



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE
MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

*ESTUDIO TEORICO DEL MECANISMO INTRADIMERO
PARA EL CRECIMIENTO DE DIAMANTE USANDO
FUNCIONALES DE LA DENSIDAD*

T E S I S
PARA OBTENER EL GRADO DE :
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS (FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A

ESTHER AGACINO VALDES

Asesor: Dr. Jaime Keller Torres

Coasesor: Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

Mexico, 1997

M-257125



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la memoria de mi madre

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar, a la Universidad Nacional Autónoma de México por la posibilidad que me dio de realizar mis estudios de posgrado en este país; en segundo lugar, a las autoridades de la Facultad de Química por la ayuda y el apoyo recibido, siempre que lo necesité; y en tercer lugar, al Centro de Investigaciones Teóricas de FES Cuautitlán y al dpto. de Física de la Facultad de Ciencias por brindarme la infraestructura necesaria y las condiciones adecuadas para poder desarrollar mi trabajo de investigación.

Agradezco a mis asesores el apoyo brindado, y a los integrantes del jurado, por haber dedicado parte de su preciado tiempo al proceso de revisión de la tesis y por su comprensión.

Agradezco a todos mis compañeros y colegas, tanto de Facultad de Química, como del CIT en Cuautitlán y del dpto. de Física de Facultad de Ciencias, su sonrisa, su saludo y su disposición para echarme una mano cuando hizo falta.

Finalmente, agradezco a todos mis amigos cubanos y mexicanos, su presencia en los momentos de alegría y en los momentos de tristeza, en las malas y en las buenas.

¡Gracias México !

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Enrique Sansores Cuevas

Primer Vocal: Germund Hojer Franzen

Segundo Vocal: Dr. Rubén Santamaría Ortiz

Tercer Vocal: Dr. Carlos Amador Bedolla


Secretario: Dr. Marcelo Galván Espinosa

Primer Suplente: Dr. Gabriel E. Cuevas González Bravo


Segundo Suplente: Dr. Miguel Castro Martínez



Este trabajo de tesis, ha sido desarrollado con el apoyo de la Facultad de Química, el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias y el Centro de Investigaciones Teóricas de la FES-Cuautitlán.

Tutor:  _____

Cotutor:  _____

Alumno:  _____

RESUMEN

Una de las principales aplicaciones del diamante, está relacionada con la obtención de láminas delgadas o puntas finas de dimensiones muy exactas y precisas, las cuales son utilizadas en la construcción de dispositivos electrónicos y electroópticos. Este requerimiento llevó a la necesidad de obtener diamante en el laboratorio, en condiciones de baja temperatura y presión.

La búsqueda de técnicas de crecimiento de diamante, en condiciones menos rigurosas que las existentes en la Naturaleza, culminó exitosamente con el surgimiento de la técnica de Deposición Química en fase Vapor. No solo la técnica experimental ha causado gran interés en los últimos años; también se han realizado estudios teóricos de los procesos de relajación de las superficies de diamante y de quimisorción del hidrógeno, así como el mecanismo de reacción por el que transcurre el proceso de crecimiento, han sido investigados; sobre éste último, se han formulado diferentes hipótesis.

En el presente trabajo, se han estudiado estos fenómenos, usando la Teoría de los Funcionales de la Densidad a través de los programas *LMTO*, *deMon* y *Dgauss*. Con el *LMTO*, y usando una losa de 5 capas, se obtuvieron las curvas de Densidades de Estado de las superficies (*100*) no relajada, relajada y relajada monohidrogenada, pudiéndose constatar que tanto la relajación de la superficie como su monohidrogenación son procesos que estabilizan las superficies de diamante (*100*), aunque la estabilización que produce la monohidrogenación es mayor. La existencia de estados superficiales en las dos primeras superficies, pero no en la última, permitió explicar la gran estabilidad de la superficie relajada monohidrogenada. La superficie con el CH_2 en puente, especie final en el mecanismo intradímico, presentó también estados superficiales, lo que permite explicar que esa estructura, de continuidad al crecimiento de otras capas de carbono.

Utilizando el *deMon* y *DGauss* con cúmulos de 2, 3 y 9 átomos, éste último semejando la superficie (*100*), se realizó un estudio de bases y potenciales de intercambio y correlación, encontrándose que una base extendida como la *DZVP2* y el potencial no local de *Becke-Lee-Yang-Parr*, resultan adecuados para el estudio de este tipo de sistemas. El cúmulo de 9 átomos, permitió analizar el proceso de relajación y de adsorción de hidrógeno desde el punto de vista energético y mediante orbitales moleculares, lo que justificó la importancia del hidrógeno en este proceso, al cambiar la hibridación de los carbonos superficiales de sp^2 a sp^3 , evitando el crecimiento de grafito. Finalmente, la hipótesis más aceptada para el mecanismo intradímico, fue estudiada mediante un análisis energético y de reactividad.

Todos los resultados fueron comparados con otros reportes, comprobándose que la utilización del cúmulo de 9 átomos, dio resultados comparables y en ocasiones mejores, que otros métodos de primeros principios o semiempíricos, los cuales en algunos casos, utilizaron cúmulos mucho mayores. Fue establecido que el mecanismo intradímico es el proceso químico más importante en el crecimiento de diamante.

INDICE GENERAL

INTRODUCCION	1
1. EL PROCESO DE CRECIMIENTO DE DIAMANTE POR DEPOSICION QUIMICA	
1.1 <i>Introducción Histórica</i>	3
1.2 <i>El Proceso de Crecimiento de Diamante por Deposición Química en fase vapor</i>	4
1.3 <i>Caracterización del Diamante Cristalino</i>	5
1.4 <i>Caracterización Estructural de las Superficies de Diamante</i>	8
1.5.1 <i>El papel del Hidrógeno en el proceso de crecimiento de Diamante.</i>	11
2. LA TEORIA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD	
2.1 <i>Las ecuaciones de Hartree Fock Roothaan.</i>	14
2.2 <i>El Funcional de Thomas Fermi</i>	15
2.3 <i>Fundamentos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad</i>	17
2.4 <i>El Potencial de Intercambio y Correlación</i>	19
2.5 <i>Importancia de la Función Densidad Electrónica.</i>	21
2.6 <i>La Teoría de los Funcionales de la Densidad en Moléculas y Sólidos.</i>	22
2.7 <i>deMon y Dgauss.</i>	24
2.8 <i>El Método Linear Muffin-Tin Orbitals(LMTO).</i>	25
3. ESTRUCTURA ELECTRONICA DE SUPERFICIES DE DIAMANTE (100)	
3.1 <i>Estructura Electrónica del Diamante</i>	28
3.2 <i>Estructura de las Superficies de Diamante</i>	31
3.2.1 <i>Propiedades Electrónicas</i>	33
3.2.2 <i>Construcción de la celda unitaria</i>	35
3.2.3 <i>Diseño de la Superficie</i>	37
3.2.4 <i>Densidades de Estado</i>	38
4. CALCULOS CON deMon Y DGAUSS DE CUMULOS DE CARBONO SEMEJANDO LA SUPERFICIE (100)	
4.1 <i>Método y Metodología</i>	46
4.2 <i>Influencia de la Base</i>	47
4.2.1 <i>El átomo de carbono</i>	47
4.2.2 <i>La molécula diatómica de carbono</i>	47
4.2.3 <i>La molécula triatómica de carbono</i>	49
4.3 <i>EL cúmulo C₉ de la superficie (100)</i>	50
4.3.1 <i>Procesos de Relajación y de Hidrogenación de la Superficie de diamante (100).</i>	54
4.3.2 <i>Análisis de Geometrías y Enlaces</i>	55
5. ENERGETICA Y REACTIVIDAD EN EL MECANISMO INTRADIMERO	
5.1 <i>Evolución de las hipótesis sobre el Mecanismo de reacción</i>	61
5.2 <i>Energética y Reactividad del Mecanismo Intradímero.</i>	67

<i>CONCLUSIONES</i>	75
<i>ANEXOS.</i>	76
<i>BIBLIOGRAFIA</i>	80

INTRODUCCION

El Carbono se encuentra en la naturaleza en dos variedades alotrópicas, las cuales presentan propiedades marcadamente diferentes; éstas son el Diamante y el Grafito.

En particular, el diamante es uno de los sólidos cristalinos de mayor importancia tecnológica y comercial por las propiedades poco comunes que presenta en relación con otros materiales; por ejemplo¹:

- Cerca de la temperatura ambiente, es el material conocido de mayor dureza, con un bajo coeficiente de fricción y de expansión térmica.
- Presenta la mayor conductividad térmica a temperatura ambiente. (15 veces la del *Si* y 5 veces la del *Cu*).
- Es resistente al calor y al ataque de los ácidos, aun a elevadas temperaturas.
- Es buen aislante eléctrico, pero dopado exhibe características semiconductoras basadas en mecanismos de conducción *tipo-p* y *tipo-n*.
- Presenta una pequeña constante dieléctrica (5.58).
- Es transparente a la radiación visible e *IR*.

Una de las principales aplicaciones del diamante, está relacionada con la obtención de láminas delgadas o puntas finas de dimensiones muy exactas y precisas, las cuales son utilizadas en la construcción de dispositivos electrónicos y electroópticos. Este requerimiento de exactitud y precisión llevó a la necesidad tecnológica de obtener diamante en el laboratorio.

Las primeras técnicas de crecimiento de diamante fueron desarrolladas en los años 50, pero requerían de altas temperaturas y presiones. La búsqueda de técnicas de síntesis de diamante en condiciones menos rigurosas de temperatura y presión, culminó exitosamente con el surgimiento de la técnica de Deposición Química en fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition:CVD*).

En esta técnica, un gas llamado *precursor*, se hace pasar por una superficie que funcionará de *sustrato*. Ciertas especies presentes en ese gas precursor se adsorberán sobre el sustrato, formando especies intermedias que irán transformándose hasta iniciar la formación de una nueva capa del material que se desea hacer crecer.

En el caso del crecimiento de diamante, el gas es casi siempre, una mezcla de hidrógeno y metano y el sustrato puede ser el propio diamante. Inicialmente, las velocidades de crecimiento eran muy bajas, y solo después que surgió la idea de activar el gas, se observaron incrementos significativos de la velocidad de crecimiento. Así, en 1961 fue patentada la técnica de *CVD* en la cual se activaba el gas con un filamento caliente de tungsteno(*HFCVD:Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). Los pioneros de ésta técnica fueron W.G. Eversole y J.C. Angus en Estados Unidos y

B.V. Derjaguin en la antigua Unión Soviética². Otro aspecto importante de la técnica fue el descubrimiento de que grandes proporciones de hidrógeno en el gas precursor (aproximadamente un 95%), a la vez que aumentaba la velocidad del proceso, eliminaba el crecimiento simultáneo de otras fases grafiticas no deseables (codeposición).

Por todo lo anterior, el proceso de crecimiento de diamante ha causado gran interés en los últimos años, generando importantes direcciones de investigación por la posibilidad ya real, de hacer crecer láminas delgadas de suficiente tamaño y calidad³ en condiciones experimentales no muy rigurosas.

Junto con la optimización de ésta técnica experimental de *CVD*, ha surgido la necesidad de investigar los problemas relativos a la *caracterización estructural de las superficies de diamante, la energética de los procesos de relajación y el mecanismo de reacción por el cual transcurre el proceso de crecimiento*. Particularmente este último, continúa siendo una dirección abierta a la investigación.

Para el estudio de los procesos de relajación, han sido usadas técnicas de simulación al nivel atómico-molecular, combinadas casi siempre con métodos mecanocuánticos a primeros principios y semiempíricos, habiéndose obtenido las geometrías de las superficies reconstruías y las energías correspondientes a estos procesos. En estos casos se ha trabajado con cúmulos que van desde 9 átomos y losas de cientos de átomos.

Sin embargo, acerca del mecanismo de reacción, solo han sido reportados algunos estudios de dinámica molecular en los que se han calculado magnitudes cinéticas y termodinámicas; estos estudios han dado origen a las hipótesis existentes sobre el mecanismo de reacción. Los estudios quimicuánticos son escasos y se han efectuado usando cúmulos muy grandes y métodos semiempíricos.

El objetivo del presente trabajo, es el estudio de la energética y reactividad de las superficies de diamante (*100*) y del mecanismo intradímico para el crecimiento de diamante sobre estas superficies, utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad y cúmulos de 9 átomos de carbono. Los resultados obtenidos, se compararán con otros reportados en la literatura, y de esta forma se pretende, además de evaluar las posibilidades de utilización de los programas *LMTO*, *DGauss* y *DeMon* para el estudio de este tipo de sistemas, reportar un análisis energético para el mecanismo intradímico basado en la *TFD*.

CAPITULO 1

EL PROCESO DE CRECIMIENTO DE DIAMANTE POR DEPOSICION QUIMICA EN FASE VAPOR

1.1 Introducción Histórica

El proceso de crecimiento de láminas delgadas de diamante a temperaturas y presiones bajas fue primeramente reportado por Von Bowlton en 1911. En este proceso se hacía crecer el diamante a partir de pequeños cristales que funcionaban como *semillas*, y para ello, éstas eran colocadas en presencia de acetileno activado a 100°C y vapores de mercurio. Sin embargo, como el intento fue fallido, muy poca atención se le dio a los detalles experimentales de este reporte.

No es hasta 1950 que se logra obtener con éxito diamante artificial en condiciones de presión y temperatura mas bajas que las existentes en la naturaleza. Sin embargo, éstas condiciones continuaban siendo elevadas: 55 000 at. de presión y 2 000°C de temperatura. Despues de 1955 comenzaron los primeros estudios para tratar de obtener diamante a presiones mas bajas; estos estudios comenzaron casi simultáneamente en la por aquel entonces Unión Soviética, y en Estados Unidos.

Entre los años 1956 y 1958, los grupos de W.G. Eversole, J.C. Angus y el de B.V. Derjaguin reportaron los primeros experimentos de crecimiento de diamante a bajas presiones (por debajo de 1 atm.). Los primeros reportes de la velocidad de crecimiento no fueron nada halagadores, (del orden de unos Angstrom hora⁻¹) y la codeposición de especies amorfas y de grafito complicaba el problema.

Alrededor de 1976, Derjaguin et al. introdujeron una técnica con aspectos nuevos: (i) el gas precursor era activado; (ii) éste gas precursor contendría un exceso de hidrógeno. Ello produjo un significativo incremento de la rapidez de crecimiento y la codeposición de grafito⁷ pudo ser eliminada.

Iniciando los años 80, los investigadores japoneses comenzaron a reportar resultados muy exitosos en la síntesis de diamante a bajas presiones, basados en nuevas técnicas de activación del gas precursor⁵ y el uso de otros hidrocarburos como alcoholes, cetonas, éteres y aminas⁶. Los reportes de velocidad de crecimiento llegaron a 8 y 10 $\mu\text{m h}^{-1}$. De esta forma podemos ubicar la década de los 80, como la época en que mayor explosión de reportes se produjeron, acerca de la ciencia y la tecnología de la deposición de diamante por *CVD*; ello indicaba el interés no solo científico, sino comercial que despertaba esta actividad.

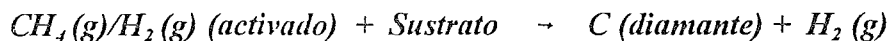
Finalmente, los años 90 se han caracterizado por continuar el reporte de técnicas que mejoran cada vez mas la calidad de las láminas de diamante; continúa la introducción de nuevas técnicas de

activación del gas precursor, el estudio del efecto de la temperatura, el empleo de superficies de silicio, grafito y algunos metales de transición⁷ como sustrato, la visualización de las superficies en proceso de reconstrucción o de crecimiento y los cálculos teóricos referentes a los procesos de relajación y al mecanismo de crecimiento.

1.2 El proceso de Crecimiento de Diamante por Deposición Química en fase Vapor

El proceso de crecimiento de diamante es, en esencia, un proceso de *quimisorción* en el cual hay una interacción entre los átomos de la superficie y ciertas *especies atómicas o moleculares*, formadas en este caso, en un proceso de activación al que es sometido el gas precursor. El resultado de ésta interacción produce rompimiento y formación de enlaces y origina una nueva monocapa de diamante que comienza a crecer sobre esa superficie.

