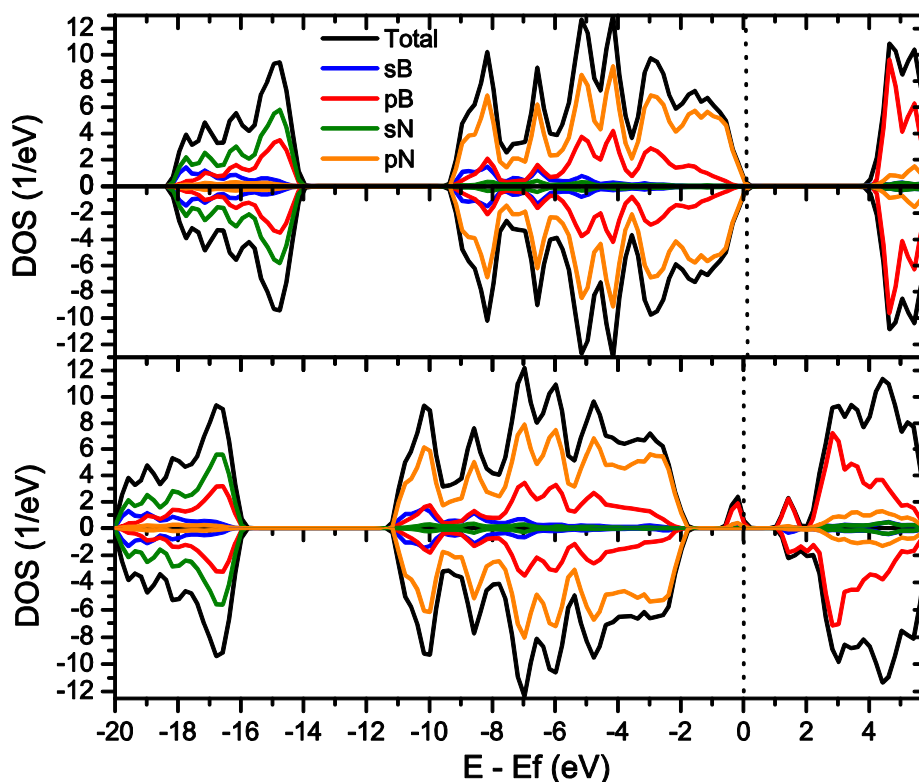
En la figura 5-4 se ve, arriba la densidad de estados total (DOS) para el BNNT limpio y abajo la DOS para el BNNT con el átomo de B en br1. Se observa un comportamiento simétrico para las concentraciones de espín mayoritario (*up*) y minoritario (*down*) en la DOS del BNNT limpio, con un gap de energía ~4 eV.

En la adsorción de B, en cambio, se tiene un gap de ~3 eV y para las concentraciones de espines mayoritarios (*up*) se tienen estados dentro del *gap* de energía que se deben a la contribución de los orbitales p-B mientras para las concentraciones de espines

minoritarios (*down*) no aparecen dichos estados. Debido a esto, se obtiene una magnetización total de $\mu = 1.0 \mu_B$.

El adsorbato de B induce estados con espín mayoritario justo por dentro del *gap* de energía, en la banda de valencia y estados tanto con espín minoritario como con espín mayoritario en la banda de conducción. En tanto que el comportamiento de la región que hay entre -18 y -14 eV se observa sin ninguna variación.

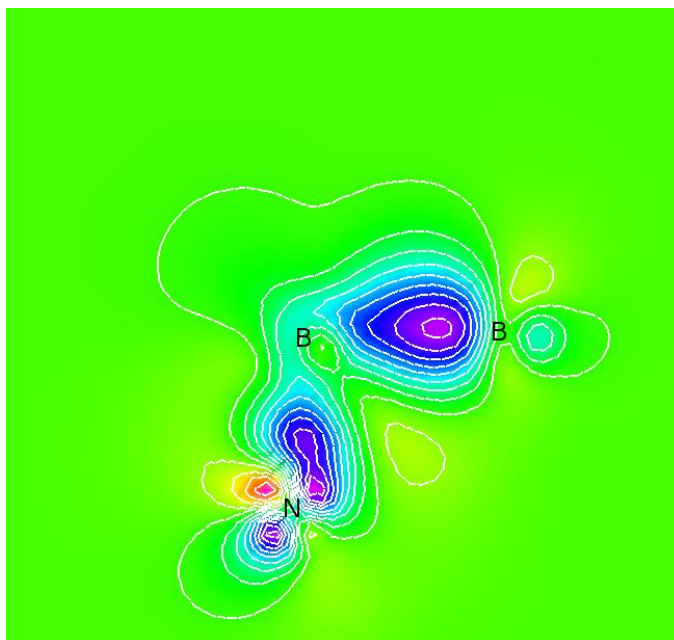
Figura 5-4: Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de B y de N para a) el BNNT (5,5) limpio y b) la adsorción de un átomo de B en la posición br1. El cero de la energía corresponde al nivel de Fermi.



En la posición más estable de equilibrio, el adsorbato de B se enlaza con los átomos más cercanos sobre la superficie del BNNT, un átomo de B y uno de N, como se observa en la figura 5.6. Con el fin de obtener más información del enlace que se forma, se grafica el contorno de densidad de carga, figura 5.5, que es un diagrama que muestra líneas de igual densidad de carga en un plano dos dimensional, en este caso, en el plano del enlace entre el adsorbato de B y los átomos de B y N del BNNT.

La figura 5-5 representa el cambio de la densidad electrónica entre el nanotubo con el B adsorbido respecto a la densidad del nanotubo solo y del B solo colocado en la misma posición. En las zonas amarillas y rojas la densidad de carga es menor que en las zonas magenta y azules. Por tanto, vemos que entre los Boros hubo un aumento de carga, es decir que antes de la adsorción hubo mayor densidad que después de la adsorción. También se observa un aumento alrededor del B de la parte izquierda, mostrando un enlace entre el B y el N debido a la concentración de carga. Ahora, alrededor del N se ven dos zonas que muestran que hay "deficiencia" de carga entre las dos configuraciones. Esta densidad de carga parece que se ha movido de la zona amarilla y roja hacia las regiones magenta y azul muy cerca del N, lo que puede hacer suponer que este N se convierte en un sitio activo químicamente, quizás capaz de hacer enlaces o de tener actividad catalítica. Esto debería investigarse más adelante, haciendo diferentes cálculos de energía total para ver cuál átomo o molécula puede adsorberse en dicho sitio justo encima del N.

