

## Caracterización *ab-initio* de las propiedades electrónicas de fragmentos de nanotubos de nitruro de boro con quiralidad (6,0) y (6,6)

C. L. Gómez Muñoz

*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla  
Apartado Postal J-48, Puebla 72570, Puebla, México*

H. Hernández Cocoletzi\* y E. Chigo Anota\*\*

*Cuerpo Académico Ingeniería en Materiales-Facultad de Ingeniería Química, Universidad Autónoma de Puebla  
Av. San Claudio y 18 sur S/N edificio 106A CU. San Manuel, 72570 Puebla, México*

(Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 14 de julio de 2009)

Se calcularon las propiedades fisicoquímicas y electrónicas de los nanotubos de BN (6,0) y (6,6). El análisis consistió en optimizar las distancias y los ángulos de los nanotubos, en el cual se empleó la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con la funcional de intercambio-correlación B3PW91, la base atómica STO-3G y el pseudo-potencial CEP-4G. Posteriormente, se obtuvieron los parámetros de reactividad química, la capacidad calorífica, la entropía, el momento dipolar, la densidad de estados molecular (DOS) y el espectro IR. Los parámetros estructurales que se obtuvieron concuerdan bien con los resultados experimentales de la literatura. Ambos tubos mantienen su carácter de semiconductor.

*Palabras clave:* Nanotubos, nitruros, teoría de las funcionales de la densidad

Physicochemical and electronic properties of (6,0) and (6,6) BN nanotubes were calculated. The analysis consisted in optimizing the bond and angle length, using the Density Functional Theory (DFT) employing the B3PW91 as the exchange-correlation functional, STO-3G atomic basis and the CEP-4G pseudopotential. Then, the chemical reactivity parameters, the heat capacity, the entropy, the dipolar moment, the molecular density of states and the infrared spectrum were obtained. Our results are in good agreement with those of the literature. Both nanotubes remain their semiconductor character.

*Keywords:* Nanotubes, nitrides, density functional theory

### 1. Introducción

Los fullerenos son las estructuras con las que se inicia una intensa investigación dentro de la nanotecnología. Éstos se empezaron a estudiar en el año de 1985, al ser descubierta la molécula de  $C_{60}$ , la cual fue llamada Buckminsterfuller. Aproximadamente seis años después se reportó el descubrimiento de los nanotubos de carbono. Estos sistemas pueden ser de carácter metálico o semiconductor dependiendo de su diámetro y de su quiralidad, sugiriendo una variedad de aplicaciones nanoelectrónicas [1].

Debido a todas las bondades presentadas por los nanotubos de carbono, se pensó en la posibilidad de la existencia de nanotubos de otras especies atómicas. Esto motivó a que los nanotubos de nitruro de boro (NT-BN) fueran predichos teóricamente por Rubio y colaboradores [2,3] y sintetizados por primera vez por el grupo de Chopra [4], en el año de 1995. Los nanotubos de BN tienen excelentes propiedades mecánicas, alta conductividad térmica, resistencia a la oxidación y estabilidad química, lo cual los hace más valiosos en dispositivos que trabajan en medios peligrosos y altas temperaturas [5, 6]. Además, son

**Tabla 1.** Parámetros estructurales óptimos (\*Valores promedio).

<b>Tipo de nanotubo</b>	<b>Longitud de enlace *</b> (Å)	<b>Ángulo de enlace</b> B-N-B*	<b>Ángulo de enlace</b> N-B-N*
(6,0)	1.439	110.1454°	120.2685°
(6,6)	1.45	119.5793°	119.5439°
Literatura	1.446 [19]	115.8°-118.9° [20]	118.7°-124.2° [20]

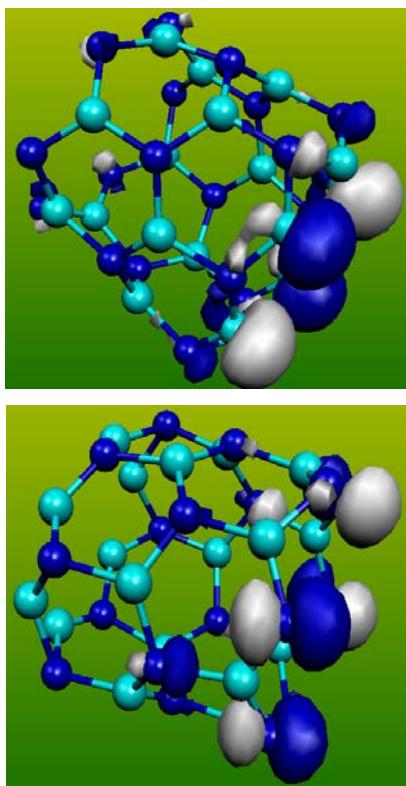


Figura 1. Orbitales de frontera del nanotubo con quiralidad (6,0); a) HOMO; b) LUMO.