Este proceso puede ser representado a través de la siguiente reacción química:



Existen diferentes vías de activación del gas precursor:

- Llama de Acetileno/ O_2 ⁸
- Filamento de tungsteno incandescente (*HFCVD: Hot Filament Chemical Vapor Deposition*)⁹.
- Plasma por RadioFrecuencia¹⁰, Microonda¹¹ o Descarga Eléctrica de *CD*¹² (*PACVD: Plasma Assistant Chem. Vapor Deposit.*)
- Haz de electrones (*EACVD: Electron Assistant Chem. Vapor Deposit.*)¹³

Los dos métodos más comunes de activación del gas reaccionante son el de *plasma* y el de *filamento incandescente* (a 2000°C aprox.).

La mayor parte de estas técnicas se desarrollan a 10^4 Pa (0.1 atm.) y temperaturas entre 800 y 1200 y las velocidades de crecimiento se encuentran actualmente en el orden de 0.1 a 10 $\mu\text{m h}^{-1}$. Con la técnica de *PACVD* se ha logrado trabajar con presiones de 60 Pa y particularmente el método de descarga eléctrica por *CD* produjo velocidades de crecimiento de 20 $\mu\text{m h}^{-1}$.

Algunos de los factores que determinan más directamente el proceso de crecimiento de láminas delgadas de diamante se resumen a continuación¹:

I. El método de activación del gas precursor.

Sato et al.¹⁴ han podido constatar que el método de activación del gas precursor influye en la velocidad de crecimiento del diamante, pero no en la estructura general de los pequeños cristales depositados, por lo que este proceso no tiene una influencia marcada en la calidad del diamante.

La activación del gas precursor produce especies radicales, moléculas e iones, dentro de las cuales los radicales metilo e hidrógeno y el acetileno han sido reportadas como las especies en concentraciones más significativas y de mayor importancia en el mecanismo de crecimiento.

II. La naturaleza química del gas precursor

Esto no parece ser un elemento crítico pues se ha logrado desarrollar la técnica con otros hidrocarburos alifáticos, alcoholes, cetonas e hidrocarburos aromáticos.

Todas estas sustancias al pirolizarse, dan como productos comunes eteno, acetileno, metilo y metileno, que son las especies moleculares mas probables de quimisorberse sobre la superficie del sustrato. Al parecer es importante que los hidrocarburos usados sean metil sustituidos, para que puedan formar mas radicales metilo, una de las especies precursoras del crecimiento¹⁵.

III. La presencia del hidrógeno en grandes concentraciones en el gas precursor.

Ha sido demostrado que la presencia del hidrógeno eleva considerablemente la velocidad del proceso y evita la codeposición de grafito¹⁶. Por la importancia de éste factor en el mecanismo de crecimiento, se detallará el mismo mas adelante.

IV. Naturaleza del sustrato.

Desde 1976, Deryajin *et al.* reportaron el crecimiento de cristales de diamante octaédricos y cubo octaédricos sobre otros sustratos y no el diamante; entre ellos tenemos *Si, SiC, SiO₂, V, Ti, Ta, Mo, W, WC, grafito, Cu, Ni y Au.* Sin embargo, los detalles de las técnicas de deposición comenzaron a publicarse a partir de los años 80, siendo el grupo de S. Matsumoto¹⁷ uno de los primeros en realizar estos reportes.

V. El pre-tratamiento de la superficie que actúa de sustrato.

Solo influye en la disminución del tiempo de inducción y no ejerce efecto alguno sobre la velocidad.

V. La morfología de los cristales que crecen y del sustrato.

El crecimiento de láminas con características epitaxiales ha sido un aspecto muy estudiado; aunque domina el crecimiento sobre caras $(111)^{18}$ y $(100)^{19}$, tambien han sido reportados crecimientos en superficies $(110)^{12a}$.

VI. La influencia de la temperatura

La temperatura influye en la velocidad de crecimiento. Su comportamiento es del tipo Arrhenius; al inicio, la velocidad de crecimiento aumenta con la temperatura y despues de un máximo, ésta decrece, lo cual indica que este es un proceso activado. En éste sentido se han efectuado mediciones de T y velocidad con el objetivo de evaluar la Energía de Activación del proceso. Así, las energías de activación reportadas están entre 10 y 25 kcal mol⁻¹ ²⁰.

1.3 Caracterización del Diamante Cristalino y sus Superficies

El retículo de diamante, con una simetría $Fd3m$ puede representarse por una celda cúbica²¹ de 3.567Å, donde cada carbono es tetraedricamente coordinado por enlaces $\sigma-sp^3$. Precisamente, la gran dureza del diamante es consecuencia de la fortaleza de los enlaces C-C y la simetría en la disposición de sus átomos.

La tabla 1-1 muestra las posiciones de los átomos en la celda unitaria, así como otros datos estructurales de interés²².

La figura 1-1 muestra el retículo de diamante con la estructura de cadenas alternadas; en la figura 1-2a aparece la celda unitaria de diamante y la figura 1-2b muestra las posiciones proyectadas de los átomos que forman esa celda.

Finalmente, en la figura 1-3, se puede observar una “loza” formada por 4 celdas unitarias de diamante; nótese en ella, la existencia de las cadenas de carbono las cuales se disponen en zig-zag: una de ellas en el plano superior (sobre la cara del cubo) y la otra en un plano mas inferior las cuales se extienden en la dirección (110).

Tabla 1-1 Datos de la Estructura Cristalina del Diamante

Propiedad	Magnitud
Simetría	Cubica
Grupo Espacial	<i>Fd3m</i>
Átomos por celda unitaria	8
Constante de celda(298K)/nm	0.3567
Posiciones de los átomos	(000), (½, ½, 0), (½, 0, ½,), (0, ½, ½,), (¼, ¼, ¼), (¾, ¾, ¼) (¾, ¼, ¾,), (¼, ¾, ¾)
Distancia de enlace C-C/nm	0.1545

Termodinámicamente, el diamante es inestable respecto al grafito. A 298K y 1 at. de presión la diferencia de energía libre es de solo 0.03eV por átomo, pero existe una barrera de activación grande entre ambas formas, lo que facilita el crecimiento de fases metaestables de diamante en condiciones donde el grafito es estable.

Las láminas de diamante cristalino que logran hacerse crecer por la técnica de *CVD* deben ser caracterizadas con precisión debido a que, como ya se señaló, pueden producirse reacciones colaterales en las que se produzcan otras fases de carbono²³ como el grafito, los carbinos y diferentes especies carbonáceas comunmente llamadas *DLC* (*diamond like carbon*); éstas últimas son especies de estructura semejante al diamante, pero amorfas que también crecen en condiciones de baja presión; se caracterizan por contener tanto carbonos sp^3 como sp^2 .

Las propiedades que diferencian al diamante cristalino obtenido por deposición a vapor a bajas presiones de otra variedad, son¹:

- Morfología cristalina, facilmente discernible por microscopía.
 - Una única fase identificable por Difracción de *RX* y Difracción de electrones.
 - Espectro Raman típico.
- (presencia de un pico agudo a $\nu = 1332 \pm 1$).

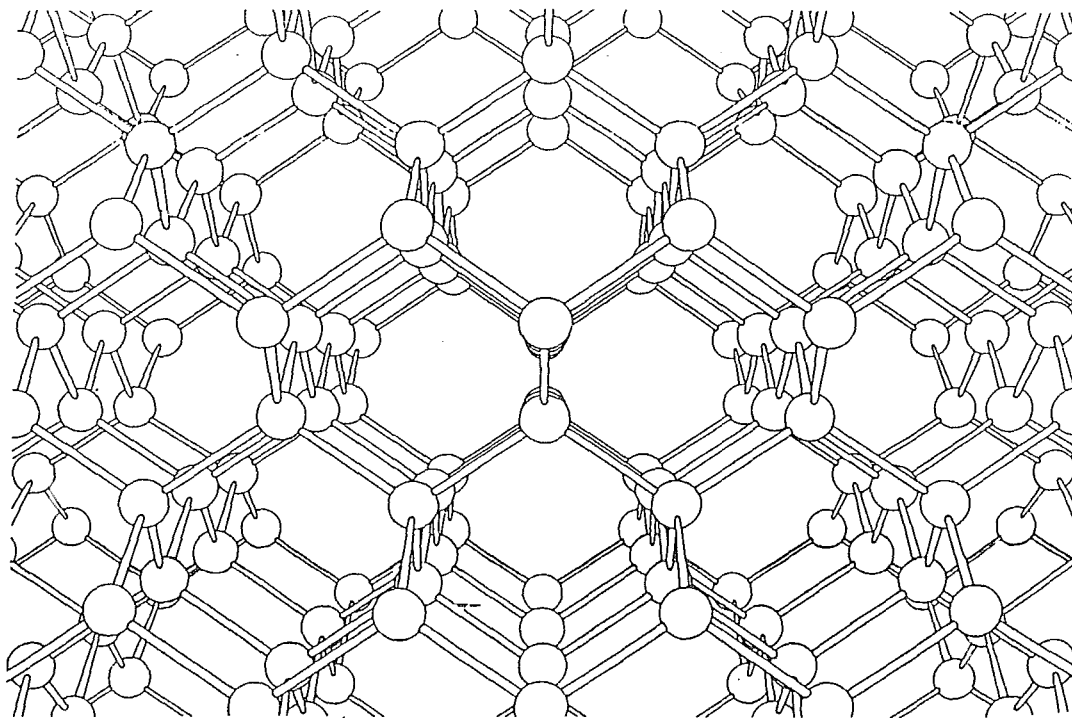


Figura 1-1 Vista en diagonal (110) del retículo de diamante

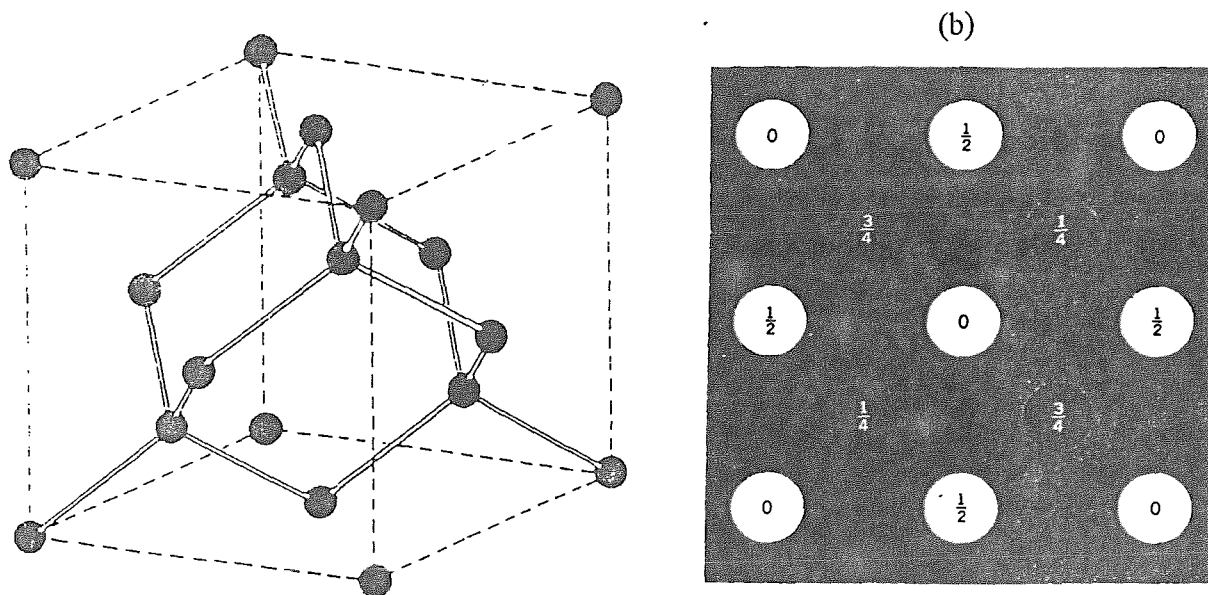


Figura 1-2 (a) Celda Unitaria de Diamante; (b) Proyección de las posiciones de los átomos en la celda.

1.4 Caracterización Estructural de las Superficies de Diamante.

Al formar una superficie de diamante, el efecto de la no continuidad del material en una dirección, deja a los carbonos superficiales con valencias libres, situación energéticamente desfavorable que se resuelve por un proceso de reconstrucción y/o de adsorción de átomos como el hidrógeno, sobre la superficie .

A partir de la década de los 80 comenzaron los primeros estudios acerca de la estructura de las superficies de diamante y a plantearse diferentes modelos que trataban de explicar el proceso de reconstrucción que experimentaban estas superficies al formarse.

Los primeros modelos de superficies de diamante (*111*) y (*100*) fueron establecidos por analogía con las correspondientes superficies de silicio. Entre los pioneros en la observación de la reconstrucción de las superficies de diamante natural se encuentran Lurie y Wilson,²⁴ quienes utilizando la técnica de Difracción de Electrones de baja Energía (*LEED*), efectuaron los primeros reportes. Ellos encontraron que elevando la temperatura por encima de 1300K se observaba una reconstrucción en la que la superficie pasaba de un patrón 1x1 a uno 2x1 tanto para las superficies (*111*) como para las (*100*). Esta reconstrucción ha sido también observada por Microscopía de barrido por efecto tunel²⁵ y diversas técnicas espectroscópicas²⁶.

La importancia del Hidrógeno en la estabilización de las superficies de diamante fue inicialmente señaladas por Pate,²⁷ y corroborada mas tarde por otros estudios experimentales;²⁸ por ejemplo, estudios de Espectroscopía de pérdida de energía electrónica de alta resolución (*HREELS*), los cuales indicaban que éstas superficies presentaban una gran tendencia a hidrógenarse²⁹.

El efecto de dosis de hidrógeno atómico sobre superficies limpias (*001*)-2x1, así como el proceso de desorción de hidrógeno, fue estudiado por Thomas *et al.*³⁰ Combinando medidas de (Desorción Térmica Programada) *TPD* y *LEED*, ellos encontraron que la superficie se monohidrogenaba con un patrón 2x1:H y no 1x1:2H, por lo que el hidrógeno no era capaz de romper el dímero C-C en la superficie C(*100*)2x1. Hoy ya se afirma que tales superficies son esencialmente monohidrogenadas.

Estas superficies también han sido objeto de numerosas investigaciones teóricas. La superficie reconstruida (*111*) fue en un inicio la que mas interés mostró y a la que se le dedicaron mas reportes.

Uno de los modelos mas aceptados es el de *cadena de enlaces π dimerizadas*. Este modelo fue establecido en 1981 para el *Si(111)2x1* y extendido en 1982 al *diamante(111)* por K.C. Pandey³¹ a partir de cálculos autoconsistentes y usando pseudopotenciales . Para la configuración mas estable, obtuvo que la superficie de C(*111*) reconstruida podía representarse mediante un modelo de cadenas conectadas por enlaces π . Similares resultados fueron encontrados por R. Dovesi³² realizando cálculos *MINDO* y D.J. Chadi³³ usando un metodo de *amarre fuerte*.

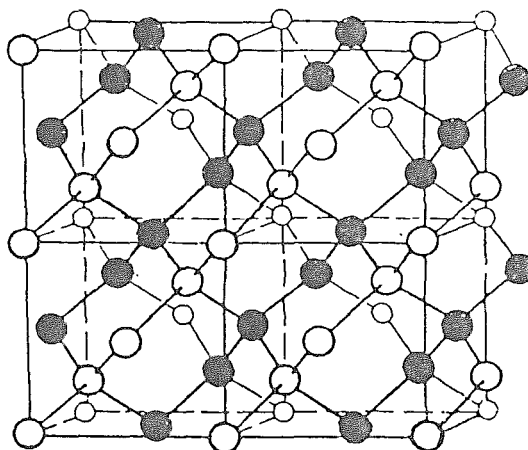


Figura 1-3 Cadenas en una loza de 4 celdas

No obstante, D. Vanderbilt y S.G. Loui³⁴ sugerían un modelo relajado de cadenas de enlaces π sin dimerización. Finalmente quedó como modelo más aceptado el de Pandey de cadenas π dimerizadas.³⁵

La figura 1-4 corresponde a un trabajo de Ulloa *et al.*³⁶ de simulación por dinámica molecular a primeros principios, basado en un esquema de funcionales de la densidad. En ella pueden apreciarse las diferencias entre la superficie ideal (bulto) y la relajada para las superficies (111), limpia e hidrogenada (a-d) y la relajada(100) limpia e hidrogenada (e-f).