Figura 5-5: Diferencia de densidad de carga para el adsorbato de B en la posición br1 (en la parte inferior). El color amarillo y rojo/púrpura y azul representan menores/mayores valores de la densidad de carga.



5.2 Adsorción de N

En el caso de la adsorción de N se estudiaron los mismos sitios de alta simetría que se muestran en la figura 5-1 y se realizó el mismo procedimiento que el descrito anteriormente con el átomo de B.

Las energías totales (relativas a la posición más estable de adsorción) que se obtuvieron para el N en los diferentes sitios considerados se muestran en la tabla 5-2.

Tabla 5-2: Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de N en los sitios considerados.

Sitio	E relativa (eV)
br1	6.491
br2	--
H	1.575
TopB	1.488
TopN	0.000

El sitio más favorable energéticamente para la adsorción de un átomo de N es el TopN, mientras que el más desfavorable es el br2, para el cual el sistema no alcanzó la convergencia deseada. De acuerdo con esto, esperamos que si el átomo de N está, por ejemplo, en el sitio br1, se mueva espontáneamente al sitio TopN, que es el sitio más estable.

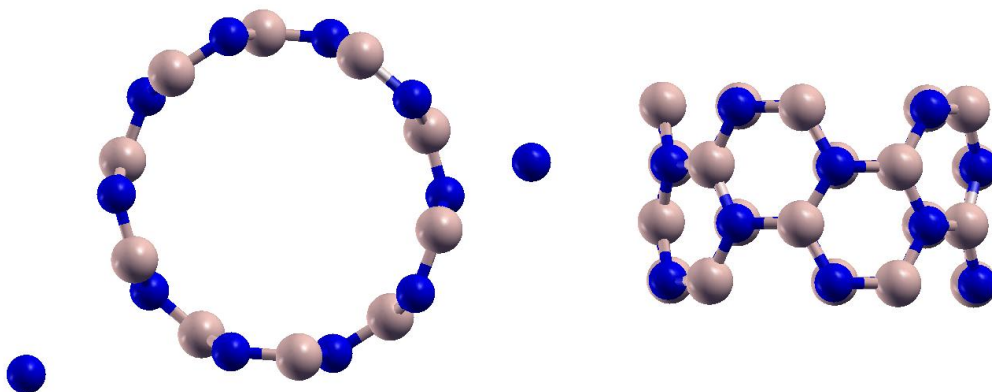
5.2.1 N en TopN

Al relajar el nanotubo con el átomo de N en la posición TopN, se observa que el adsorbato no se enlaza con el nanotubo, al contrario de lo que se obtuvo con el átomo de B. Por esta razón no se encuentran modificaciones en el nanotubo, ya que la distancia de enlace BN en su estructura permanece constante respecto al nanotubo limpio.

La energía de enlace entre el adsorbato de N y el N del BNNT se halló mediante la ecuación 5-1. El valor que se obtuvo fue -0.01 eV, lo que indica que no hay enlace, en comparación con el enlace BN encontrado en el caso del BN en el BNNT (-11.30 eV).

En este caso no se muestra ninguna gráfica adicional, ya que como no hay enlace entre el adsorbato y el BNNT, no se encontrarán variaciones significativas en su estructura electrónica, excepto por la aparición del átomo de N que se está adsorbiendo.

Figura 5-6: Posición más estable de adsorción de un átomo de N sobre el BNNT



6. Impurezas de B y N

Como se mencionó anteriormente los BNNT son semiconductores de *gap* grande, sin embargo, adicionando en su estructura átomos de otros elementos como impurezas o dopados, es posible reducir la brecha de energía. Anteriormente, se ha estudiado por ejemplo, el efecto de introducir átomos de C en la estructura de los BNNT y se ha observado una reducción significativa del *gap* [47]. En el caso de los dopados con Si [48] y Ge [49], aparecen estados dentro del *gap* y un momento magnético neto de $1\mu\text{B}$.

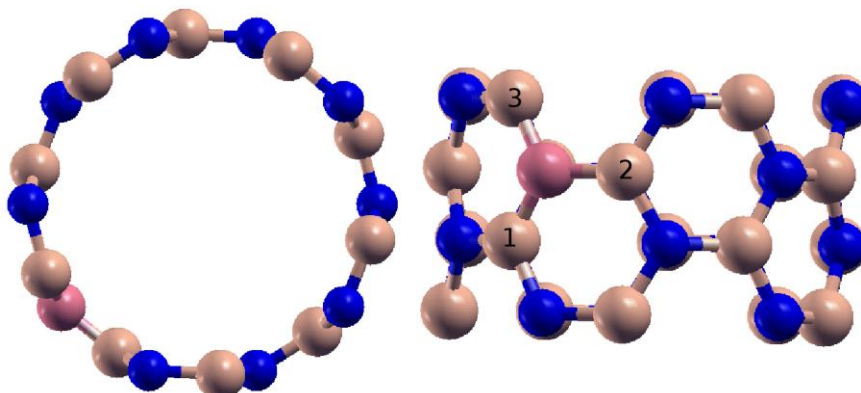
En este caso estudiamos impurezas sustitucionales de B y N que pueden aparecer dentro del proceso de producción de los nanotubos y que pueden producir cambios significativos en la estructura y propiedades del nanotubo.

6.1 Impureza de B

En esta parte se realizó una optimización estructural para la sustitución de un átomo de N por un átomo de B en la estructura del BNNT limpio (5,5) como se observa en la figura 6-1.

Después de la relajación, se observa que la estructura del BNNT pierde su simetría y el átomo adicional de B se extiende hacia afuera del nanotubo formando una estructura tetraédrica sin causar una deformación significativa en la estructura tubular. Las distancias de enlace de la impureza con sus átomos vecinos 1, 2 y 3 que se observan en la figura 6-1 son respectivamente $d_{B1} = 1.622 \text{ \AA}$, $d_{B2} = 1.6711 \text{ \AA}$, $d_{B3} = 1.622 \text{ \AA}$. Estas distancias son mayores que la distancia d_{BN} obtenida en la sección para el BNNT (5,5) limpio (1.449 - 1.453 \AA).

Figura 6-1: Estructura del BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de B, en color rosa, y sus primeros vecinos con índices del 1 al 3.



La estructura cristalina considerada para el B es la tetragonal, en la cual se tiene una distancia de enlace B-B de 1.816 Å. La energía de formación, definida de acuerdo con la ecuación 4.1, es -2.06 eV, que es mayor que la obtenida anteriormente para el BNNT (5,5) limpio (-2.37 eV), lo cual indica que la estructura con la impureza sustitucional de B es menos estable que el BNNT limpio.