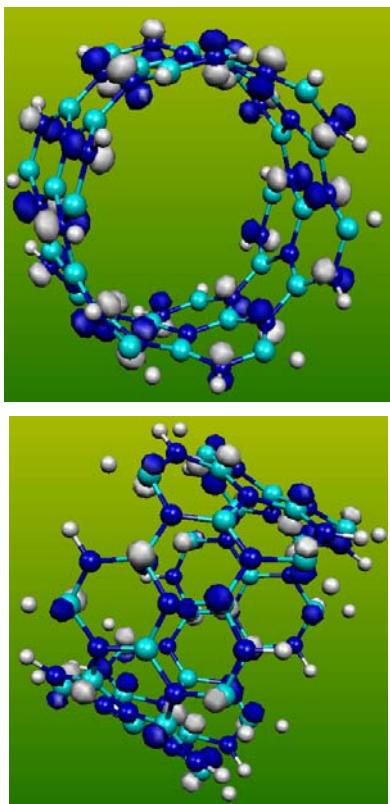


Figura 2. a) HOMO del nanotubo (6,6); b) LUMO del nanotubo (6,6).

semiconductores independientemente de su diámetro, de su quiralidad y del número de paredes, lo cual es altamente prometedor para crear dispositivos electrónicos de escala nanométrica y para el desarrollo de materiales de cerámica nanoestructurados. También se ha mostrado que pueden ser utilizados para crear dispositivos para almacenar hidrógeno, así como en el uso de escudos protectores para especies encapsuladas y en la fabricación de los transistores de efecto de campo [7,8]. El interés por analizar la influencia de la quiralidad en los nanotubos de BN sobre las propiedades que poseen y algunas otras que podrían presentar, conllevó a realizar este estudio ya que en la literatura existen pocos trabajos teóricos reportados acerca de los NT's-BN [2, 19, 20].

Este trabajo se organiza de tal forma que, en la siguiente sección se describe la metodología empleada en los cálculos, en la sección II se discuten los resultados obtenidos del estudio y al final, sección III, se dan las conclusiones de este análisis.

## 2. Metodología

Para realizar el estudio se emplea la DFT, teoría desarrollada en la década de los 60's por Walter Kohn [9] la cual está implementada en el programa de simulación Gaussian versión 98 [10]. La funcional híbrida usada para el término de intercambio-correlación fue la desarrollada por Becke-Perdew-Wang de 1991 (B3PW91) [11] y la base atómica mínima desarrollada por Pople y *col.*, STO-3G [12] (Base tipo Slater que usa 1 orbital s para el H, B y N; 4 orbitales sp para el B y N) y el pseudopotencial desarrollado por Stevens y *col.*, CEP-4G [13] (Dicho pseudopotencial usa una función tipo s para el H y 4 del tipo sp para el B y N).

El análisis consiste en optimizar las distancias y los ángulos de enlace de los nanotubos, tomando como criterio de estabilidad estructural la obtención de frecuencias de vibración no negativas y para la convergencia el criterio de RMS density matrix=1.00D-08, convergencia para las densidades electrónicas de los sistemas estudiados. Para el nanotubo (6,0) se trabaja con 36 átomos (18B, 18N) y con un tamaño de 5 Å de longitud y de 4.797 Å de diámetro; mientras que el nanotubo (6,6) consta de 84 átomos (30B, 30N, 24H), 8.308 Å de diámetro y de la misma longitud que el nanotubo anterior, ambos en el estado base singlete (Multiplicidad 1) y carga neutra (Q=0). En este último caso, se observan enlaces sueltos debido a los átomos de nitrógeno y de boro localizados en los extremos del fragmento, que hacen a la estructura inestable. Por esta razón se agregan átomos de hidrógeno, comúnmente llamados ad-átomos, en el proceso de adsorción a los fragmentos de nanotubos, para que de esta manera la estructura sea más estable. La capacidad calorífica (C<sub>v</sub>), la entropía (S), el momento dipolar, la DOS y el espectro IR son dados directamente por el paquete de cálculo. Los parámetros de reactividad química fueron obtenidos a partir