Otro de los aspectos más discutidos posteriormente fue si en el modelo de superficie reconstruida las cadenas de carbono se encontraban formando un dímero simétrico o si estos por ciertas rotaciones internas, se plegaban formando un bucle, originando asimetría en las cadenas de dímeros.³⁷

Durante años hubo un intenso debate acerca de si las superficies formaban dímeros simétricos o asimétricos, existiendo diferentes puntos de vista. Bechstedt y Reichardt³⁸ en un cálculo *SCF* de amarre fuerte de la superficie (100) encontraron que el dímero asimétrico era el más estable. Sin embargo, en este contexto resultaron importantes los trabajos de Verwoed³⁹, quien usando un cúmulo de 9 átomos (C_9H_{12}) semejando 4 capas de la superficie $C(100)$ -2x1, en un cálculo semiempírico (*MINDO/3-MNDO*) y partiendo de las posiciones del bulto, optimizó la primera capa, para estudiar la reconstrucción de las superficies limpia e hidrogenada; Verwoed reportó 1.434Å y 1.673Å para el dímero simétrico en las superficies limpia e hidrogenada respectivamente, así como energías de relajación de $-3.09\text{eV}/C_{\text{superf}}$ y de quimisorción del hidrógeno de $-2.43\text{ eV}/H_{\text{ads}}$. El estudio de la superficie dihidrogenada dio una distancia de 2.539Å, con un patrón 1x1; ésta distancia es algo mayor que la correspondiente a la superficie no reconstruida (con parámetros del bulto) lo que puede explicarse por la necesaria repulsión existente entre las nubes electrónicas de los átomos de hidrógeno.

Zheng y Smith⁴⁰, usando el método *SLAB-MINDO* estudiaron la superficie (100) limpia e hidrogenada, a partir de una losa de 6 capas más una capa de hidrógenos pasivando una de las superficies; ellos encontraron un dímero simétrico y distancias de enlace para los átomos que forman el dímero de 1.38Å y para el enlace entre uno de los átomos del dímero y el átomo de la cadena que se encuentra en el plano inferior de 1.48Å. En la estructura dihidrogenada se reportó una distancia *C-H* de 1.13Å y en la monohidrogenada una distancia del dímero de 1.58Å y *C-H* semejante a la dihidrogenada. Asimismo, se reporta una energía de desorción de Hidrógeno (por átomo de carbono superficial) de -4.11 eV de la superficie dihidrogenada a la monohidrogenada. Se encontró que la quimisorción de hidrógeno sobre la superficie monohidrogenada así como la deshidrogenación son, procesos poco probables, lo que indica la gran estabilidad de la superficie monohidrogenada. Todos los reportes de Zheng y Smith fueron comparados con aquellos reportados para el *Si(100)* y con los experimentales, observándose una buena concordancia.

Por su parte, Mehandru y Anderson⁴¹, usando un esquema semiempírico (*ASED*), en su versión de bandas y de orbitales, y trabajando con una celda de 12 carbonos y 4 hidrógenos y un cúmulo de $C_{40}H_{40}$, encontraron igualmente, que la superficie limpia se reconstruía con un patrón 2x1 y que la quimisorción de Hidrógenos mantenía el patrón 2x1 en la superficie monohidrogenada con elongación de la distancia del dímero, pero no en la dihidrogenada donde se obtuvo un patrón 1x1; los cálculos de parámetros estructurales asociados con la adsorción fueron computados, reportándose una distancia de 1.58Å para una estructura de alto spin y 1.40Å para una estructura de bajo spin.

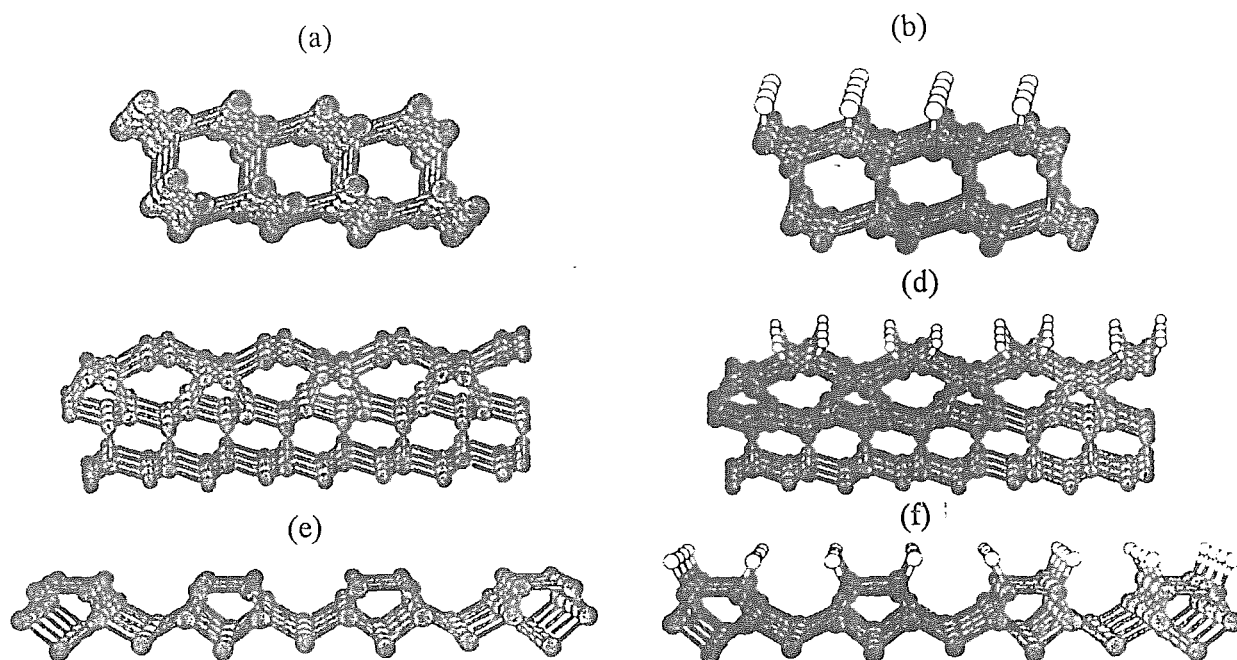


Figura 1-4 Vista lateral de (a)ideal(bulto) (b)ideal hidrogenada (c)cadena de Pandey reconstruída (d)cadena de Pandey reconstruída hidrogenada en (111) y (e)reconstruída (f)reconstruída e hidrogenada en (100) .

Asimismo, las energías de relajación fueron de 3.68 y 2.52 eV en los estados triplete y singlete respectivamente y las de quimisorción (por átomo de hidrógeno) de 6.63 y 4.39 eV.

López y Fink⁴² han investigado el proceso de interacción de hidrógeno con pequeños cúmulos de 3 y 5 átomos de carbonos, los cuales semejan la superficie (100) . Usando un esquema *ab initio*, encontraron que la entrada totalmente vertical sobre el carbono tope estaba mas favorecida que en puente; para la primera encontraron una distancia de equilibrio $C-H$ de 1.06Å y 140kcal mol⁻¹ de energía de adsorción (6.06 eV).

Nótese que las distancias reportadas para el dímero estan cerca de 1.36Å, distancia típica de un doble enlace, lo que permite ratificar el carácter π de éste dímero.

Un interesante trabajo que combina imágenes *STM* y cálculos teóricos de dinámica molecular en un esquema de Teoría de los Funcionales de la Densidad ha sido publicado por Frauenheim *et al.*⁴³ Ellos usaron una supercelda de 126 átomos de carbono y estudiaron la superficie (100) , reportando también la mayor probabilidad de existencia para el dímero simétrico con una distancia $C-C$ en el dímero de 1.41Å para la superficie limpia y de 1.50Å para la superficie monohidrogenada. Otros detalles de los parámetros estructurales son presentados en la tabla 1-2. Estos parámetros fueron los utilizados por nosotros en la construcción de las geometrías de partida para la obtención de las superficies relajadas y relajadas monohidrogenadas de las estructuras extendidas que veremos a mas adelante. La figura 1-5 muestra una vista superior del modelo obtenido por estos autores.

En conclusión, podemos decir que tanto las evidencias experimentales, como los resultados

teóricos, algunos de los cuales hemos citado, permiten afirmar que las superficies de *diamante* $C(100)$ tiende a reconstruirse, presentando una simetría 2×1 resultado de la formación de una estructura dímica con un enlace, al parecer de naturaleza π , entre los átomos de carbonos mas superficiales de dos cadenas consecutivas (en aquellas que se extienden por el plano mas superior).

Tabla 1-2. Parámetros de las superficies relajadas.

Superficie	long. enlace/Å	ang. enlace/deg
C(100)2x1	1-1 = 1.41	1-1-2 = 109
	1-2 = 1.50	2-1-2 = 113.7
C(100)2x1:H	1-H = 1.07	H-1-1 = 112
	1-1 = 1.58	H-1-2 = 113
	-	1-1-2 = 104

El diagrama I de la figura 1-6 muestra una vista lateral y superior, de una superficie ideal de diamante (no reconstruida); el diagrama II muestra la superficie reconstruida considerando la formación de un dímero simétrico y el diagrama III la formación de un dímero asimétrico. Nótese cómo la formación del dímero debe cambiar las posiciones de los átomos al menos de la primera y segunda capa, respecto a la que tenían en el modelo no relajado.

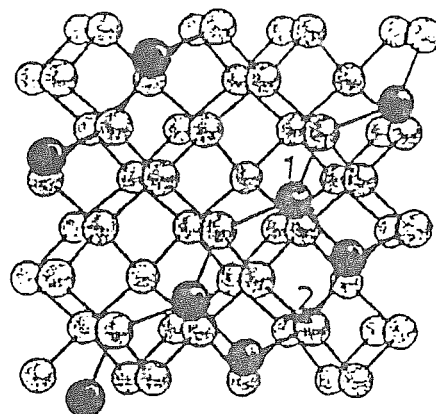


Figura 1-5 Vista de arriba de la superficie (100) reconstruida.

1.5 El papel del Hidrógeno en el proceso crecimiento de Diamante

La primera explicación, mas bien empírica sobre el papel del hidrógeno fue formulada por Deryajin y Fedoseev, al señalar que "...una concentración de sobresaturación de hidrógeno atómico existente en el proceso de crecimiento del diamante" era la causa de la disminución de la codeposición del grafito, ya que el hidrógeno atómico se comportaba como un "solvente" al "eliminar" el grafito. Posteriores observaciones⁴⁴ permitieron comprobar la validez de la hipótesis acerca del papel del hidrógeno en el proceso de crecimiento de diamante; si bien el hidrógeno no era exactamente un solvente, en cierta forma, se podía decir que convertía los carbonos grafiticos (trigonales y con hibridación sp^2) por carbonos tetraédricos (con hibridación sp^3).

La tesis mas aceptada en la actualidad, señala⁴⁵ que el papel del Hidrógeno atómico es el de retener la configuración sp^3 en los carbonos de la superficie, mediante procesos de adsorción-desorción y migración. La interfase gas-sólido formada de C superficiales e H quimisorbidos favorece la formación de capas de diamante (de carbonos sp^3) que dominarán sobre el crecimiento de capas grafiticas (de carbonos sp^2)⁴⁶.

Al parecer, el enlace $C(sp^3)-H$ es mas estable que el $C(sp^2)$ libre de hidrógeno que está formando el dímero, y por otra parte el hidrógeno atómico presente en la fase gaseosa, debe favorecer la ruptura del enlace $C-H$; de ésta manera, los procesos de adsorción-desorción se ven favorecidos.

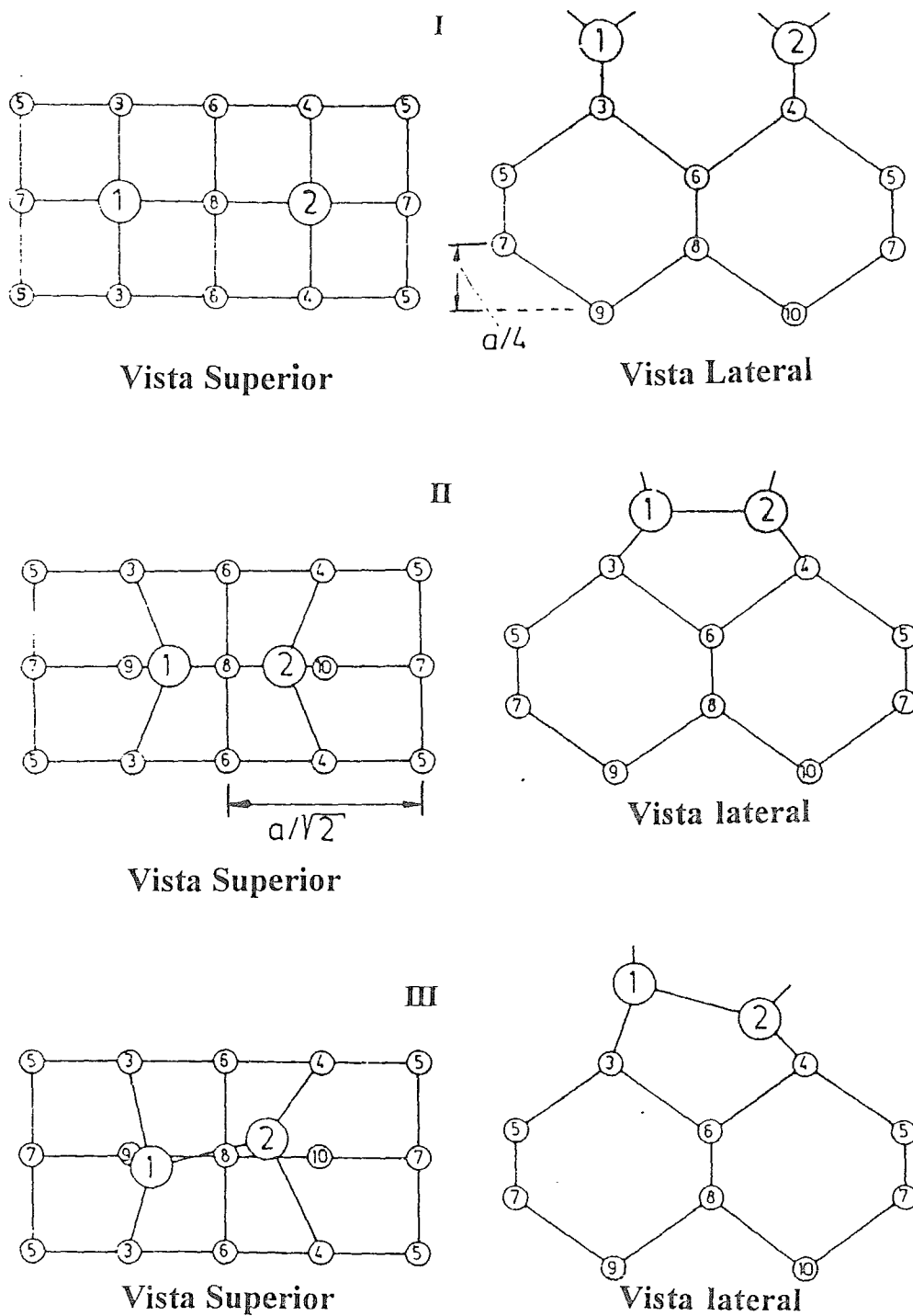


Figura 1-6 Esquema ilustrativo del cambio que produce en la superficie ideal (I) el proceso de reconstrucción originando un dímero simétrico(II) y asimétrico(III)

Esta hipótesis del papel estabilizador del hidrógeno fue formulada por primera vez por J.J. Lander y J. Morrison⁴⁷ en 1966.

En resumen, el crecimiento de diamante compite cinéticamente con el de grafito, y la presencia del hidrógeno, es determinante para que el primer proceso domine.

Acercas de las hipótesis que sobre el mecanismo de reacción, han sido formuladas, hablaremos en el capítulo 5. A continuación haremos una breve revisión de la Teoría de los Funcionales de la Densidad y de los programas utilizados en el presente trabajo.