De la figura 6-2, se observa que la DOS para el sistema con la impureza de B y para el BNNT limpio no cambia, es decir, una impureza sustitucional de B, no altera la estructura electrónica del sistema ni el *gap* de energía. Sin embargo, aparecen algunos estados dentro de la brecha de energía prohibida, debidos a la impureza del átomo de B (en color rojo), que se enlaza con los átomos cercanos de N. En este caso se observa un comportamiento simétrico para las concentraciones de espín *up* y *down* por lo cual no se obtiene momento magnético neto.

En la figura 6-3, vemos que la carga se “acumuló” en la región intermedia entre Boros y que sobre el B de la parte inferior se la carga se “desplazó” tanto hacia el lado exterior del nanotubo como hacia el interior. Por ello, parece que aunque hay enlace entre los B es más débil que en el enlace B-N estudiado anteriormente, y debido a la deficiencia de carga en la región del B. Con esto en mente, podemos decir que es muy posible que el nanotubo se “rompa” por en medio de los dos B de los extremos de la región azul, donde parece que hay un enlace covalente débil si se compara con el enlace que se forma cuando está el N en la configuración del nanotubo.

Figura 6-2: Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de B y de N para a) el BNNT (5,5) limpio y b) una impureza de B en una posición de N.

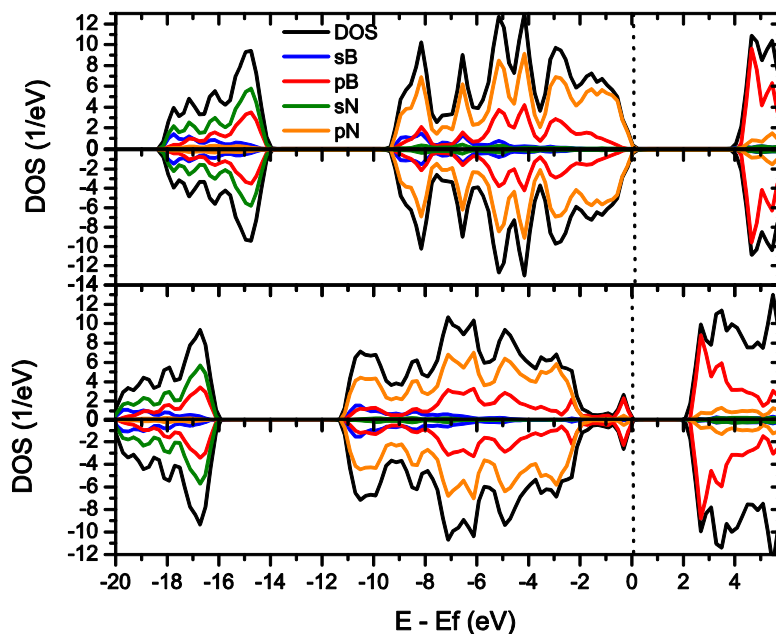
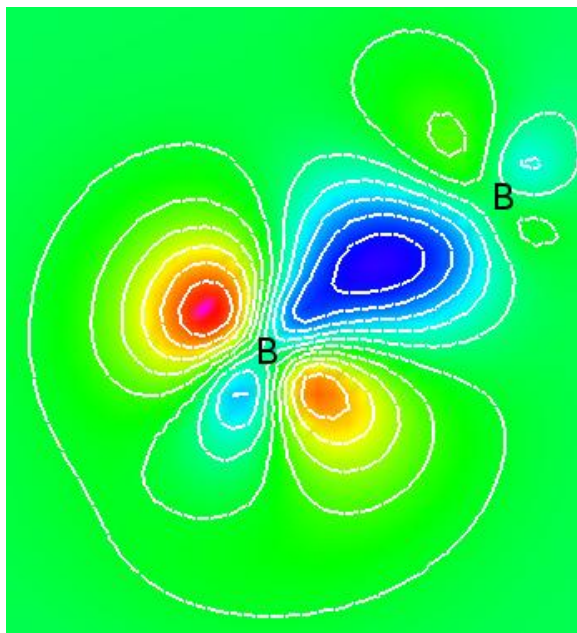


Figura 6-3: Diferencia de densidad de carga para la impureza sustitucional de B (en la parte inferior). El color amarillo y rojo/púrpura y azul representan menores/mayores valores de la densidad de carga.



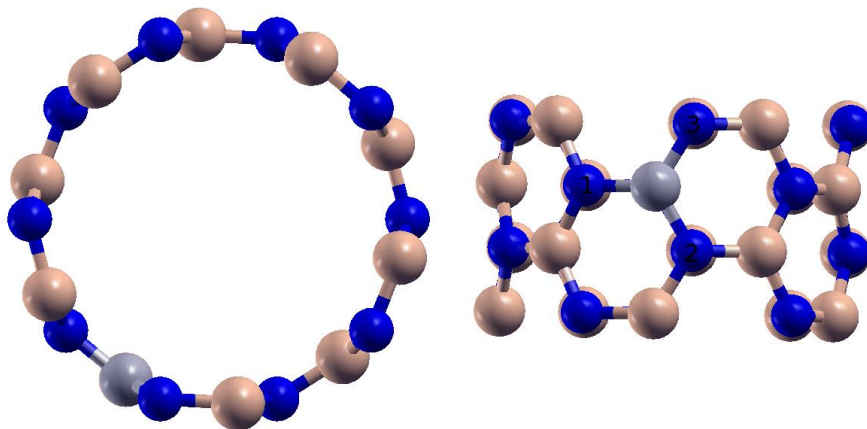
6.2 Impureza de N

En esta parte se estudió el caso en el que un átomo de N sustituye a un átomo de B en la estructura del nanotubo limpio, (5,5) como se observa en la figura 6-4.

Al relajar el sistema, se observa que el átomo de N impureza se aleja un poco del plano del nanotubo, mientras la estructura tubular permanece invariante. Las distancias de enlace obtenidas entre el átomo impureza y sus vecinos que se tienen en la figura 6-4 son respectivamente $d_{N1} = 1.487 \text{ \AA}$, $d_{N2} = 1.482 \text{ \AA}$, $d_{N3} = 1.482 \text{ \AA}$, que nuevamente son mayores que las obtenidas para la distancia d_{BN} para el BNNT (5,5) limpio (1.449 - 1.453 \AA).

Para encontrar la energía de formación se utilizó la definición dada por la ecuación 4.1. El valor obtenido es -2.08 eV, que es mayor que el valor obtenido para el BNNT limpio (-2.37 eV), lo que muestra que la estructura obtenida con una impureza sustitucional nuevamente es más inestable que la del BNNT limpio.