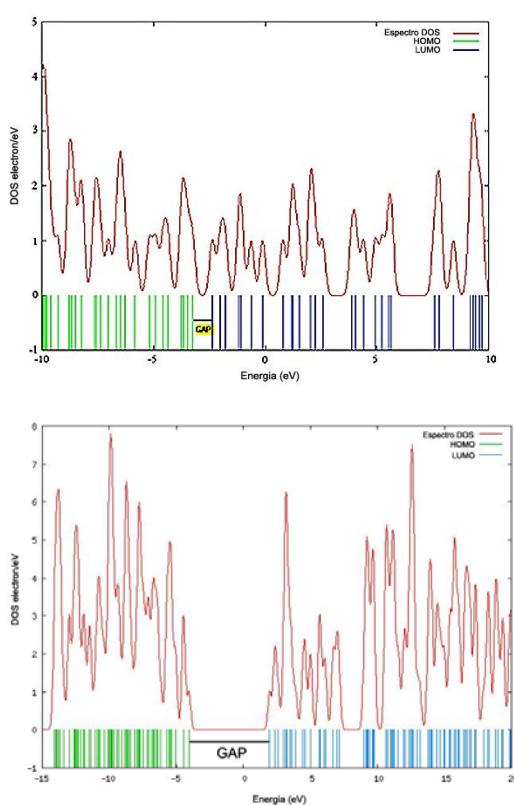


Figura 3. Gráfica de la densidad de estados electrónicos, DOS (electrón/eV Vs Energía en eV) en la base STO-3G a) quiralidad (6,0); b) quiralidad (6,6).

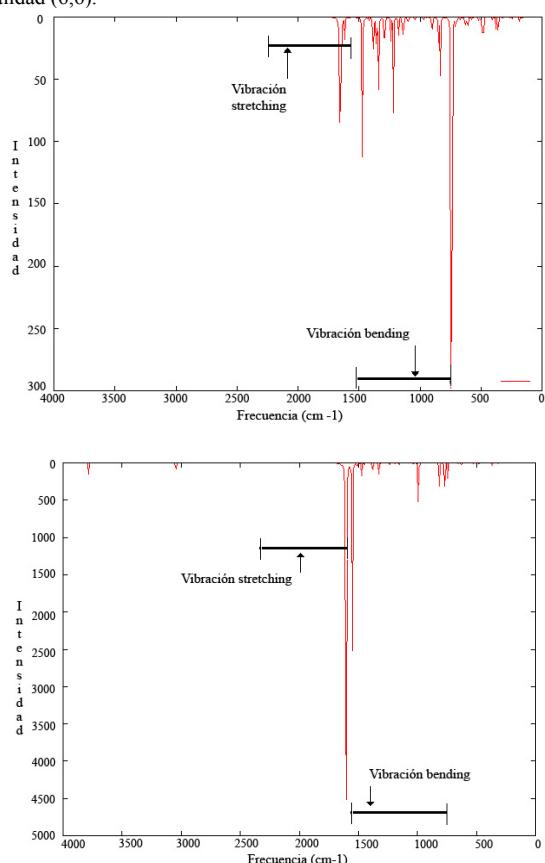


Figura 4. Espectro en el infrarrojo de los nanotubos: a) (6,0); b ) (6,6).

de los orbitales de frontera HOMO y LUMO; la dureza  $\eta$  está dada por la expresión  $\eta = \text{HOMO-LUMO}$  [14], para el potencial químico se tiene  $\mu = (\text{LUMO} + \text{HOMO})/2$  [15] y para la electrofilia  $\varepsilon = \eta^2/2\mu$  [16].

### 3. Resultados

Los parámetros estructurales obtenidos de los nanotubos de BN se listan en la Tabla 1; en la cual también se presentan resultados obtenidos por otros autores. Podemos ver que para el caso del nanotubo (6,6), la longitud y los ángulos de enlace B-N-B, difieren en un 0.0027% y 0.0189% del valor experimental, respectivamente; mientras que las longitudes y los ángulos de enlace N-B-N obtenidos para el tubo (6,0) se aproximan en un 0.0097%, respectivamente. Además, se observa una ligera distorsión geométrica de dichos sistemas, ocasionada por la diferencia entre las longitudes de enlace de los átomos que conforman las nanoestructuras (Figuras 1 y 2), este hecho repercute también en el aumento en los valores de la entropía .