CAPITULO 2

LA TEORIA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Uno de los retos de la Ciencia durante años, ha sido la descripción de los sistemas de muchas partículas. Las soluciones analíticas de la ecuación de Schrödinger solo han sido posible para unos cuantos sistemas muy simples y las soluciones exactas numéricamente, solo han sido obtenidas para un pequeño número de átomos y moléculas. Sin embargo, sistemas como las reacciones químicas sobre superficies y los sólidos, que son de gran actualidad pueden ser estudiados con la Teoría de los Funcionales de la Densidad que trataremos en el presente capítulo.

2.1 Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan

El punto de partida de la mayoría de las investigaciones en mecánica cuántica es la ecuación no relativista de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \varepsilon\Psi \quad (1)$$

donde ε es la Energía Total del sistema y \mathcal{H} el operador de Hamilton, que como es conocido, contiene términos correspondientes a diferentes contribuciones de la energía; éste puede ser formulado, para un sistema molecular y teniendo en cuenta la aproximación de Börn-Oppenheimer como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^m \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

donde n es el número de electrones y N el número de núcleos. El primer término representa la Energía Cinética, el segundo la energía de atracción electrostática entre los electrones y los núcleos y el tercero la energía de repulsión electrón-electrón.

La solución de la ecuación de Schrödinger está representada por los valores propios (ε_i) y la funciones propias (Ψ_i) y ésta última da toda la información del sistema; de ella en principio, podemos derivar cualquier propiedad.

En una primera aproximación, la ecuación puede ser resuelta variacionalmente por una vía iterativa según:

$$\varepsilon \simeq \langle \Psi^P | \mathcal{H} | \Psi^P \rangle \quad (3)$$

donde Ψ^P es una función de prueba normalizada y sin restricciones. Una vía simple de escribir ésta función y que se garantice además, que la misma sea antisimétrica al intercambio de las coordenadas espaciales y los espines electrónicos es a partir de un determinante como sugirió Slater; en este determinante de Slater, cada elemento es un orbital molecular que puede ser expandido como una combinación lineal de una serie finita de orbitales atómicos $\{\chi_i\}$ que constituyen la base:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (4)$$

Entre los primeros métodos de primeros principios se encuentra el de Hartree-Fock⁴⁸, donde los electrones son tratados independientemente, y por tanto no considera la correlación electrónica. Por otra parte, el término de repulsión electrón-electrón se realiza sumando las interacciones entre el electrón i y los $n-1$ electrones considerados como una distribución de carga. De ésta forma se puede formular el operador de Hartree-Fock como:

$$\mathcal{F} = \hat{h}(i) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}(i,j) - \hat{K}(i,j)] \quad (5)$$

donde h es el operador monoeléctrico, J el operador de Coulomb y K el operador de intercambio. La aplicación del operador \mathcal{F} sobre la función de onda, genera las ecuaciones de Hartree Fock:

$$\mathcal{F}\Psi_i = \varepsilon\Psi_i \quad (6)$$

las cuales pueden ser resueltas de forma autoconsistente.

Como en el esquema de Hartree-Fock los electrones son tratados independientemente, la diferencia entre el valor exacto de la energía (ε_0) y éste valor (ε_{HF}) es la energía de correlación electrónica; su valor representa alrededor del 1% de la energía total, y en los casos en que hay ruptura y formación de enlaces, alcanza cierta importancia. Existen diferentes técnicas para evaluar ésta contribución energética; un ejemplo de éstas son las técnicas de interacción de configuración de multiconfiguración y las perturbativas.

Las consideraciones anteriores constituyen la base de los métodos *ab initio*, los cuales han constituido una herramienta importante para el cálculo de sistemas moleculares. Estos son métodos muy precisos, pero las correcciones introducidas para calcular el término de correlación electrónica elevan el costo computacional. Por ejemplo el método *HF* escala a N^4 , el *MP2* a N^5 y el *QCISD(T)* escala a N^7 , donde N puede ser el número de funciones base o de electrones.⁴⁹

Una alternativa a estos métodos lo constituye la Teoría de los Funcionales de la Densidad (*TFD*), donde la función de onda para el sistema de N -electrones se calcula a través de la densidad electrónica ρ .

2.2 El Funcional de Thomas Fermi (TF)

Con el objetivo de buscar un modelo que describiera de forma aproximada la distribución de electrones en el átomo, L.H. Thomas (1927) y E. Fermi (1928) plantean de forma independiente el modelo del *gas de electrones homogéneo*, en el cual los electrones se distribuyen en un espacio de fase de 6 dimensiones (x, p) , moviéndose bajo un potencial efectivo. Este espacio puede ser dividido en celdas de volumen h^3 ; asociando entonces, a cada celda de volumen h^3 del espacio de fase un estado cuántico, cada celda podrá acomodar a dos electrones, siempre que se cumpla el Principio de Antisimetría de Pauli.

Para éste modelo se obtuvo un funcional para la Energía Cinética basado en la densidad electrónica y pudo así formularse, el funcional de la energía mas simple: aquel donde la energía cinética se aproxima a la de un gas de electrones libres homogéneo, y la de intercambio y correlación se desprecia, incluyéndose únicamente la interacción coulombica entre los electrones y la interacción de éstos con el núcleo. Con este modelo, todas las propiedades del sistema, pudieron expresarse en términos de la densidad electrónica.

La ecuación para el funcional de la Energía en el modelo de *TF* se formula como:

$$E[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (7)$$

Este modelo satisface, el teorema del Virial; sin embargo, tiene aproximaciones muy fuertes en el sentido de (i) no tomar en cuenta la inhomogeneidad de los sistemas atómicos y moleculares; (ii) despreciar los efectos de intercambio y correlación los cuales como ya se señaló pueden llegar a ser importantes. Como resultado de estas aproximaciones, el modelo no reproduce la estructura en capas que caracteriza a los átomos, lo cual limita el análisis de la variación de ciertas propiedades periódicas en función del número atómico. Por tal razón, el modelo de *TF* debe ser modificado para llegar a un mejor funcional de la densidad.

A partir de 1935 fueron hechas diferentes correcciones al modelo de *TF* que tuvieran en cuenta la inhomogeneidad de los sistemas atómicos y moleculares.

La primera modificación importante fue propuesta por Wezsacker en 1935 para la energía cinética. En 1969 Herman, Van Dyke y Ortenburger (*HVO*)⁵⁰ propusieron una corrección al potencial de Slater que tenía en cuenta la inhomogeneidad del sistema, donde se hacía uso de gradientes de densidad. Como veremos a continuación, ésta técnica de los gradientes de densidad, resultó una vía importante para ir generando potenciales cada vez mas cercanos a los potenciales de intercambio y correlación reales.

Como se señaló, uno de los términos que primeramente se trataron de corregir fue el de la energía cinética; a continuación aparece la formulación, considerando la variación de la densidad de un punto a otro:

$$T[\rho] = T_s + \frac{1}{2} \iint dr dr' K(|r-r'|) \Delta\rho(r) \Delta\rho(r') \quad (8)$$

donde $T_u = C_k \int dr \rho_o^{5.3}$. La selección del gradiente mas bajo ha probado ser eficaz comparada con resultados de *HF* como han calculado Wang *et al.*⁵¹ y Lieb⁵².

La segunda corrección importante al modelo de *TF* fue la inclusión del término de intercambio. El funcional de intercambio mas simple fue definido primeramente por Bloch⁵³, extendido después por Dirac⁵⁴ para el modelo de Thomas Fermi y utilizado posteriormente por Slater⁵⁵ para reproducir la energía de intercambio de *HF* en éste modelo:

$$\begin{aligned} \epsilon_x(\rho) &= C_x \rho(r)^{1/6} \\ C_x &= 3/4(3/\pi)^{1/6} \end{aligned} \quad (9)$$

Slater propuso que tal término de intercambio tuviera la forma:

$$E_x^{LD} = \int dr \rho(r) \epsilon_x[\rho(r)] \quad (10)$$

donde $\epsilon_x[\rho(r)]$ es la energía de intercambio por electrón para un gas de electrones homogéneo con densidad ρ . Los efectos de correlación pueden ser entonces, introducidos por la misma vía:

$$E_c^{LD} = \int dr \rho(r) \epsilon_c[\rho(r)] \quad (11)$$

Introduciendo un factor multiplicativo α , donde $\alpha = 1$ daba el valor correspondiente de *HF*, pudo arribarse a un funcional para la energía de intercambio que trataba de corregir los efectos de la homogeneidad del modelo; el mismo recibió el nombre de funcional local de Dirac-Slater o Funcional $X\alpha$:

$$\epsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = -3\alpha(3/4\pi \rho)^{1/6} \quad (12)$$

2.3 Fundamentos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad

El esquema de los Funcionales de la Densidad tiene sus raíces precisamente, en la Teoría de Thomas Fermi⁵⁶; el elemento conceptual mas importante en esta teoría, es la formulación de la energía como un funcional de la densidad electrónica a un potencial externo dado:

$$E = E_v[\rho(r)] \quad (13)$$

Esta teoría ha sido modificada por diferentes autores, quienes la han generalizado adicionándole términos dependientes de la densidad, obtenidos a través de expansiones del gradiente de la energía.

Los dos teoremas fundamentales de la *TFD*, son una generalización de la Teoría de Thomas Fermi y fueron planteados en 1964 por Hohenberg y Kohn⁵⁷. En el mismo se establece, que (i) *la energía exacta en el estado base es un funcional de la densidad* y (ii) *ésta puede ser alcanzada*

variacionalmente.

Un importante resultado de esos teoremas nos dice que *la densidad electrónica en el estado base, determina las funciones de onda en ese estado base, que a su vez determina las propiedades de ese estado*. Por tanto, las propiedades así calculables serán un funcional de la densidad electrónica.

Estos teoremas establecen que el funcional existe, pero no indican cómo construirlo; y precisamente, la tarea de muchas personas durante años, ha sido la obtención de un funcional que describa las propiedades del estado base de un sistema de muchas partículas.

Como una continuación del trabajo de Hohenberg y Kohn, fue desarrollada un año después, por Kohn y Sham⁵⁸ la aplicación práctica de su teorema a sistemas reales, en la cual se introdujo otra separación para el funcional de la Energía. Reformulamos el Hamiltoniano de la ecuación [2]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (14)$$

donde T y V_{ee} corresponden a los términos 1° y 3° de la ecuación [2] y V_{ext} es el segundo término, el cual puede ser presentado en función de R_A , donde $r_{iA} = |R_A - r_i|$.

La energía cinética puede separarse en una parte correspondiente al sistema no interactuante, T_s y otra parte que quedaría dentro del potencial de intercambio y correlación.

Como extraemos de V_{ee} la contribución debida a la repulsión coulombica entre las densidades electrónicas (V_{cb}), lo que resta será la contribución de intercambio y correlación (V_{XC}); entonces:

$$\hat{V}_{ee} = \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{cb} \quad (15)$$

Definimos entonces, el potencial de Kohn y Sham V_{KS} como:

$$\hat{V}_{KS} = \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{cb} + \hat{V}_{XC} \quad (16)$$

por lo que tendremos finalmente:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_s + \hat{V}_{KS} \quad (17)$$

y la energía exacta será:

$$E[\rho(r)] = \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + T_s + V_{cb} + E_{XC} \quad (18)$$

T_s que es la energía cinética del sistema no interactuante, puede obtenerse de forma exacta; V_{cb} se calcula de:

$$V_{cb}(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (19)$$

De tal forma que solo el funcional de intercambio y correlación es desconocido, pues todos los demás funcionales pueden ser calculados a partir de la función de onda para el sistema no interactuante.

Una vez que se conozca V_{XC} la energía total podrá ser minimizada variacionalmente respecto a los orbitales, obteniéndose las Ecuaciones de Kohn y Sham, que podrán resolverse de forma autoconsistente, generando los orbitales de Kohn y Sham:

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + v_{cb} + v_{XC}] \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (20)$$

donde v_{ext} , v_{cb} y v_{XC} son los correspondientes potenciales. v_{XC} se formula como:

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (21)$$

La unica diferencia respecto al método de HF es que en lugar del potencial de intercambio tendremos el potencial V_{XC} . De esta forma, la TFD es potencialmente capaz de producir la energía exacta, lo que no es el caso de la teoría de HF .

Como en el caso HF los Orbitales Moleculares de Kohn y Sham ($OM-KS$) pueden expandirse usando la aproximación $LCAO$, puesto que el potencial V_{KS} es un potencial monoeléctrico.

2.4 El Potencial de Intercambio y Correlación (v_{XC})

Desafortunadamente, una forma exacta para el funcional de intercambio y correlación no se ha podido obtener, pero alternativamente se han encontrado formas aproximadas del mismo.

Como el potencial de correlación es muy pequeño frente al potencial de intercambio, se hace la siguiente partición para facilitar el cálculo de éste último:

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (22)$$

La ecuación [21] puede ser resuelta numéricamente usando ondas planas, y analíticamente para ciertos casos límites.

Si podemos encontrar E_{XC} , por diferencia podrá encontrarse E_C . Para los potenciales de correlación, la vía mas simple es la no consideración del mismo (funcional conocido como *nulo*).

Un esquema mas adecuado es la Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation: LDA). Cuando en estas aproximaciones se toma en cuenta la densidad de espín ρ_α y ρ_β , la aproximación pasa a ser de Densidad de Espín Local (Local Spin Density Approximation: $LSDA$). Recordando el término de Slater, definimos el potencial de intercambio y correlación según $LSDA$ como:

$$E_{XC}^{LDA} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \rho_{\sigma}(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA}[\rho_{\sigma}(\mathbf{r})] \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (23)$$

donde ϵ_{XC} es la distribución de energía de intercambio y correlación por unidad de volumen, la cual depende de la densidad, *solo en el punto donde es evaluada*.

Si consideramos un funcional arbitrario $Q[\rho]$, éste es un *funcional de densidad local* si la derivada respecto a la densidad $\partial Q/\partial \rho$ en un punto es solo función de la densidad ρ en ese punto y no de su derivada o integral $(\nabla \rho)^{59}$.

Para este funcional, el término de intercambio es conocido y el de correlación, ha sido determinado por simulaciones, usando el método numérico de Monte Carlo⁶⁰ y posteriormente ajustado a formas analíticas. $LSDA$ es una aproximación de primeros principios, en el sentido de que no hay parámetros ajustados empíricamente para dar mejores soluciones; ésta aproximación ha demostrado que reproduce bastante bien las geometrías del estado base, las vibraciones y frecuencias

fonónicas y los momentos⁶¹; es exacta para el modelo del gas homogéneo y una buena aproximación para sistemas en los que la densidad no varíe apreciablemente de un punto a otro. Las aproximaciones de densidad de spin local para el potencial de intercambio y correlación mas comunes son la de von Barth-Hedin⁶² y Vosko, Wilk y Nusair (*VWN*)⁶³.

Sin embargo, para el estudio de la energética de las reacciones químicas, incluyendo el cálculo de energías de disociación molecular los cálculos locales no predicen buenos resultados. Una vía de mejorar la aproximación *LSDA* ha sido la introducción de ciertas correcciones, en las que se hace depender a la energía de intercambio y correlación por partícula, no solo de la densidad en el punto r sino también del gradiente de densidad de espín. De ésta forma se toma en consideración el hecho de que las densidades electrónicas de los sistemas químicos no son en realidad homogéneas. Estas correcciones se conocen como *aproximaciones de gradiente*. La idea es adicionar una término de corrección al funcional local: $Q[\rho] = \int q(\rho) d\tau + \text{correcciones}$, y expandir $q(\rho)$ en una parte local y una parte de gradiente que dependa sucesivamente de $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$, etc....,

$$q[\rho] = q_0(\rho) + q_1(\rho) + q_{2a}(\rho)\nabla\rho^2 + q_{2b}(\rho)\nabla\rho \cdot \nabla\rho + \dots \quad (24)$$

La tarea entonces es, evaluar los coeficientes que se generan. Los primeros trabajos de corrección de la aproximación *LSD* fueron debidos a Harris-Jones (1974), Gunnarsson-Lundqvist (1976) y Langreth-Perdew (1977) basados en un esquema donde se considera a la energía de intercambio y correlación como una interacción coulombica entre la densidad $\rho(r)$ y una carga media ρ_{xc} pesada sobre un parámetro λ . Este parámetro, aparece en el funcional $F_\lambda[\rho(r)] = T + \lambda V_{ee}$ que conecta el sistema no interactuante ($\lambda=0$) y el sistema interactuante ($\lambda=1$).