Figura 6-4: Estructura del BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de N, en color morado, y sus primeros vecinos con índices del 1 al 3.



En la figura 6-5 se muestra la comparación de la DOS total para el BNNT (5,5) limpio y el BNNT con la impureza de N. Se observa que la impureza sustitucional cambia sustancialmente la estructura electrónica del sistema, produciendo un ligero aumento (de ~ 1 eV) en la brecha de energía prohibida donde nuevamente allí aparecen estados debidos al átomo impureza (en naranja). La banda de valencia del sistema con la impureza, está dividida en 3 regiones. La primera región se encuentra entre -19 y -16 eV, donde se observa contribución de los orbitales s-N y p-B, del mismo modo que ocurre en el nanotubo limpio. La segunda, que para el BNNT limpio está entre -9.5 eV y el nivel de Fermi, en el sistema con la impureza se ve dividida en 2 regiones, una entre -11 y -9 eV y otra entre -9 eV y el nivel de Fermi que está constituida principalmente por los orbitales p-N y s-B. En el sistema con la impureza, aparecen estados localizados que se deben al orbital p-N y en la banda de valencia se observan los mismos estados p-B con los p-N aunque más fuertemente localizados que para el BNNT limpio.

La figura 6-6, muestra la diferencia de densidad de carga electrónica entre el átomo impureza y el resto de la estructura. Se observa que la sustitución de un B por un N hace que sobre el N aumente la densidad de carga (zona azul), con respecto a la del Nanotubo normal. También se observa una disminución en las regiones de color amarillo y rojo. Esta disminución haría que el N fuese activo químicamente, y es posible que allí se adsorba un elemento que puede ceder carga, como un elemento alcalino, alcalino-térreo o 3d. Mientras esto sucede, vemos que la densidad de carga aumentó en la región roja muy cerca del N, que fortalece la actividad química de este sitio.

Figura 6-5: Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de B y de N para a) el BNNT (5,5) limpio y b) una impureza de N en una posición de B.

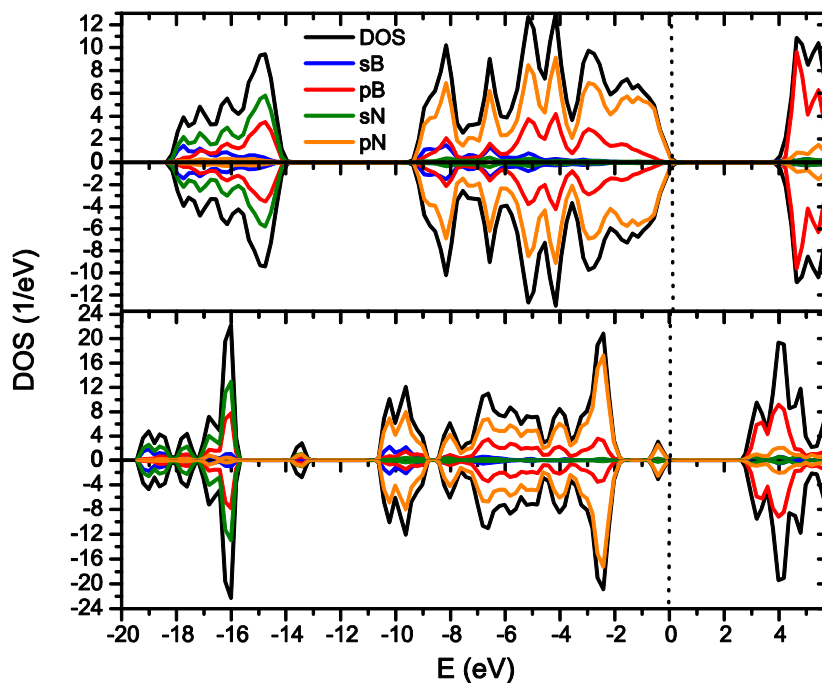
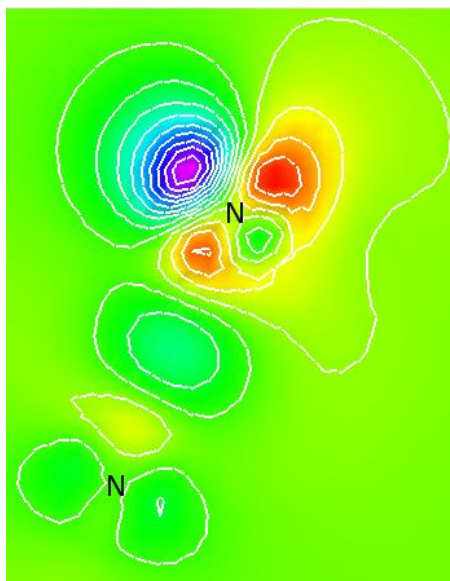


Figura 6-6: Diferencia de densidad de carga para la impureza sustitucional de N (en la parte superior). El color amarillo y rojo/púrpura y azul representan menores/mayores valores de la densidad de carga.



7. Adsorción e Impureza de Mn

De manera adicional, y con el fin de empezar un estudio de la interacción entre átomos magnéticos y BNNTs, se presentan los cálculos realizados para un átomo de Mn sobre el BNNT (5,5).

7.1 Adsorción de Mn

Para estudiar la adsorción de un átomo de Mn sobre la superficie externa del BNNT, se consideran las posiciones mostradas en las figuras 5-1 y 5-2 y para cada configuración se deja que el sistema se relaje libremente hasta alcanzar su posición de equilibrio, que corresponde a la posición más estable de adsorción.

En la siguiente tabla se muestran las energías relativas obtenidas, con respecto a la posición más estable en este caso, encima de un átomo de B.

Tabla 7-1: Energías Relativas al punto más estable de adsorción de un átomo de Mn en los sitios considerados.

Sitio	E relativa (eV)
TopB	0
TopN	0.47
H	0.55
br1	1.42
br2	--

La posición más estable de adsorción para el átomo de B, es el sitio TopB, mientras que el más inestable es encima del br2. que es más estable que cualquiera de los otros sitios por al menos ~ 0.5 eV, mientras la posición más desfavorable es la adsorción encima del br2 un átomo de B. Se espera que si un átomo de Mn se encuentra encima de cualquiera de las posiciones br, éste se mueva espontáneamente a la posición topB.