Para poder determinar los parámetros de reactividad, primero se deben conocer los orbitales moleculares HOMO y LUMO (Figuras 1 y 2). En el caso del nanotubo (6,0), la contribución al HOMO se debe principalmente a los orbitales  $p_y$  de los átomos de boro, mientras que los átomos de nitrógeno son los que contribuyen al LUMO. En lo que se refiere al nanotubo (6,6), la situación se invierte, es decir, el HOMO se debe a los átomos nitrógeno y el LUMO a los de boro.

En la Tabla 2 se presentan los parámetros de reactividad de ambos nanotubos. El nanotubo (6,0) presenta el valor más alto de dureza química, mientras que el potencial químico y la electrofilia más grandes corresponden al nanotubo (6,6), es decir, éste último presenta mayor reactividad y nos indica que podría adsorber algún átomo o molécula sobre su superficie.

Las propiedades termodinámicas de los nanotubos están dadas en la Tabla 3. Como consecuencia de que la entropía representa un desorden en un sistema dado, en este caso podría pensarse que esta propiedad está relacionada con la regularidad o irregularidad de los hexágonos que conforman la estructura. Para explicar esto se realizó un análisis estadístico que consiste en calcular la desviación estándar ( $s^2$ ) de los valores de las longitudes de enlace para cada sistema. Como sabemos, valores grandes de  $s^2$  indican una mayor dispersión de los datos respecto de la media; en nuestro caso, esto representaría una mayor irregularidad en los hexágonos que conforman al nanotubo y por lo tanto un aumento en su entropía. En esta misma tabla, se puede observar que la entropía del nanotubo (6,6) es mayor que la de los nanotubos (6,0) y que lo mismo sucede con la desviación estándar; este hecho nos permite concluir que los hexágonos en los nanotubos (6,6) son más irregulares y por lo tanto presenta una mayor entropía.

En la Tabla 4 se presenta el momento dipolar ( $\beta$ ) y la energía de amarre ( $E_{TB}$ ) de los nanotubos estudiados. Se sabe que el momento dipolar tiene cierta relación con la

**Tabla 2.** Parámetros de reactividad química para ambos nanotubos.

Tipo de Nanotubo	$\eta$ (eV)	$\mu$ (eV)	E (eV)
(6,0)	0.8894	2.8135	4.4501
(6,6)	6.0240	1.0517	0.0918

**Tabla 3.** Propiedades termodinámicas

Tipo de Nanotubo	$C_V$ (Cal/molK)	S (Cal/molK)	$s^2$
(6,0)	89.607	145.580	0.0376
(6,6)	170.551	214.631	0.1499

asimetría de la distribución de carga [17], los nanotubos (6,0) en cuestión se clasifican en el grupo puntual de simetría  $C_{2v}$ , el cual se conoce generalmente como plano vertical al eje; mientras que el nanotubo (6,6) está dentro de la clasificación del grupo  $C_1$ .

También de acuerdo con el momento dipolar, se determinó que se trata de estructuras covalentes, siendo el NT-BN (6,0) el sistema que presenta mayor covalencia. En cuanto a la energía de amarre, desde el punto de vista termodinámico, este parámetro está relacionado con la estabilidad que presenta una estructura, mientras más fuerte sea la  $E_{TB}$ , el sistema será más estable y requiere de mayor energía para desestabilizarla, es decir, para romper los enlaces que la forman. En éste estudio el nanotubo con quiralidad (6,0) es el que presenta mayor  $E_{TB}$ , por lo tanto, es el fragmento de nanotubo más estable.

Observando la Figura 3, que corresponde a la densidad de estados, podemos ver que la brecha energética prohibida del nanotubo (6,0) es de 0.9 eV, mientras que la del nanotubo (6,6) es de 6.25 eV, este último valor es semejante al del valor de la brecha energética en el bulto.

En la Figura 4 se muestran los espectros en el infrarrojo (IR), en donde puede observarse que las señales intensas de absorción en el nanotubo (6,0) están localizadas en la región media del IR ( $4000-200\text{cm}^{-1}$ ) y pertenecen al compuesto binario BN, presentando algunas vibraciones de tipo stretching en el intervalo  $2220-1540\text{cm}^{-1}$  [18] y otras de tipo bending en el intervalo de  $783-1510\text{ cm}^{-1}$ . El nanotubo (6,6) también presenta vibraciones de tipo bending, dentro del mismo intervalo, mientras que se observan pocas vibraciones de tipo stretching.