La principal fuente de error en la *LDA* es la energía de intercambio y los procedimientos convencionales de expansión del gradiente no han dado una aproximación satisfactoria⁶⁴; así, en 1985 Perdew⁶⁵ propuso un modelo que solo dio un 1% de error en la energía de intercambio. Este modelo simplificado posteriormente por Perdew y Yue⁶⁶ originó la Aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation: GGA*). En ella, se toma en consideración la distorsión en el agujero de intercambio, aspecto característico de un sistema inhomogéneo; de ésta forma la densidad no solo dependerá de r sino también de la posición del hueco de intercambio en la posición $r+R$.

$$E_x^{GGA}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int dr \rho^{4/3} F(s) \quad (25)$$

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)}$$

$$F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}$$

Otras formas para $F(s)$ han sido sugeridas por Becke⁶⁷.

En el caso de la aproximación de gradiente corregido, las mas usadas son la de Perdew-Wang (*PW86*)⁶⁸ y Becke (*B88*)⁶⁹ para para el potencial de intercambio, y Perdew (*P86*) y Lee-Yang y Parr (*IYP*)⁷⁰ para el de correlación.

La combinación de estos diferentes potenciales da diferentes tipos de funcionales de

intercambio y correlación. Son muy comunes las combinaciones *S-VWN*, *S-LYP*, *B-VWN*, *B-PD86* y *B-LYP*. El primero es la combinación del potencial de intercambio de Dirac-Slater y el de correlación de Vosko, Wilk y Nusair (*S-VWN*) y es un funcional local. Los funcionales *B-PD86* y *B-LYP* son de gradiente corregido y tienen una gran aplicación.

2.5 Importancia de la Función Densidad Electrónica

El estado puro i de un sistema estacionario de n -electrones se describe por las soluciones $|\psi_i\rangle$ de la ecuación de Schrödinger, donde ψ_i es la función de onda, dependiente de las coordenadas del espacio y/o el espín. Esta es una función dependiente de las $3n$ variables espaciales y las n variables de espín y es una función de probabilidad.

Definimos entonces la densidad electrónica (ρ), como el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado, la cual se formula como la función distribución de probabilidad:

$$\rho(r) = N \int dr_2 dr_3 \dots dr_N |\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)|^2 \quad (26)$$

Esta es una función no negativa e integrable de forma exacta según:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (27)$$

Históricamente, la densidad electrónica ha sido una magnitud de gran interés. Para un átomo en su estado base, la densidad decrece monótonicamente conforme nos alejamos del núcleo y en las moléculas y los sólidos, las densidades de los átomos que conforman el sistema, se traslapan, dándonos las zonas enlazantes del mismo.

Es así como el mapeo de densidades electrónicas ha permitido analizar la distribución de la carga electrónica entre los átomos que forman una molécula y explicar aspectos como la reactividad y la topología de los orbitales.

Lo anterior, se justifica desde el punto de vista matemático, pues la *densidad electrónica* cumple la propiedad de que a través de ella puede efectuarse una partición del espacio en fragmentos y por tanto con ella pueden ser descritos los átomos, vistos según la definición de Bader⁷¹ como subespacios cuánticos, y ciertas propiedades dependientes de éstos.

Por tanto, la densidad electrónica ρ , resulta una magnitud física idónea para el estudio de la naturaleza del enlace químico, y ya que ésta es invariante bajo transformaciones unitarias de los conjuntos orbitales, puede considerarse válido que se pensara en ella, como el bloque básico de las teorías sobre la estructura química, o de un esquema mecanicocuántico como la *TFD*.

Toda vez que, en virtud del Principio de Antisimetría de Pauli, es posible representar la función de onda que describe a un sistema de electrones por un determinante de Slater o una combinación lineal de estos, es posible considerar la representación matricial de la densidad electrónica.

Si consideramos la definición de matriz de densidad de orden n como:

$$\Gamma_i = n! \rho(r^i | r) = n! |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (28)$$

entonces los elementos diagonales de esa matriz corresponden a la función distribución de probabilidad. La utilidad de estas matrices es que nos permiten obtener los valores esperados de operadores que dependen de las coordenadas de todas las partículas a la vez. Los operadores densidad de orden n , pueden ser reducidos por integraciones sucesivas a formas explícitas de operadores de orden 2 y de orden 1, fácilmente diagonalizables y a través de los cuales es posible la representación de la energía total del sistema. Por esta razón, estos operadores son útiles en *TFD*.

De ésta forma, para obtener la energía del sistema no nos hace falta conocer la función de onda $\psi(1, 2, \dots, N)$, la cual depende de las coordenadas de la partícula, sino únicamente la función Γ^2 , la cual, para cualquier N , depende únicamente de las coordenadas. El conocimiento de Γ^2 implica el conocimiento de Γ^1 .

El problema tiene sus complicaciones pues debe garantizarse que Γ^2 provenga del correspondiente Γ^n del sistema de partículas que se estudia. Este requisito se conoce como la condición de la *n-representatividad* y físicamente significa que debe existir una correspondencia $E \Rightarrow \Psi$ y $E \Leftrightarrow \rho$ lo cual es una premisa en el formalismo de Hohenberg y Kohn.

2.6 La *TFD* en moléculas y sólidos

Por analogía con anteriores formalismos en el cálculo de estructura electrónica⁷², pueden o no separarse las densidades atómicas del "core" de aquellas correspondientes a los *electrones de valencia*, resultando que la energía total podrá separarse igualmente en dos contribuciones (E_c y E_v). No obstante, en el presente trabajo se ha trabajado con todos los electrones.

Las moléculas diatómicas del período 2 han sido tomadas como prototipo para estudios comparativos de los métodos de funcionales de la densidad con *HF*, encontrándose que, si bien la aproximación *HF* subestima las energías de enlace, la aproximación *LSD* las sobreestima, como puede verse en la tabla 2-1. Como puede verse en la propia tabla, el uso de los potenciales de *GGA* mejora los resultados en el sentido de acercarse mas a los valores experimentales.

Johnson y Gill han comparado cálculos moleculares realizados con *HF* y *TFD* usando diversos funcionales de intercambio y correlación⁷³; estos se presentan en términos de error medio. Nótese que no existen diferencias apreciables en los parámetros geométricos, pero si las hay en las energías de atomización.

En general, las longitudes de enlace calculadas con los diferentes funcionales, dan distancias mas largas que lo esperado, siendo la desviación media en *S-VWN* y *S-LYP* muy parecidas e igual a 0.012Å. En general los potenciales *B-VWN* y *B-LYP* han dado el mejor balance entre parámetros moleculares y energía.

Andzelm y Wimmer⁷⁴ han publicado un extenso estudio de geometrías de equilibrio usando el funcional *S-WVN* y funciones bases tipo gaussianas.

Tabla 2-1 Energías de Enlace (eV) para estados base experimentales.

Molécula	Expt ^(a)	LSD ^(b)	HF ^(c)	GGA ^(d)
Li ₂	1.07	1.01	0.17	-
Be ₂	0.10	0.50	-	-
B ₂	3.09	3.93	0.89	3.2
C ₂	6.32	7.19	0.79	6.2
N ₂	9.91	11.34	5.20	-
O ₂	5.22	7.54	1.28	5.9
F ₂	1.66	3.32	-1.37	2.2

(a) K.P. Huber, G. Herzberg, *Mol. Struct. and Mol. Spectra. IV Constant of Diat. Mol.*, VNR, N.Y. (1979)

(b) G.S. Painter, F.W. Averill, *Phys. Rev.* B26, 1781 (1982).

(c) P. E. Cade, A.C. Wahl, *At. Data Nucl. Data Tables*, 13, 339 (1974).

(d) J.P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev.* B33, 8800 (1986); J.P. Perdew, *Phys. Rev.* B33, 8822 (1986).

Ellos, al igual que B.G. Johnson y Salahub *et al.* han encontrado que los simples enlaces C-C son algo mas cortos que lo esperado, los enlaces C=C son correctos y los C≡C son mas largos.

Con el funcional *B-LYP* todos los enlaces son mas largos de lo esperado (0.01Å - 0.02Å), aunque ésta sobreestimación puede ser reducida empleando una base mas larga⁷⁵.

El estudio de las barreras de activación, particularmente importante para los químicos teóricos, resulta uno de los cálculos mas costosos a un nivel elevado de cálculo ab initio. Por ello en este tipo de cálculos, quizás la *TFD* podría brindar una alternativa interesante; existen una buena cantidad de trabajos de estudio de energética de reacciones usando la *TFD*, pero en general se ha observado, que las barreras de activación son en ocasiones subestimadas

Un estudio mas sistemático fue hecho por Johnson, Gill y Pople⁷⁶ para una reacción muy sencilla. Ellos encontraron que los métodos de *TFD* subestimaban las barreras de activación por una amplia diferencia respecto al valor experimental; por su parte, los métodos *HF* y *MP2* las sobreestimaban; los mejores resultados fueron observados en los métodos *B-null*, *PW-null*. Es evidente que en los malos resultados obtenidos usando la *TFD* subyace un problema derivado del funcional usado.

El problema ha podido resolverse introduciendo un procedimiento llamado corrección de autointeracción (self-interaction corrected: *SIC*).

Una implementación muy efectiva de la *TFD* lo constituyen los programas de Orbitales Moleculares *DGauss* y *DeMon* con los cuales se han hecho los cálculos de los cúmulos modelados en el presente trabajo. Las principales características de estos programas son expuestas a continuación.

2.7 deMon⁷⁷ y DGauss⁷⁸

Ambos esquemas son muy similares en cuanto a que hacen uso de funciones base tipo Gaussianas⁷⁹ en un esquema de potencial de core⁸⁰ y Densidad de Spin local (*LCGTO-MCP-LSD*)⁸¹.

El primero fue desarrollado por St-Amant y Salahub en 1990 y el segundo fue implementado por Andzelm y Wimmer un año después, en estrecha interacción con los primeros.

De esta forma la serie de orbitales base son expandidos como combinación lineal de funciones tipo gaussianas. Asimismo, la energía, la densidad electrónica y los potenciales de intercambio y correlación son también ajustados con una serie de funciones auxiliares también de tipo gaussianas, cuyos coeficientes fueron obtenidos por un ajuste de mínimos cuadrados.

Con ellos, pueden efectuarse cálculos *SCF* de Energía total como una función de la geometría molecular, o de gradientes de energía, para efectuar optimizaciones de geometrías en puntos estacionarios (mínimos y puntos silla) dentro de una hipersuperficie de Energía Potencial. Con ello, es posible encontrar estructuras moleculares estables o Estados de Transición. Una vez que se dispone de las geometrías (fijas u optimizadas), pueden evaluarse ciertas propiedades moleculares como poblaciones de Mulliken, frecuencias de vibración, energías de los orbitales moleculares, densidades de espín y potenciales electrostáticos. Es posible además, a partir de los cálculos de energía total, efectuar análisis energéticos.

Las geometrías de equilibrio son predichas con un error de 0.02Å para las distancias de enlace y de 1 a 2 grados para los ángulos de enlace y diédricos; las frecuencias de vibración son estimadas con un error entre el 3% y el 5%.

Particularmente en el *deMon*, se hace uso de una técnica en la que se optimizan simultáneamente las coordenadas electrónicas y nucleares⁸²; la misma se emplea de forma combinada con las técnicas tradicionales de optimización. Este algoritmo híbrido resultó ser mas efectivo que los algoritmos tradicionales, en moléculas orgánicas, organometálicas y cúmulos de metales de transición que fueron calculadas por los autores.

Alternativamente, éstos cálculos hacen uso de la aproximación local y las de gradiente generalizado (*GGA*), pudiéndose utilizar los potenciales de *VWN*, Becke y Perdew-Wang.

El *deMon* tiene instrumentado unos potenciales híbridos, donde a los potenciales de Becke y Perdew se le añade un funcional de corrección dependiente de la densidad de energía cinética (*BLAP1*, *BLAP2*, *PLAP1*, *PLAP2*). El *Dgauss*, por su parte, tiene implementado el potencial de Becke-Lee-Yang-Parr (*BLYP*).

En un trabajo de actualización de la parametrización de los cuatro potenciales híbridos (*BLAP*), Salahub, Proynov, Ruiz y Vela⁸³ realizaron un estudio comparativo de Energías de enlace en moléculas diatómicas y poliatómicas, así como energías de reacción. En éstas últimas, fueron comparados los potenciales *BLAP* calculados con el *deMon*, con potenciales *B-LYP* y *B-P* calculados con el *DGauss*. En el caso de 27 reacciones químicas consideradas, el error medio absoluto de sus energías relativas fue de 4.55 kcal mol⁻¹ para el potencial de *B-LYP* y de 5.57 kcal mol⁻¹ para el potencial de *B-P*; en los potenciales híbridos, el mejor fue el *BLAP1* con un error medio absoluto de 4.85 kcal mol⁻¹ pues los demás tuvieron errores mayores. Para dos reacciones que involucraban únicamente ruptura y formación de enlaces *C-H*, y *C-C* dobles y simples y los errores medios absolutos para los potenciales *B-LYP*, *B-P* y *BLAP1* fueron de 1.25 kcal mol⁻¹, 2.5 kcal mol⁻¹ y 2.3 kcal mol⁻¹ respectivamente.

Las cifras anteriores nos indican que el potencial *B-LYP*, al parecer es el que da el menor error, independientemente de la naturaleza de la reacción; sin embargo, en reacciones como las dos seleccionadas el error es mucho menor y la diferencia entre los potenciales *B-P* y *BLAP1* son solo de 0.2 kcal mol⁻¹. Lo anterior permite concluir que los potenciales *B-LYP* y *B-P* resultan recomendables para éste tipo de sistemas.

Aunque ciertas bases optimizadas de *HF*, como la *6-31G*** han podido ser empleadas en el esquema de *FD*, las predicciones más exactas de energías de enlace y energías de reacción han requerido de una serie de bases de Gaussianas optimizadas dentro del esquema de *FD*; las mismas han podido ser mejoradas por Andzelm *et al.*⁸⁴ mediante un procedimiento de optimización, basado en el algoritmo de Tatewaki y Huzinaga.⁸⁵

Estas bases pueden ser construídas de gaussianas tipo-*s* y tipo-*p*, como la (*621/41*) formada por 9 Gaussianas tipo-*s* y 5 tipo-*p*, las cuales son posteriormente contraídas a 3 tipo-*s* y 2 tipo-*p*; éstas bases pueden incluir funciones *d* de polarización al igual que la base *6-31G**; este es el caso de la base *DZVP* (*621/41/1**), la cual puede ser mejorada añadiendo más gaussianas primitivas de tipo *s* y *p* y polarización sobre los átomos de hidrógeno, obteniéndose entonces la *DZVP2* (*721/51/1** para el carbono y *41/1** para el hidrógeno).

2.8 El Método LMTO (Linear Muffin-Tin Orbitals)

Este método es aplicable a sólidos y superficies y fue desarrollado por Springborg y Andersen⁸⁶. En el mismo se utiliza una serie de bases atómicas formada por orbitales denominados *Muffin-Tin*.

Este concepto se relaciona con el fundamento básico de la técnica, en la cual, el sólido es dividido en celdas de Wigner-Seitz (WS), las cuales son aproximadas a esferas centradas en los átomos y cuyo radio es el promedio de las celdas de WS consideradas (r_{mt}). En el interior de estas celdas se considera que el potencial tiene simetría esférica, mientras que fuera de ellas éste es considerado constante y cercano al de un electrón libre. Las soluciones dentro de las esferas son soluciones numéricas de funciones de Hankel aumentadas y las soluciones fuera de las esferas son soluciones analíticas de las funciones de Hankel.

La simetría esférica del potencial dentro de la celda posibilita considerar los armónicos esféricos en la parte angular del conjunto de funciones propias solución de la ecuación de Schrödinger.