7.1.1 Mn en topB

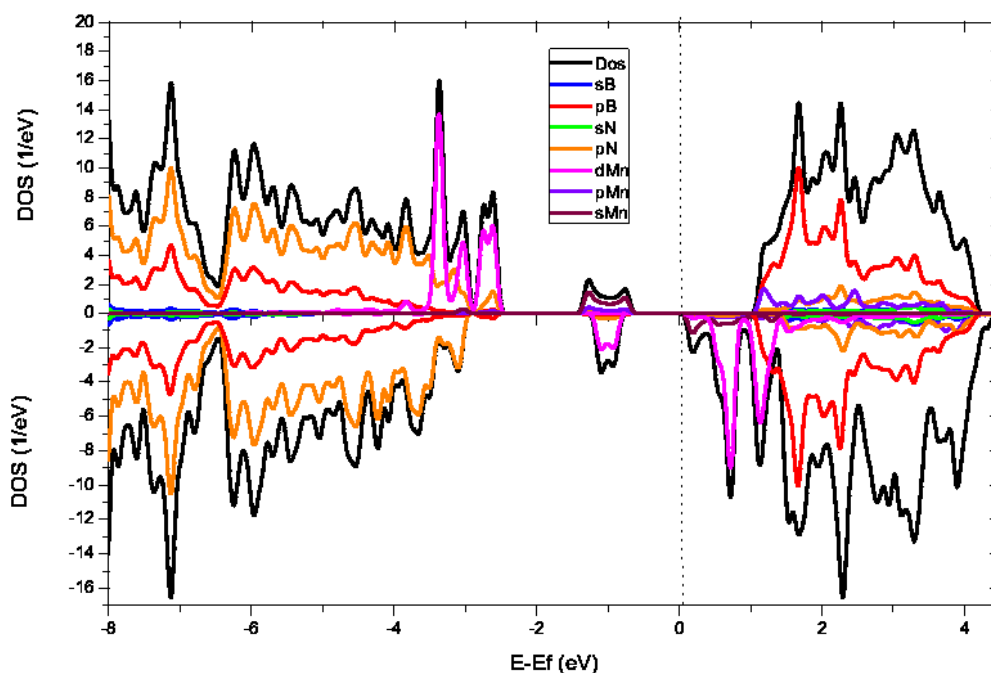
Al relajar el sistema con el adsorbato en el sitio topB, el átomo de se Mn, se mueve ligeramente alrededor de la posición inicial alejándose un poco del BNNT, produciendo pocas variaciones en la estructura del nanotubo, lo cual no modifica las distancias de enlace BN en la estructura del nanotubo. La distancia obtenida entre el adsorbato de Mn y el B del nanotubo es $d_{MnB} = 1.63$ Å.

La energía de enlace, definida de acuerdo con la ecuación 5.1, que resultó fue de -0.47 eV, que corresponde con el resultado reportado por Wu [2] y es mucho menor que el obtenido anteriormente para la adsorción de B sobre el BNNNT (-6.04 eV).

En la figura 7.1 se ve, la densidad de estados total (DOS) para el BNNT con el átomo de Mn en topB. Se hace evidente que no existe un comportamiento simétrico para el espín mayoritario (*up*) y minoritario (*down*) lo cual implica un momento magnético neto. En este caso se obtuvo de $\mu = 5.0 \mu_B$. Este momento magnético se debe principalmente a los estados d del Mn que se observan justo en la parte superior de la banda de valencia. Se obtiene un *gap* de energía de ~ 3.5 eV para las concentraciones de espín mayoritario (*up*), y de ~ 2.5 eV para las concentraciones de espín minoritario (*down*), lo que representa una reducción con respecto al que se obtuvo para el BNNT limpio, de ~ 4 eV, (figura 4-4).

También se observan unos estados dentro del *gap* de energía, correspondientes al orbital s del Mn para la concentración de espín mayoritario, y al orbital d del Mn para la concentración de espín minoritario. En este caso se encuentra que la banda de valencia es una sola región, a diferencia de lo que se tenía para el BNNT limpio.

Figura 7-1: Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de un átomo de Mn en la posición topB.

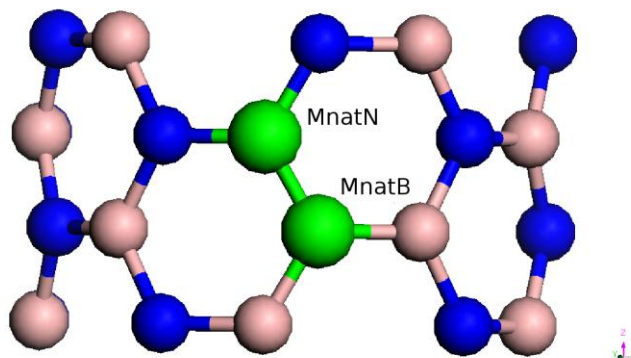


7.1.2 Impureza de Mn

En esta sección se estudian impurezas sustitucionales de Mn en las posiciones del B y del N, con el fin de estudiar los cambios que se producen en la estructura del nanotubo.

La figura 7-2 muestra las posiciones de la impureza de Mn consideradas, sustituyendo un átomo de B, denotada como MnatB y sustituyendo un átomo de N, denotada como MnatN.

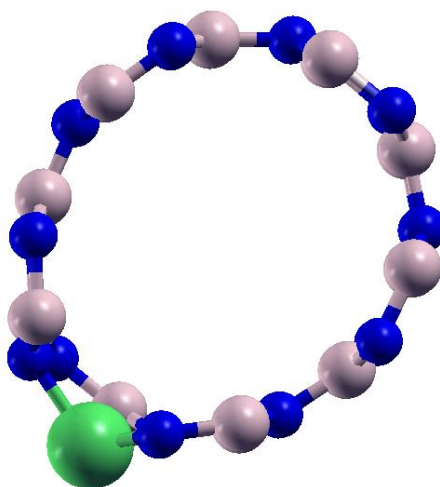
Figura 7-2: Estructura del BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de Mn, en posición del B, MnatB y en posición del N, MnatN, ambas en color verde.



Mn en posición de B

En esta parte se estudió el caso en el que un átomo de Mn sustituye a un átomo de B en la estructura del nanotubo limpio, (5,5). Al relajar el sistema, se observa que el átomo de Mn impureza se aleja un poco del plano del nanotubo (figura 7-3), mientras la estructura tubular permanece invariante. Las distancias de enlace obtenidas entre el átomo de Mn y los átomos vecinos de N que quedan en dirección del eje del nanotubo son $d_{\parallel} = 1.82 \text{ \AA}$ mientras la distancia con el N vecino en dirección perpendicular al eje es ligeramente mayor $d_{\perp} = 1.92 \text{ \AA}$. Estas distancias son mayores que las obtenidas anteriormente para la distancia d_{BN} para el BNNT (5,5) limpio (1.449 - 1.453 \text{ \AA}).