#### 4. Conclusiones

Podemos concluir que la simulación utilizada para describir ciertas características físicas, químicas y electrónicas de estructuras nanotubulares como las aquí estudiadas, nos dan una descripción aceptable según nos indican los valores experimentales reportados. Como en el caso de la

**Tabla 4.** Propiedades electrónicas.

Tipo de Nanotubo	$\beta$ (Debye)	$E_{TB}$ (eV)
(6,0)	17.1111	-300.0307
(6,6)	0.0147	-650.4128

geometría, es decir, las distancias y los ángulos de enlace. Los parámetros de reactividad, indican que la contribución del HOMO se debe a los orbitales  $p_y$  (boro) y del LUMO (nitrógeno), para el NT-BN (6,0). En lo referente al NT-BN (6,6) la contribución ocurre inversamente, el HOMO (nitrógeno) y el LUMO (boro). El nanotubo (6,0) presenta el valor más alto de dureza química y el nanotubo (6,6) tiene el potencial químico y la electrofilia mayores lo cual implica que presenta mayor reactividad y podría adsorber algún átomo o molécula sobre su superficie. Para este mismo nanotubo se puede observar una entropía mayor, este hecho nos permite observar que los hexágonos que conforman la estructura son más irregulares.

Las estructuras estudiadas son covalentes, siendo el NT-BN (6,0) el que presenta un valor numérico más alto, con lo que se obtiene una mayor  $E_{TB}$  y por lo tanto, es el nanotubo más estable debido a los enlaces covalentes. Con relación a los valores del gap de los fragmentos de nanotubos con ambas quiralidades pueden considerarse dentro del rango de un semiconductor.

Finalmente, las señales intensas de absorción de los nanotubos están localizadas en la región media del IR, las cuales pertenecen al compuesto binario BN, presentando algunas vibraciones de tipo stretching y otras de tipo bending.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por: Proyecto Interno de Investigación (FIQ-2008-2009), proyecto VIEP-BUAP No. CHAE-ING08-I y CONACYT 83982

#### Referencias

- [1]. M. Terrones; Annual Rev. of Materials Research **33**, 419 (2003).
- [2]. A. Rubio; J. L. Corkill and M L. Cohen, Phys. Rev. B **49**, 5081 (1994).
- [3]. X. Blase; A. Rubio; S. G. Louie; M. L. Cohen, Europhys. Lett. **28**, 335 (1994).
- [4]. N. G. Chopra; R. J. Luyken; K. Cherrey; V. H. Crespi; M. L. Cohen; S. G. Louie and A. Zettl, Science **269**, 966 (1995).
- [5]. Chunyi Zhi; Yoshio Bando; Chengchun Tang; Rongguo Xie; Takashi Sekiguchi and Dmitri Golberg. J. Am. Chem. Soc. **127**, 15996 (2005).
- [6]. Masa Ishigami, Jay Deep Sau, Shaul Aloni, Marvin L. Cohen and A. Zettl. Phys. Rev. Lett. **97**, 176804 (2006).
- [7]. L. Xu; Y. Peng; Z. Meng; W. Yu; S. Zhang; X. Liu and Y. Qian. Chem. Matter **15**, 2675 (2003).
- [8]. D. Golberg , Y. Bando , C. C. Tang, C. Y. Zhi. Advanced Materials Rev. **19**, 2413-2432 (2007).

- [9]. W. Kohn, A. D. Becke and R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [10]. J. B. Foresman and Æleen Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Second Edition. Gaussian, Inc.
- [11]. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); J. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **54**, 16533 (1992).
- [12]. W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 (1989).
- [13]. W. Stevens, H. Bach, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81** 6026 (1984).
- [14]. R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 72512 (1983); R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 6109 (1986); G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987). R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **27**, 734 (1988).
- [15]. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, *J. Chem. Phys.* **68**, 3801 (1978).
- [16]. R. G. Parr, L. V. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1922 (1999).
- [17]. F. A. Cotton, *La Teoría de Grupos Aplicada a la Química*. 2<sup>a</sup>. edición, Editorial Limusa (1983).
- [18]. B. H. Stuart, B. George and P. McIntyre, *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley and Sons, England (1998).
- [19]. B. Akdim, R. Pachter, X. Duan, and W. W. Adams, *Phys. Rev. B* **67**, 245404 (2003).
- [20]. J. Kongsted, A. Osted, L. Jensen, Per-Olof Åstrand and K. V. Mikkelsen, *J. Phys. Chem. B* **105**, 10243 (2001).