Si el cristal presenta alto empaquetamiento, se cumple que el potencial es pequeño en la región entre los átomos y puede considerarse nulo; pero si el empaquetamiento del cristal es pequeño, la región fuera de las esferas atómicas debe ser ocupada por esferas intersticiales de número atómico nulo.

Las soluciones a estos potenciales en el interior de las esferas deben cumplir un requerimiento de continuidad con respecto a las soluciones fuera de ellas, generando así la solución para todo el espacio. De ésta forma, la solución externa depende de la solución interna a través del valor de la función de onda y su derivada en r_{mt} aunque pueden ser separables puesto que la función de onda está normalizada a 1 dentro de las esferas. r_{mt} es el radio promedio y debe ser tal, que las esferas puedan traslaparse ligeramente. Esta solución describirá los orbitales *Muffin-Tin*.

El conjunto de funciones base es entonces, una combinación lineal de orbitales tipo *Muffin-Tin*, los cuales son utilizados para resolver la ecuación monoeléctronica de Schrödinger de forma autoconsistente. El procedimiento introduce un potencial $V_0(\mathbf{r})$ que representa la interacción de un electrón con los $n-1$ electrones y los núcleos que forman el cristal. Con este potencial se obtiene la solución de la ecuación en términos de $\psi(\mathbf{r})$, o mejor $\rho(\mathbf{r})$, y se recalcula el potencial. Este nuevo potencial $V_1(\mathbf{r})$ se usará de nuevo hasta se alcance la autoconsistencia del potencial $V(\mathbf{r})$.

Este potencial debe describir el carácter periódico de la estructura cristalina de los sólidos y las superficies, por lo que debe ser invariante bajo traslaciones de la red, de manera que pueda cumplirse el Teorema de Bloch:

$$\psi(kr) = e^{ik \cdot r} u(r) \quad (29)$$

donde $u(r)$ tiene la periodicidad de la red, tal que $u(r) = u(r + R)$; las funciones $\psi(r)$ y sus derivadas $\nabla\psi(r)$ deberán cumplir la condición de continuidad en la frontera de la celda. De ésta forma, el problema se reduce a encontrar el conjunto de funciones y valores propios para la celda unitaria definida.

Particularmente en la aproximación *ASA*, el volumen intersticial, el cual debe ser nulo se cancela con la magnitud de los traslapes existentes entre las esferas de Wigner Seitz (atómicas e intersticiales). Es por ello que un requisito importante es el del traslape entre las esferas, el cual debe ser aproximadamente del 14% para los átomos y algo mayor para las esferas intersticiales.

El programa *LMTO-ASA*, versión 4.0 se divide en varios subprogramas:

- (a) *lmini*: Programa interactivo para construir la celda; genera además, el archivo de entrada llamado CTRL.
- (b) *lmhart*: Encuentra el tamaño de las esferas atómicas y genera los correspondientes potenciales.
- (c) *lmovl*: Calcula el traslape entre las esferas atómicas.
- (d) *lmes*: Encuentra las esferas intersticiales necesarias y le asigna posición y tamaño.
- (e) *lmovl*: De nuevo calcula el traslape, ésta vez entre las esferas atómicas atómicas, Entre las intersticiales y entre las atómicas y las intersticiales.
- (f) *lmctl*: Reescribe el archivo CTRL, adicionándole las opciones de cálculo establecidas por default en el programa; estas pueden ser variadas por el usuario. Dentro de las opciones tenemos la extensión de la base, los potenciales de intercambio y correlación a ser usados, el tipo de coordenadas en que se está trabajando (cartesianas ó cristalográficas) etc...
- (g) *lmstr*: Calcula ciertas constantes estructurales derivadas de la geometría y la base definida.
- (h) *lm*: Desarrolla el cálculo *SCF*, generandò las densidades y sus derivadas logarítmicas, los potenciales y momentos y calcula la Energía Total.
- (i) *lmbnd*: Cálculo de las Bandas de Energía.
- (j) *lmdos*: Cálculo de las Densidades de Estado.

(k) *lmch*: Cálculo de las Cargas.

Las propiedades calculadas, pueden ser graficadas mediante los programas *gnubnd*, *gnudos* y *gmuch*, los cuales generan los archivos *.gmu*, necesarios para que el *gmuplot* pueda visualizarlos o imprimirlos.

CAPITULO 3

ESTRUCTURA ELECTRONICA DE LAS SUPERFICIES DE DIAMANTE (100)

Resulta interesante, antes de comenzar el análisis energético de los procesos de relajación, hidrogenación y crecimiento de diamante, explorar las propiedades electrónicas de las *Superficies de Diamante*, en relación con la existencia de estados superficiales y su reactividad. Acerca de la Estructura y la energética de estas superficies se ha hablado mucho, pero sobre la relación entre los estados superficiales y la reactividad poco. Por ello, el objetivo de la presente sección es presentar, basicamente, las Densidades de Estado de las Superficies no relajada, relajada, relajada monohidrogenada y la de CH_2 en puente, que corresponde a la estructura final del mecanismo de crecimiento cuando ya se ha formado la primera capa de carbonos (diamante) y tratar de establecer una relación entre la existencia de estados superficiales y la reactividad de la superficie.

3.1 Estructura Electrónica del Diamante

La celda unitaria del diamante ya fue presentada en la figura 1-2; sin embargo, a los efectos de nuestro objetivo, que es calcular la *Estructura de Bandas(EB)* y las *Densidades de Estado(DE)*, requerimos de una celda que, con el menor número de puntos reticulares posible, reproduzca la simetría de la estructura cristalina que deseamos estudiar. Esta es la *celda primitiva*: la celda mínima que nos puede brindar toda la información cristalográfica. La figura 3-1 muestra la celda primitiva del diamante, utilizada en los cálculos de *EB* y *DE* que se mostrarán mas adelante.

La estructura electrónica del diamante ha sido caracterizada mediante numerosos cálculos de Bandas y Densidades de Estado basados en diferentes técnicas⁸⁷, destacándose el trabajo de Painter, Ellis y Lubinsky (*PEL*)⁸⁸. Este trabajo proporciona uno de los resultados mas exactos, habiéndose obtenido una buena concordancia con datos de propiedades ópticas; fue llevado a cabo mediante un método variacional discreto en un esquema *ab initio*, usando una serie de funciones bases *CLOA* de Bloch.

La figura 3-2 muestra la *EB* del diamante, obtenido por Painter, Ellis y Lubinsky. A modo de caracterización,

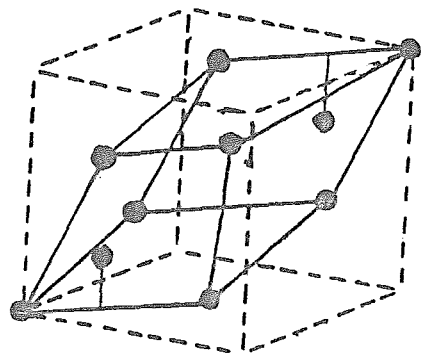


Figura 3-1 Celda primitiva del diamante

podemos decir que la estructura de bandas está formada por una serie ancha de bandas de valencia ($\sim 20\text{eV}$) y por otra serie de bandas de conducción algo más estrechas ($\sim 10\text{eV}$), compuestas todas de orbitales $2s$ y $2p$. Los cálculos de Painter, Ellis y Lubinsky dieron un gap indirecto de 5.40eV (diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia, $\Gamma_{25'v}$ y el mínimo de la banda de conducción, Δ_{1c}^{min}). El valor experimental es de $5.5 \pm 0.05\text{eV}$ ⁸⁹, por lo que el resultado de PEL está muy cerca del comportamiento experimental.

Como dato importante tenemos, que en las mediciones de reflectividad óptica reportadas

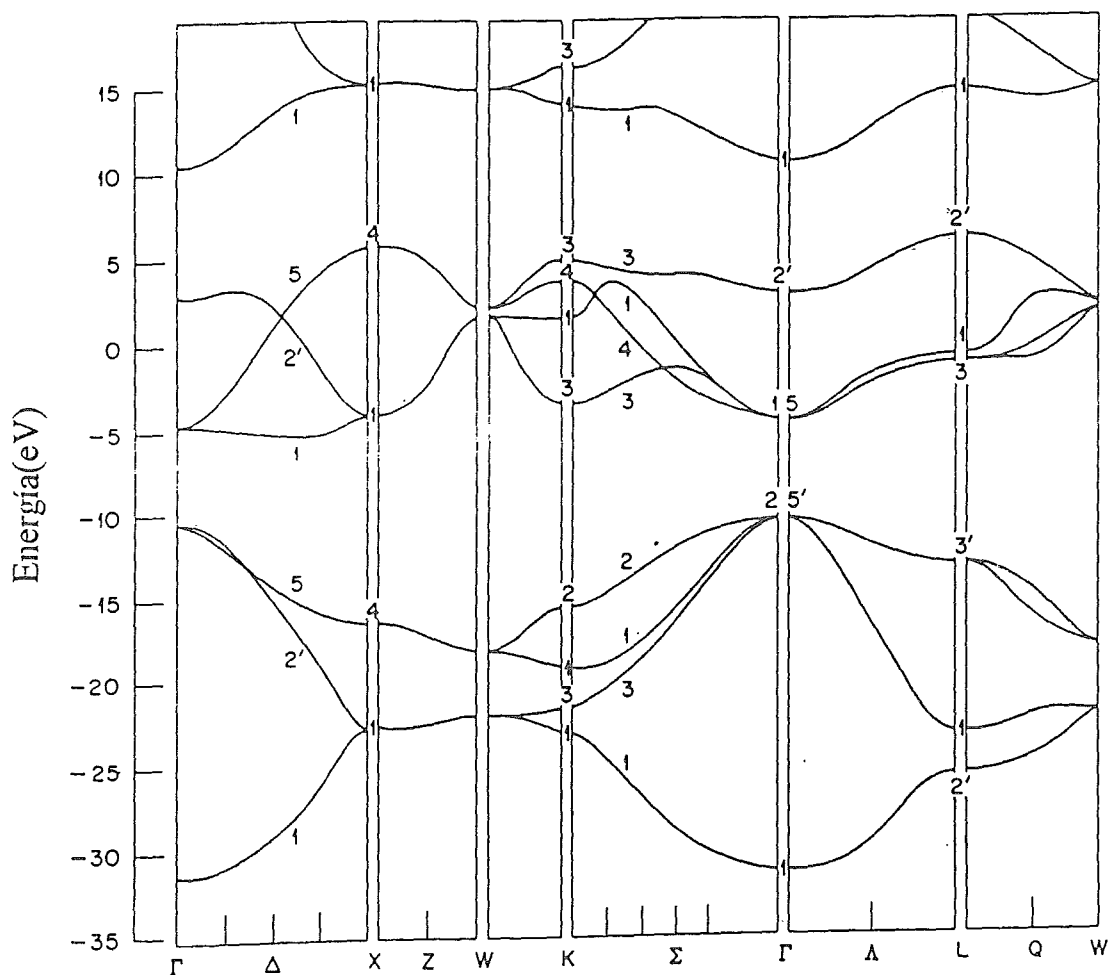


Figura 3-2 Estructura de Bandas calculada por Painter Ellis y Lubinsky.

por Roberts y Walker⁹⁰, se observa la existencia de un fuerte pico sobre 12.2eV , y que reproducimos en la figura 3-3; en este sentido, la Estructura de Bandas de Painter, Ellis y Lubinsky predice este pico a través de las transiciones singulares $X_{4v} \rightarrow X_{1c}$, $L_{3v} \rightarrow L_{3c}$ y $L_{3v} \rightarrow L_{1c}$ con energías de $\sim 12.5\text{eV}$, 12.0eV

y 12.5eV respectivamente. El crecimiento del pico, parece estar asociado con transiciones originadas en $\Gamma(\Gamma_{25'v} \rightarrow \Gamma_{15c})$ con energía de 6eV y que como puede apreciarse corresponde al gap directo. Del análisis anterior, concluimos que estos cálculos constituyen una buena referencia para analizar las posibilidades del programa por nosotros utilizado, basado en el método *LMTO-ASA*.

En la figura 3-4 se muestra la *EB* obtenida en nuestros cálculos y en las tablas 3-1 y 3-2 las transiciones asociadas con las mediciones experimentales de reflectividad óptica y los valores de energías correspondientes a los puntos de simetría mas significativos de la zona de Brillouin, comparadas con nuestros resultados, los resultados de *PEL* y otros.

Como puede apreciarse, si analizamos las figuras 3-2 y 3-4 y la tabla 3-1 (i) La forma de las bandas de *PEL* y de nuestros cálculos son muy semejantes, reproduciéndose bien el ancho de la banda de valencia, aunque el ancho de la banda de conducción difiere en 2eV; (ii) existe una transición, la $X_4 \rightarrow X_1$ que se acerca al valor experimental de 12.2eV, correspondiente a las mediciones de reflectividad óptica de Roberts y Walker; sin embargo, las demás transiciones predichas por *PEL* difieren en nuestro caso en 0.7 y 1.3eV del valor experimental.

Con respecto a la transición ($\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$) que da origen al pico, y representa además el gap directo, en nuestro caso se obtuvo 5.7eV, lo cual difiere en 0.3eV del valor experimental.

Tabla 3-1 Comparación de resultados de transiciones en la *EB* del diamante

E/eV	PEL ¹	este trabajo
$\Delta E(\text{indirecto})$	5.40	4.1
$\Delta E(BC)$	~10	12.4
$\Delta E(BV)$	~20	19.7
$\Delta E(X_4 \rightarrow X_1)$	11.6	12.5
$\Delta E(L_{3'} \rightarrow L_3)$	10.6	11.5
$\Delta E(L_{3'} \rightarrow L_1)$	11.3	10.9

¹ Painter, Ellis y Lubinsky

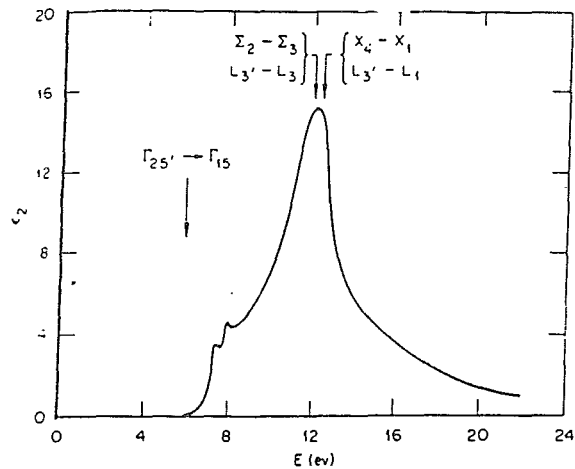


Figura 3-3 Mediciones experimentales según Roberts y Walker.

(iii) el gap indirecto, el cual es de $5.5 \pm 0.05 \text{ eV}$ y está ubicado en $(0.78 \pm 0.02, 0, 0)^{91}$, en el caso de los cálculos de *PEL* fue de 5.40eV a $\sim(0.7, 0, 0)$ y en nuestros cálculos fue de 4.1eV a $(0.78, 0, 0)$, para una divergencia de $\sim 1.4 \text{ eV}$; este valor, aunque no tan cercano a *PEL* y al valor experimental resulta mejor que los obtenidos Bross y Bader (3.8eV) en un cálculo reciente usando el método modificado de la onda plana (*MAPW*) en una aproximación de densidad local y el de Suhr, Loui y Cohen (3.9eV) usando pseudopotenciales⁹²; y (iv) con respecto a los valores de energía expuestos en la tabla 3-2, podemos observar bastante buena concordancia con los resultados de *PEL* y los del trabajo de Keown usando APW; solo hay excepciones en $\Gamma_{2'c}$ y X_{4c} donde la diferencia fue mas acentuada. Los valores, en general, coinciden mas con los *SCF-TB* efectuados por Gavrilenko.

Finalmente, la figura 3-5 muestra las Densidades de Estado de *PEL* (a) y nuestros cálculos (b). Nótese la coincidencia en la forma de las curvas y la brecha de energía.

Como se puede apreciar, los cálculos con el *LMTO-ASA* no dan muy cercanos a los de *PEL* y los experimentales, pero tampoco se encuentran tan alejados, por lo que consideramos que a los efectos de nuestros intereses puede ser utilizado este método.