Figura 7-3: Estructura del BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de Mn en una posición de B.

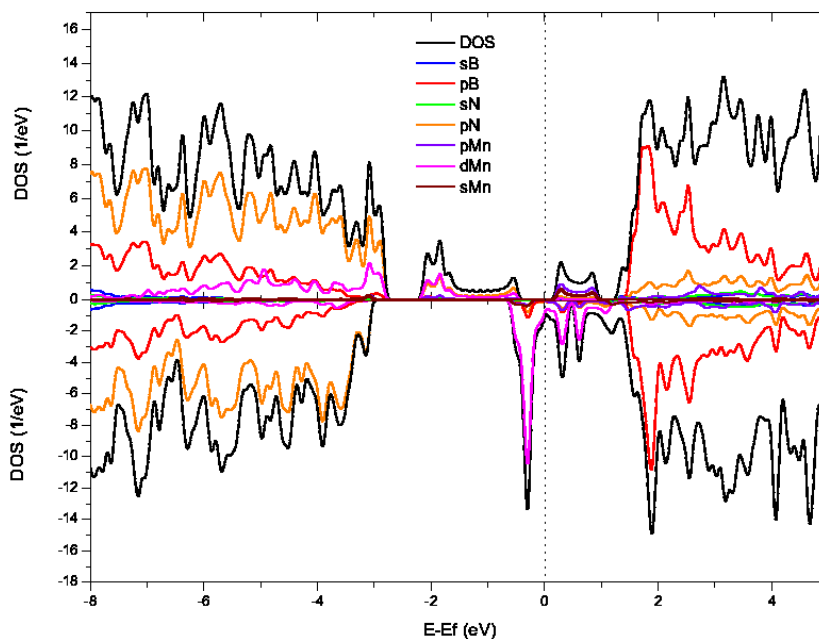


Para encontrar la energía de formación se utilizó la definición dada por la ecuación 4.1, y el valor obtenido fue $-2,16$ eV, que es mayor que la obtenida anteriormente para el BNNT limpio ($2,37$ eV), lo que significa que es menos estable que la estructura sin impureza, aunque es más estable que los sistemas estudiados de impurezas de B y N.

En la figura 7.4 se muestra la DOS total para el BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de Mn en una posición de B. En este caso, se observa que para las concentraciones de espín mayoritario, el *gap* de energía es ~ 4 eV, es decir no presenta variación comparado con la estructura del BNNT limpio (figura 4-4). Se observan dos regiones dentro del *gap*, la primera entre ~ -2 eV, que corresponden principalmente a los orbitales d del átomo impureza y al p del N con el que se enlaza; la segunda región que aparece dentro del *gap*, se observa alrededor de ~ 1 eV y se ve que la mayor contribución es de los orbitales s y p del Mn.

Para las concentraciones de espín minoritario, se observa una reducción del *gap* de energía que ahora es de ~ 2.5 eV, debido principalmente a los estados d y p del Mn. La magnetización total encontrada fue $\mu = 4.0 \mu_B$, que se origina por el átomo impureza y a pequeñas contribuciones de los átomos con los que se enlaza (N).

Figura 7-4: Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de B, N y Mn para el BNNT (5,5) limpio con una impureza de N en una posición de B.



Mn en posición de N

Se estudia el caso en que un átomo de Mn reemplaza un átomo de N de la estructura del BNNT (5,5) limpio. Se obtiene que la estructura se deforma un poco, el nanotubo se achata y el átomo de Mn se sale del plano del hexágono en el que se encuentra (figura 7-5), al igual que los átomos de N con los que está enlazado.

Figura 7-5: Estructura del BNNT (5,5) con una impureza sustitucional de Mn en una posición de B

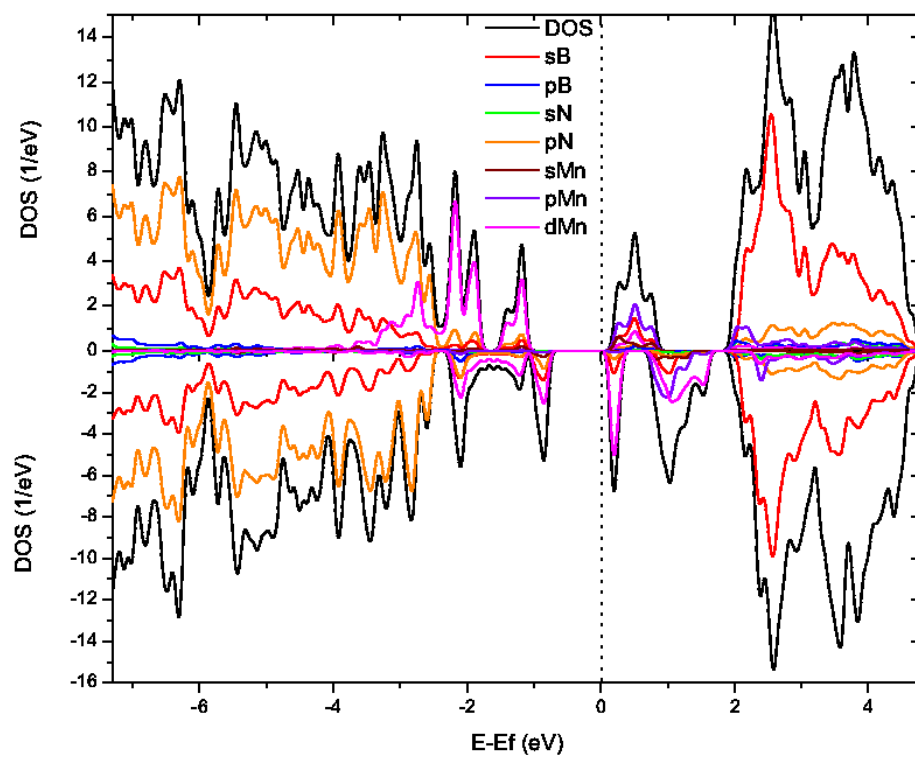


Esto se aprecia en las distancias de enlace entre la impureza de Mn y los átomos de B con los que se enlaza. En la dirección del eje del nanotubo se obtuvo $d_{\parallel} = 1.95 \text{ \AA}$ y con el B vecino en dirección perpendicular al eje, nuevamente es ligeramente mayor $d_{\perp} = 2.01 \text{ \AA}$. Estas distancias son mayores que las para la distancia d_{BN} para el BNNT (5,5) limpio (1.449 - 1.453 \AA).