Es importante señalar que previo a estos resultados se hizo un cálculo usando el Hückel Extendido en su versión de amarre fuerte, el cual no hemos considerado, ya que no se reprodujo adecuadamente la estructura de bandas. Según ha demostrado Calzaferri en un cálculo de *EH-TB* hecho para el diamante,⁹³ el problema está en considerar una base mas extendida (orbitales 3s) para los carbonos.

Tabla 3-2 Comparación de los valores de energía en los puntos de simetría (Se ha tomado como referencia la base de la BV.)

Pto.Sim	este trabajo	PEL	APW ⁹⁴	SC-TB ⁸⁹	TB ^{84c}
Γ_{1v}	0	0	0	0	0
Γ_{25v}	21.3	19.6	19.6	21.4	19.2
Γ_{15c}	27.0	25.6	25.4	27.45	24.9
Γ_{2c}	36.1	30.4	30.2	36.2	30.2
L_{2v}	4.3	5.1	5.2	-	5.0
L_{1v}	6.0	7.9	8.0	8.44	7.5
L_{3v}	16.7	17.2	17.2	18.45	16.7
L_{1c}	29.3	28.5	27.5	-	27.6
L_{3c}	30.2	27.8	28.2	30.26	28.2
X_{1v}	8.9	8.0	8.1	8.53	7.8
X_{4v}	15.2	14.3	14.4	14.75	13.7
X_{1c}	26.1	25.9	25.5	27.22	26.2
X_{4c}	38.3	33.9	33.8	-	33.3

3.2 Estudio de las Superficies de Diamante

Como ya hemos señalado, la superficie de *diamante C(100)* tiende a reconstruirse presentando un patrón 2×1 , resultado de la formación de un dímero entre los carbonos superficiales de dos cadenas consecutivas, con un enlace de naturaleza π . Por tanto, un interés nuestro fue comparar las Densidades de Estado de las Superficies relajada sin hidrógeno y monohidrogenada y la no relajada, para analizar el efecto del hidrógeno.

En el presente estudio hemos omitido los diagramas de Estructura de Bandas y la razón es

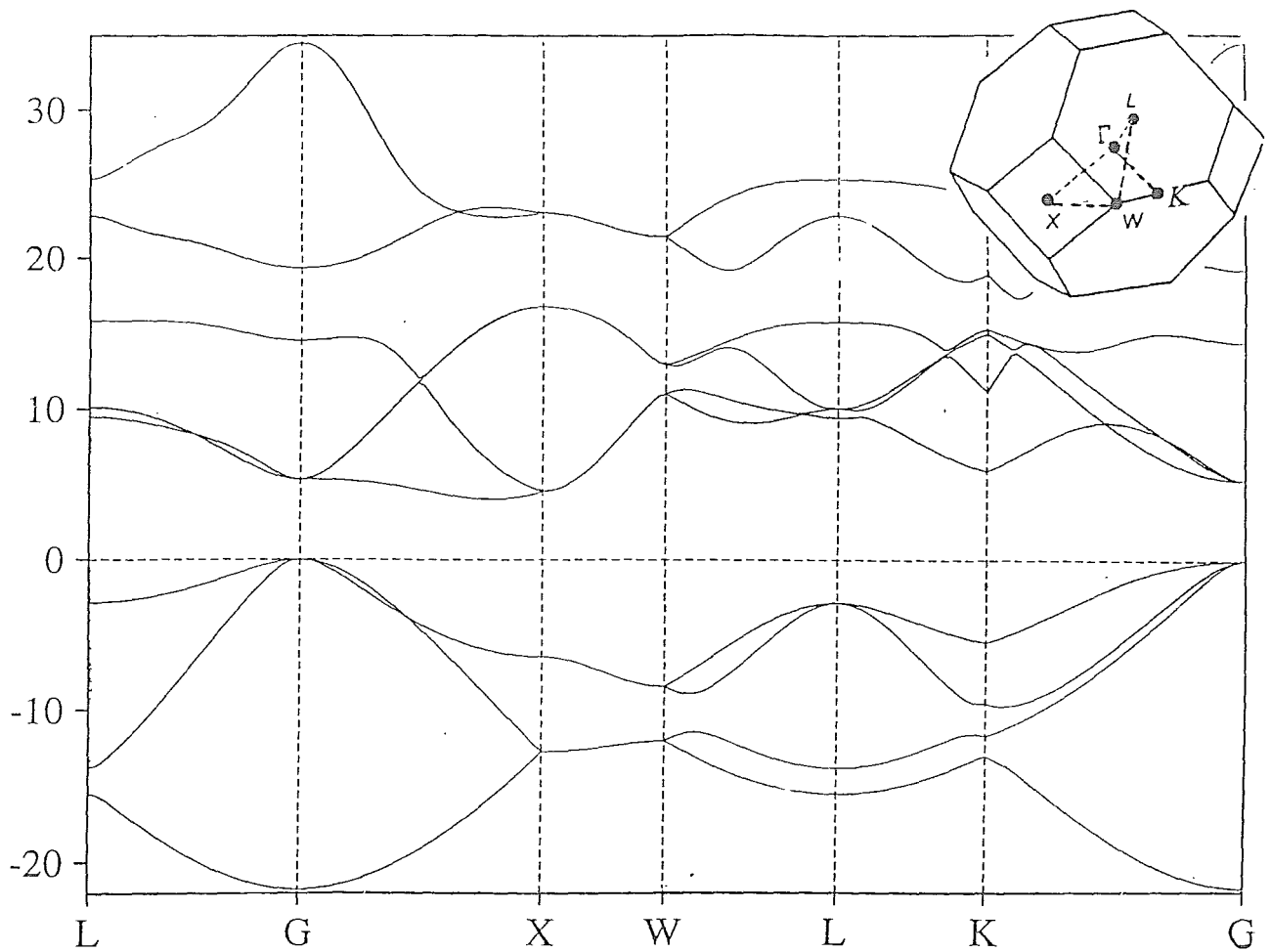


Figura 3-4 Estructura de Bandas del Diamante

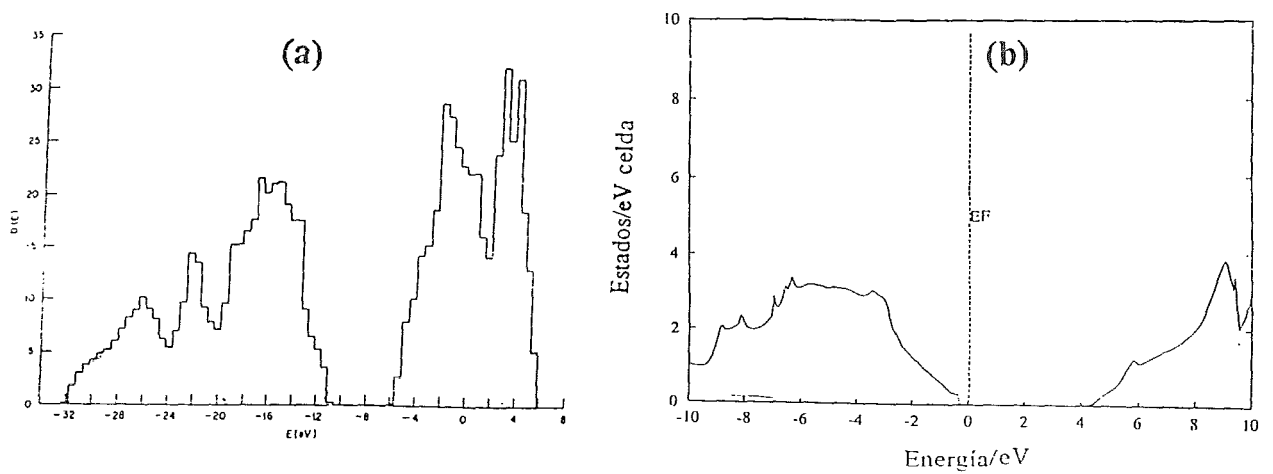


Figura 3-5 Densidades de Estado (a) Painter, Ellis y Lubinsky (b) nuestro trabajo.

simple: La formación de una superficie, implica la propagación bidimensional de la celda unitaria y la generación de capas a lo largo del tercer eje para darle profundidad a la misma. Esto último hace muy complicado un análisis de las Bandas, ya que deberá aparecer un conjunto de éstas por cada capa. Por ello, resulta mas efectivo estudiar la estructura electrónica de las Superficies a través de los diagramas de Densidades de Estado.

Para encontrar los parámetros asociados a la reconstrucción, fue generada una loza con la ayuda del programa de dinámica molecular *MARVIN*, el cual ya ha sido usado para relajar superficies de cristales iónicos y moleculares. Estos cálculos se basan en el uso de potenciales interatómicos de enlace y de no enlace; algunos detalles sobre el cálculo aparecen en el *Anexo I*.

Así, el *MARVIN* permitió obtener dos lozas correspondiente a las superficies relajadas sin hidrógeno y monohidrogenada, ya que en la no relajada, las posiciones consideradas fueron las del bulto. La figura 3-6 muestra una de éstas lozas. Las coordenadas de partida fueron las encontradas por Frauenheim *et al.* para los carbonos superficiales y el hidrógeno⁴³. De estas lozas, solo fueron tomadas las coordenadas de los átomos de carbono de la capa superficial (primera capa) y de la segunda capa, ya que las variaciones en los átomos de las capas mas internas eran muy pequeñas; para estos se tomaron como coordenadas las correspondientes al bulto.

3.2.1 Propiedades Electrónicas

Hamza *et al.*⁹⁵ efectuaron mediciones por medio de Espectroscopía Fotoelectrónica Ultravioleta de las superficies de diamante no relajada y relajada. En la primera, no encontraron estados superficiales ocupados entre el Máximo de la Banda de Valencia (*MVB*) y el nivel de Fermi. En la superficie relajada, encontraron un estado superficial fuerte, extendido 1.5eV, por encima del *MVB* y no observaron estados superficiales vacíos por encima del nivel de Fermi; y finalmente, en la superficie relajada y monohidrogenada solo fueron observados estados superficiales llenos al nivel de Fermi.

Sin embargo, Sasaki *et al.*⁹⁶ encontraron estados vacíos en la superficie reconstruída y asignaron la naturaleza del estado superficial a los dímeros de carbono π -enlazados. Se ha dado una explicación a esto: al parecer el estado, que se encuentra inicialmente por debajo del nivel de Fermi y cargado negativamente, debe autocompensarse para satisfacer la neutralidad de la superficie; para ello se producen movimientos de doblaje que suben la energía de la banda muy cerca del nivel de Fermi, convirtiéndose entonces en un estado vacío.

Los cálculos de Mehandru y Anderson⁵⁵ muestran estados superficiales en la superficie no relajada y en la relajada sin hidrógeno. En el primer caso el estado superficial situado adyacente al *MBV* presentó un ancho de 2.9eV; una parte de éste estado superficial ($\sim 1.0\text{eV}$) presentó contribuciones *s* y *p* y el resto, situado mas hacia el centro del *gap*, contribuciones *p*; la formación del dímero en el proceso de relajación dio lugar a un estrechamiento del estado superficial ($\sim 1.6\text{eV}$) pero manteniéndose adyacente, lo que debe asociarse al proceso de rehibridización que experimenta la superficie. Estos estados fueron encontrados como parcialmente llenos.

Frauenheim *et al.*⁴³ calcularon la superficie *C(100)*-2x1 sin hidrógeno y con hidrógeno,

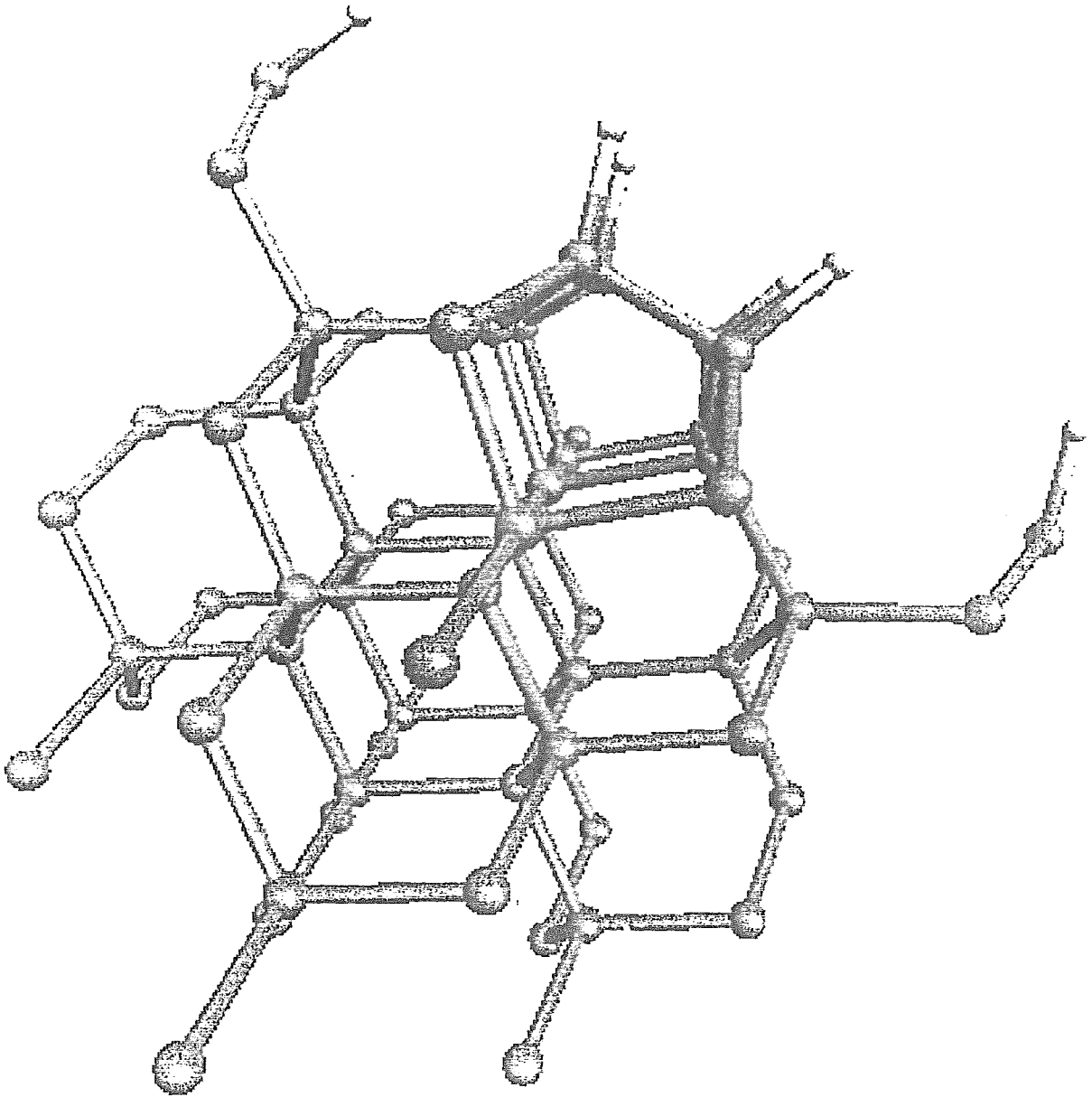


Figura 3-6 Geometría de la loza correspondiente a la superficie de diamante C(100)-2x1:H (relajada monohidrogenada).

encontrando en el primero estados superficiales llenos y vacíos (enlazantes y antienlazantes) alrededor del nivel de Fermi. En la superficie relajada y monohidrogenada, ellos encontraron un pico intenso en el nivel de Fermi, el cual debe causar un incremento en la conductividad de este material.

Ulloa *et al.*⁵⁰ encontraron en la superficie $C(100)\text{-}2\times 1$ sin hidrógeno estados superficiales completamente llenos y vacíos, con contribuciones de los orbitales p_z del dímero y extendidos en un ancho de $\sim 2.6\text{eV}$. Esta dispersión de los estados superficiales es atribuida por los autores a interacciones entre dímeros. En la superficie $C(100)\text{-}2\times 1\text{:H}$ no fueron encontrado estados superficiales.