La energía de formación encontrada utilizando la ecuación 4.1, fue -2,01 eV, que nuevamente es mayor que obtuvimos anteriormente para el BNNT limpio (2,37 eV), lo que significa que es menos estable que la estructura sin impureza.

En la figura 7-6 se muestra la DOS total para el BNNT (5,5) con una impureza de Mn sustituyendo un átomo de N. El *gap* de energía obtenido es $\sim 3 \text{ eV}$, que es un poco menor que el del BNNT limpio (figura 4-4). Para las concentraciones de espín *up*, dentro de la brecha de energía prohibida se observan algunos estados correspondientes a los orbitales p del Mn y s del B, mientras para las concentraciones de espín *down*, los estados dentro del *gap* corresponden principalmente a los orbitales d y p del Mn. La magnetización total obtenida fue $\mu = 1.9\mu_B$, y se debe al átomo impureza y a pequeñas contribuciones de los átomos de N con los que se enlaza.

Figura 7-6: Densidad de estados total (línea negra) y parcial de los átomos de B, N y Mn para el BNNT (5,5) limpio con una impureza de N en una posición de B.



8. Conclusiones

En el trabajo se estudió la estructura de los BNNTs (5,5) de pared simple, obteniendo que la distancia de enlace ($d_{BN} = 1.449 - 1.453 \text{ \AA}$), la energía de cohesión (-7.97 eV) y de formación (-2.37 eV). Que resultan estar en muy buen acuerdo con valores encontrados anteriormente por otros métodos. Estos resultados validan en cierta medida el método empleado para los cálculos posteriores de la adsorción y los dopados.

En el estudio de la adsorción, se encontró que el átomo de B se adsorbe químicamente en la pared externa del nanotubo sobre la posición br1 con una energía de enlace de -6.07 eV, lo cual genera una pequeña disminución en la brecha de energía prohibida e induce algunos estados dentro del *gap* debidos al orbital p-B, con una magnetización total de $\mu = 1.0 \mu_B$.

El átomo de N, en cambio, no se adsorbe en ninguna posición considerada sobre la pared externa del nanotubo.

Para el átomo de Mn, se obtiene que sobre la posición más estable de adsorción es topB, donde el átomo se adsorbe con una energía 0,42 eV, más débilmente que en el caso del adsorbato de B. En este caso también aparecen estados dentro del *gap* de energía, debidos al adsorbato (orbitales s y p-Mn). También se encuentra una magnetización total, en este caso de $\mu = 5.0 \mu_B$, nuevamente inducida por el adsorbato.

Al considerar las impurezas sustitucionales se encontró que un átomo de B en una posición de N, no cambia sustancialmente la estructura electrónica. A diferencia del átomo de N en una posición de B, que modifica la estructura electrónica aumentando la brecha de energía prohibida. En ambos casos se inducen estados dentro del *gap* de energía del átomo impureza, no se observa un comportamiento magnético y las energías de formación son muy cercanas, -2.06 eV y -2.08 respectivamente.

Para la impureza sustitucional de Mn, tanto en la posición de B como de N, se observó que la estructura del nanotubo se deforma un poco y de nuevo aparecen estados dentro del *gap* de energía debidos a la impureza y a los átomos vecinos con los que se enlaza (N y B respectivamente). En ambos casos, se observa un comportamiento magnético principalmente por el átomo impureza de Mn. Para el Mn en posición de B, la magnetización total encontrada fue $\mu = 4.0 \mu_B$ y para el Mn en posición de N, fue $\mu = 1.9 \mu_B$.

Finalmente, en futuros estudios sería interesante, analizar la difusión de los átomos estudiados sobre la superficie del nanotubo y ampliar el estudio a los átomos de metales de transición con el fin de entender la interacción metal-nanotubo lo cual tiene un impacto importante en aplicaciones como catálisis y nano electrónica.

Bibliografía

- [1] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(56):p. 56-58, June 2004. <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>.
- [2] Xiaojun Wu and X. C. Zeng. Adsorption of transition-metal atoms on boron nitride nanotube: A density-functional study. *J. Chem. Phys.*, 125(044711):p 1-7, 27 July 2006. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2218841>.
- [3] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Phys. Rev. B*, 46(3):p. 1804-1811, 15 Jul 1992.
- [4] D. Golberg, Y. Bando, C.C. Tang, and C.Y. Zhi. First-Principles study of silicon-doped (5,5) BN nanotubes. *Adv. Mater.*, 19:2413, 2007.
- [5] Angel Rubio, Jennifer L. Corkill, and Marvin L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49(7):p. 5081-5084, Feb 1994. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.49.5081>.
- [6] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes. *Europhysics Letters*, 28(5):p. 335-340, 10 November 1994. <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/28/5/007>.
- [7] Nasreen G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, and A. Zettl. Boron Nitride Nanotubes. *Science*, 269:p. 966-967, 18 August 1995. <http://dx.doi.org/10.1126/science.269.5226.966>.
- [8] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, N. Schramchenko, G. Hug, C. Colliex, and H. Pascard. Boron nitride nanotubes. *Carbon*, 36(5-6):743-752, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00040-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00040-2).
- [9] R. S. Lee, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, J.-L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault, and F. Willaime. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration. *Phys. Rev. B*, 64(12):121405, Sep 2001. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.121405>.
- [10] Weiqiang Han, Yoshio Bando, Keiji Kurashima, and Tadao Sato. Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. *App. Phys. Lett.*, 73(21):3085-3087, 23 Nov 1998. <http://dx.doi.org/10.1063/1.122680>.
- [11] Renzhi Ma, Yoshio Bando, Tadao Sato, and Keiji Kurashima. Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration. *Chem. Mater.*, 13(9):2965-2971, 24, August 2001. <http://dx.doi.org/10.1021/cm0102741>.

- [12] D. Szmigielski, W. Rarog-Pilecka, E. Miskiewicz, M. Glinski, M. Kielak, Z. Kaszkur, and Z. Kowalczyk. Ammonia synthesis over ruthenium catalysts supported on high surface area MgO and MgO-Al₂O₃ systems. *Applied Catalysis A: General*, 273:p. 105-112, 2004. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.020>.
- [13] Jeffrey C.S. Wu and Wei-Chih Chen. A novel BN supported bibliography styles-metal catalyst for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 289:p. 179-185, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.044>.
- [14] Jeffrey C.S. Wu, Tai-Shin Cheng, and Chao-Ling Lai. Boron nitride supported PtFe catalysts for selective hydrogenation of crotonaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 314:p. 233-239, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.022>.
- [15] Jeffrey C.S. Wu, Zhi-An Lin, Jen-Wei Pan, and Min-Hon Rei. A novel boron nitride supported Pt catalyst for VOC incineration. *Applied Catalysis A: General*, 219:p. 117- 124, 2001.
- [16] Seung-Hoon Jhi and Young-Kyun Kwon. Hydrogen adsorption on boron nitride nanotubes: A path to room-temperature hydrogen storage. *Phys. Rev. B*, 69(245407):p. 1-4, June 2004. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.245407>.
- [17] S. A. Shevlin and Z. X. Guo. Hydrogen sorption in defective hexagonal sheets and BN nanotubes. *Phys. Rev B.*, 75(024104):1{11, 11 July 2007. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024104>.
- [18] Jia Zhang, Dian Ping Loh, Jianwei Zheng, Michael B. Sullivan, and Ping Wu. Adsorption of molecular oxygen on the walls of pristine and carbon-doped (5,5) boron nitride nanotubes: Spin-polarized density functional study. *Phys. Rev B.*, 75(245301):p. 1-6, 5 June 2007. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.245301>.
- [19] Yong Chen, Chun-Li Hu, Gui-Xiao Jia, and Yong-Fan Zhang. Theoretical study of O₂ adsorption and reactivity on single-walled boron nitride nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 449, September 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.09.021>.
- [20] R. J. Baierle, T. M. Schmidt, and A. Fazzio. Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes. *Solid State Communications*, 142(1-2):49{53, Febr 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2007.01.036>.
- [21] Jing xiang Zhao and Yi hong Ding. Theoretical studies of chemical functionalization of the (8,0) boron nitride nanotube with various metalloporphyrin MP (=Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) complexes. *Materials Chemistry and Physics*, (1):21{27, 15 April 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.014>.
- [22] Gianni Ciofani, Vittoria Raffa, Arianna Menciasia, and Alfred Cuschieria. Boron nitride nanotubes: An innovative tool for nanomedicine. *Nano Today* (2009) 4, p.4:8, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2008.09.001>

- [23] G. Postole, B. Bonnetot, A. Gervasini, C. Guimon, A. Auroux, N.I. Ionescu, and M. Caldararu. Characterisation of BN-supported palladium oxide catalyst used for hydrocarbon oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 316:250{258, 2007.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.026>.
- [24] G. Postole, A. Gervasini, M. Caldararu, B. Bonnetot, and A. Auroux. Is BN an appropriate support for metal oxide catalysts? *Applied Catalysis A: General*, 325:p. 227-236, 2007.
- [25] Rickard Armiento. The many-Electron energy in density functional theory. PhD thesis, KTH School of Engineering Sciences, Stockholm, Sweden, 2005.
- [26] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev*, 136(3B):1964.
- [27] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent Equations Including Exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):p. A1133-A1138, Nov 1965.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [28] Juan Carlos Sancho Garcia. La teoría del funcional densidad y las ecuaciones variacionales de Kohn - Sham: aportación de nuevos aspectos sobre sus posibilidades y limitaciones. PhD thesis, Universidad de Alicante, 2001.
- [29] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23(10):5048{5079, May 1981.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [30] J. Kohanoff. Electronic Structure calculations for solids and molecules: Theory and computational methods. School of Mathematics and Physics, Queen's University Belfast, 2006.
- [31] M. Topsakal, E. Aktürk, and S. Ciraci. First-Principles study of two and onedimensional honeycomb structures of boron nitride. *Physical Review B*, 79(115442), 2009.
- [32] X. Blase and ddd. sss. *Physical Review B*, 51:6868, 1995. [33] Jenny Olander. Growth Studies of SiC and BN: from Theory and Experiment. PhD thesis, PhD thesis, Department of Materials Chemistry. Uppsala University, Box 538, Se-751 21, Uppsala, Sweeden, 2001. <http://publications.uu.se/theses/abstract.xsql?dbid=3439>.
- [34] Tsung-Lung Li. Electronic Structures of Single-Wall Carbon Nanotubes. National Chia- Yi University, 2006.
- [35] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Electronic Structures of properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 2005.
- [36] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Physical Review B*, 13(5188), 1976.
- [37] J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Physical Review Lett.*, 77(3865), 1996.

- [38] A.J. Du, Sean C. Smith, and G.Q. Lu. First-Principle studies of electronic structure and C-doping effect in boron nitride nanoribbon. *Chem. Phys. Lett.*, 447:p. 181-186, 2007.
- [39] Jjiang-Feng Jia, Hai-Shum Wu, and Haijun Jiao. The structure and electronic property of BN nanotube. *Physica B*, 381:p. 90-95, 2006.
- [40] G.Y. Gou, B.C. Pan, and L. Shi. Interaction of Iron atoms with Pristine and Defective (8,0) Boron Nitride Nanotube. *J. Phys. Chem. C*, 112:p. 13571-13578, 2008.
- [41] Y. F. Zhukovskii, S. Piskunov, N. Pugno, B. Berzina, L. Trinkler, and S. Bellucci. Ab initio Simulations on the atomic and electronic structure of single-walled BN nanotubes and nanoarches. *J. Phys. Chem. Solids*, 70(5):769{803, march 2009.
- [42] W. H. Moon and H. Hwang. *Physica E*, 23, 2004.
- [43] Veena Verma, V K Jindal, and Keya Dharamvir. Elastic moduli of a boron nitride nanotube. *Nanotechnology*, 18(435711), 2007.
- [44] V.-Nirmala and P. Kolandaivel. Structure and electronic properties of armchair boron nitride nanotubes. *Journal of Molecular Structure: TEOCHEM*, 817:p. 137 - 145, 2007.
- [45] Moon W H and Hwang H J. *Nanotechnology*, 15:431, 2004.
- [46] Takeo Okua, Naruhiro Koi, and Katsuaki Suganuma. Electronic and optical properties of boron nitride nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69:p. 1228-1231, 2008.
- [47] Mazzoni. *Electronic. Physical Review B*, 73:073108, 2006.
- [48] M.S. Si and D.S. Xue. First-Principles study of silicon-doped (5,5)BN nanotubes. *Europhysics Letters*, 76(4):p. 664-669, 2006.
- [49] Jianbao Wu and Weiyi Zhang. Magnetism in germanium-doped boron-nitride nanotubes. *Chemical Physics Letters*, (457):p. 169-173, 2008.