Finalmente, Gavrilenko⁸⁹, basándose en un cálculo de amarre fuerte (*tight binding*), ha encontrado un estado superficial cerca del MVB tanto para la superficie $(100)\text{-}1\times 1$, no relajada como para la superficie relajada sin hidrógeno y monohidrogenada, $C(100)\text{-}2\times 1$ y $C(100)\text{-}2\times 1\text{:H}$. En los dos primeros casos, el estado superficial se situó en el medio del *gap* de energía y en la superficie monohidrogenada, el estado superficial situado en la mitad mas baja del *gap*, muy cerca del MBV tenía una contribución bien diferenciada, de los carbonos que forman el dímero en relación con el hidrógeno.

Como se puede apreciar, hay consenso acerca de la existencia de estados superficiales en las superficies relajada sin hidrógeno; estos aparecen por encima del MVB hasta el nivel de Fermi, lo cual es atribuible a los carbonos que forman el dímero superficial.

Gavrilenko encontró estados superficiales en las superficies monohidrogenadas pero el resto de los autores citados no. Mehandru y Anderson predicen en sus cálculos, estados superficiales en la superficie no relajada y relajada; el proceso de relajación disminuye la dispersión de los estados superficiales, y ello se relaciona con el cambio que se produce en la formación de los dímeros. En la superficie no relajada, los estados superficiales se extienden alrededor de 2.6eV por encima del MVB , y la relajación los reduce a 1.5eV aproximadamente.

3.2.2 Construcción de la celda unitaria

El aspecto estructural que queremos estudiar, está relacionado con las cadenas superficiales, que en el proceso de relajación tienden a unirse dos a dos para formar los dímeros; por ello, será necesario trabajar con una celda unitaria que satisfaga este requerimiento.

Observando las figuras 1-2 y 1-6, nos podemos percatar que las cadenas se propagan en una diagonal y los movimientos de relajación se hacen a lo largo de la otra diagonal.

Es por ello, que partiendo de la celda cúbica de 8 átomos mostrada en la figura 1-2a, con un valor de $a = 3.567\text{\AA}$, construimos una celda en la que el nuevo parámetro reticular a' fuese la diagonal de la celda anterior; de ésta forma en la nueva celda unitaria obtenida como resultado de la rotación de la anterior, tendremos dos cadenas.

La figura 3-7a muestra, en una vista superior del proceso de construcción de la nueva celda a partir de la anterior.

Esta nueva celda tiene una simetría tetragonal, por lo que:

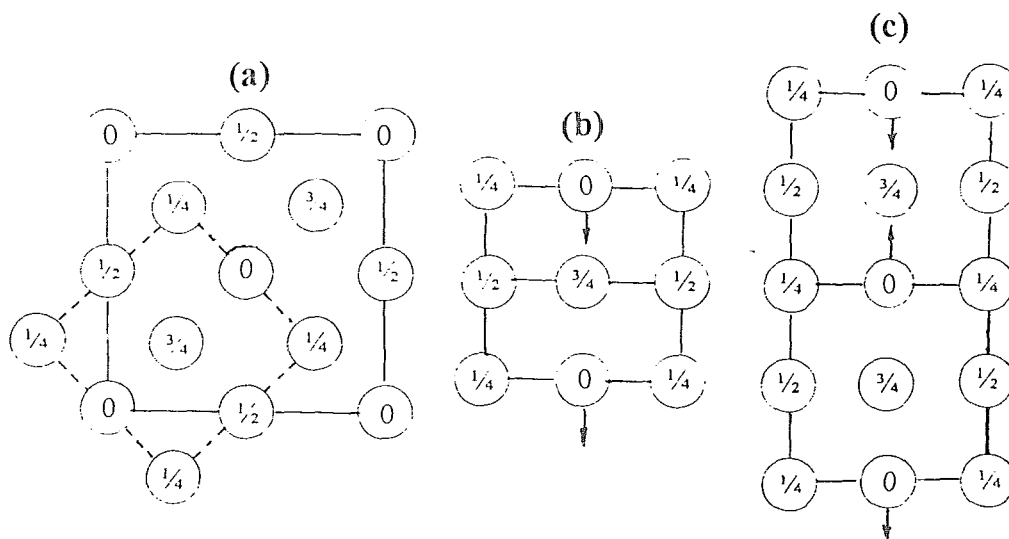


Figura 3-7 (a) Construcción de la celda unitaria tetragonal; (b) Celda tetragonal mostrando el movimiento simétrico de los carbonos topes; (c) celda ortorrómbica mostrando el corrimiento correcto de los carbonos topes hacia la formación del dímero.

$$a' = b' = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad y \quad c' = a$$

Sin embargo aún el problema no está resuelto. En el proceso de relajación, los átomos topes de dos cadenas consecutivas tienden a acercarse para formar el dímero, por lo que la distorsión de ambos debe ser en sentidos diferentes; por un problema obvio de simetría la celda tetragonal planteada no permitiría describir este corrimiento de los carbonos topes (figura 3-7b), a menos que consideráramos una doble celda tetragonal, esto, es una celda ortorrómbica como la mostrada en la figura 3-7c en la que:

$$a'' = a' = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad b'' = 2b' = a\sqrt{2} \quad y \quad c'' = a$$

por lo que,

$$a'' = 2.522\text{Å}, \quad b'' = 5.044\text{Å} \quad y \quad c'' = 3.567\text{Å}$$

De la figura anterior puede inferirse que estas celdas unitarias van a contener 4 capas, a razón de 1 átomo por capa; por tanto en un modelo de n capas tendremos $n/4$ celdas contenidas y n átomos de 4 clases diferentes. Aquí lo más importante será respetar la secuencia de las capas, para mantener

la simetría del material.

3.2.3 Diseño de la Superficie

Una vez que disponemos de la celda unitaria, es necesario definir el número de capas que le dará profundidad al mosaico que queremos calcular. En este sentido, hay dos requisitos, en el orden práctico, por el que debemos velar:

(1) El número de capas de la superficie debe ser tal que en la capa mas interna logre reproducirse el efecto del *bulto*.

Una vía de constatar esta condición es comparando la curva de Densidad de Estado del sólido con aquella correspondiente a la capa central, la cual, en el caso de utilizar la celda tetragonal, daría un átomo por capa y en el caso de la ortorrómbica (doble tetragonal) daría dos átomos por capa.

(2) Fuera de la superficie, en el "vacío", debe existir igualmente periodicidad, por lo que la celda unitaria estará formada por capas de átomos que forman la loza y capas de esferas con carga nula, que formarán esa región de vacío. Estas esferas ocuparan las mismas posiciones del sólido; para ello solo se continúan las capas del sólido siguiendo la simetría del mismo.

Si recordamos, que entre los átomos es necesario definir esferas intersticiales para cumplir la condición de traslape que impone la aproximación *ASA*, será necesario considerar en la parte de la celda unitaria correspondiente a la loza, átomos (*C*) y esferas intersticiales (*e*); asimismo, en las capas de vacío, consideraremos *esferas de vacío* (*E*) y esferas intersticiales del vacío (*f*), ambas en las mismas posiciones de los átomos y esferas intersticiales de la loza. En el *Anexo II* se muestra un ejemplo de la conformación de la celda unitaria de éstas superficies.

Con el objetivo de dar cumplimiento al primer requisito, se llevó a cabo un primer cálculo, para una superficie no relajada con la celda tetragonal mas sencilla en cuanto al número de átomos. Este modelo, en consideración del segundo requisito, tuvo en cuenta 7 capas de material y 5 capas de vacío para un total de 12 capas, o sea un mosaico de 3 celdas de profundidad. Ello representó 7 átomos de carbono, 5 esferas de vacío y 12 esferas intersticiales, para un total de 24 esferas.

El cálculo de la superficie ortorrómbica, desde luego que implicaba el doble del total de átomos y esferas consideradas en el modelo anterior, lo cual generó un problema para lograr la convergencia. Por esta razón, decidimos probar si un modelo de superficie ortorrómbica de 8 capas (5 de átomos y 3 de esferas de vacío), no alteraba el patrón de la tercera capa con respecto al obtenido con las 12 capas.

En la figura 3-8, se muestran las curvas de Densidades de Estados (*DE*) por capa, las cuales pueden ser comparadas con la curva de *DE* del diamante sólido mostrada en la figura 3-5b. Nótese que (i) la cuarta capa reproduce con bastante aproximación, el patrón de *DE* del bulto; (ii) Aparecen estados superficiales en el nivel de Fermi, muy cerca de la *BV* y por encima de éste. que van disminuyendo en intensidad hasta hacerse muy poco significativos en la cuarta capa o capa bulto.

La figura 3-9 muestra las curvas de Densidades de Estado (*DE*), también por capa para el modelo de 5 capas de átomos con simetría ortorrómbica. Aquí podemos observar que el patrón de la tercera capa en el modelo tetragonal y en el ortorrómbico es esencialmente el mismo. De ésta manera, decidimos continuar con el modelo de 5 capas de átomos y 3 de vacío.

3.2.4 Densidades de Estado

La figura 3-9 muestra las Densidades de Estado por capa de la Superficie no relajada. En ésta superficie no hay hidrógenos ni tampoco dímeros formados. ¿Cómo distribuirían sus 4 electrones los átomos de carbono superficiales, que potencialmente solo están formando dos enlaces con los carbonos de la segunda capa? Una posibilidad puede ser que estos carbonos presenten una hibridación sp^2 en la cual uno de los orbitales sp^2 formaría un par libre: C: $(sp^2)(sp^2)(sp^2)^2$. Ello implicaría la existencia de un orbital p vacío, que no estaría participando en el enlace, pero que estaría disponible para la formación de un orbital π . En la figura 3-10a puede verse la contribución de orbitales s (línea de puntos) y p (línea continua); obsérvese la presencia de un estado p vacío donde la contribución de orbitales s no es significativa. Si localizamos este estado en la figura 3-9, vemos que prácticamente desaparece en las capas 2 y 3. Finalmente, en la figura 3-11a presentamos la Curva de DE total de la superficie y con línea de puntos aparece la correspondiente al sólido; la región sombreada, que consideramos como los estados superficiales, presenta un ancho de 5.14eV. Nótese que aparecen estados por encima y por debajo del nivel de Fermi, pero más cercanos a la Banda de Valencia.

La figura 3-12 muestra las curvas de Densidades de Estado de la Superficie relajada. Obsérvese, que como han afirmado Mehandru y Anderson los estados superficiales se localizan más, apareciendo en el nivel de Fermi y muy cercanos a la Banda de Valencia. La densidad de estados por encima del nivel de Fermi ha disminuído considerablemente, puesto que las valencias de los carbonos superficiales están más saturadas. El estado p vacío que aparecía en la superficie no relajada, ya se encuentra participando del enlace. Evidentemente, la relajación de la superficie puede transcurrir con un proceso en el cual la configuración de los carbonos superficiales quede como: C: $sp^2 sp^2 sp^2 p$. En la figura 3-10b aparecen las contribuciones s y p y en la figura 3-11b hemos sombreado el estado superficial, en el cual aparecen dos regiones bien diferenciadas con anchos respectivos de 1.4 y 2.3eV.

La figura 3-13 corresponde a la superficie relajada hidrogenada y en ella, solo encontramos estados superficiales vacíos. En el nivel de Fermi puede observarse un pico que no corresponde a un estado superficial, ya que la densidad de estado aumenta de la capa superficial a la capa central; este es un pico muy agudo y el estado superficial vacío se encuentra aproximadamente a 4eV del mismo. Este pico fue también encontrado por Frauenheim et al. y pudiera ser la causa de la disminución en la resistividad observada en láminas microcristalinas y cristales aislados crecidos por CVD⁹⁷. Si analizamos comparativamente las figuras 3-10b y c, y 3-11b y c, observaremos un cambio grande en el patrón de densidad de estados en los alrededores del nivel de Fermi.

En efecto, la hidrogenación de la superficie ha cambiado la hibridación de los átomos de carbono de sp^2 a sp^3 , favoreciendo la configuración característica de los carbonos en un cristal de diamante. La configuración de los carbonos superficiales será entonces: C: $sp^3 sp^3 sp^3 sp^3$.

Finalmente, la figura 3-11d muestra el caso de la superficie con el CH₂ en puente. Como veremos en el último capítulo esta es la estructura final del mecanismo básico del crecimiento de diamante donde la capa $n+1$ de diamante ha sido formada. Nótese que en éste caso la distribución de los estados y sus intensidades es más semejante al sólido que en los casos anteriores. Ello indica la importancia de ésta estructura en el mecanismo de crecimiento de diamante. De nuevo aparecen estados superficiales, lo que indica que ésta estructura tiene mayor reactividad que la superficie relajada monohidrogenada, en la cual los carbonos superficiales se encuentran formando un dímero, una ligadura más difícil de romper.

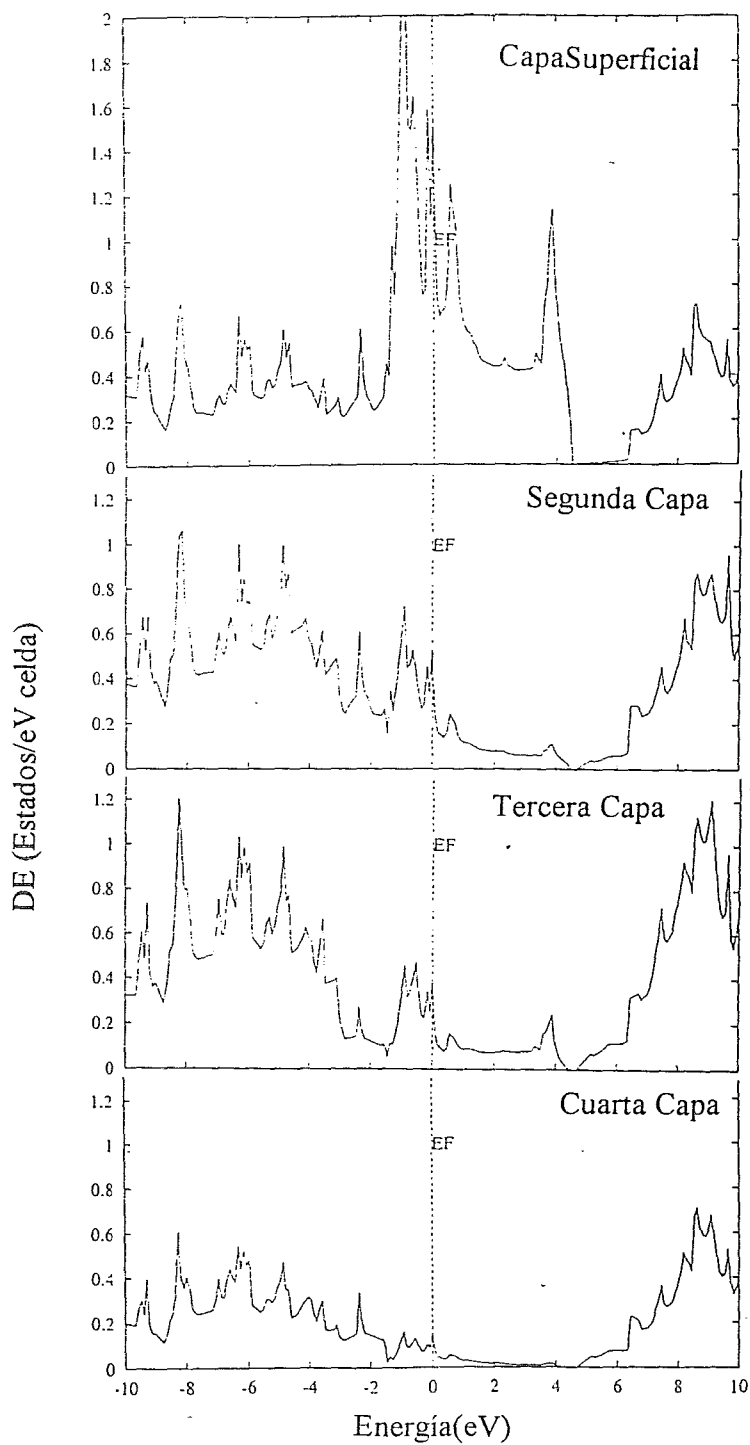


Figura 3-8 Curvas de Densidades de Estado por capas de la Superficie tetragonal (no relajada).

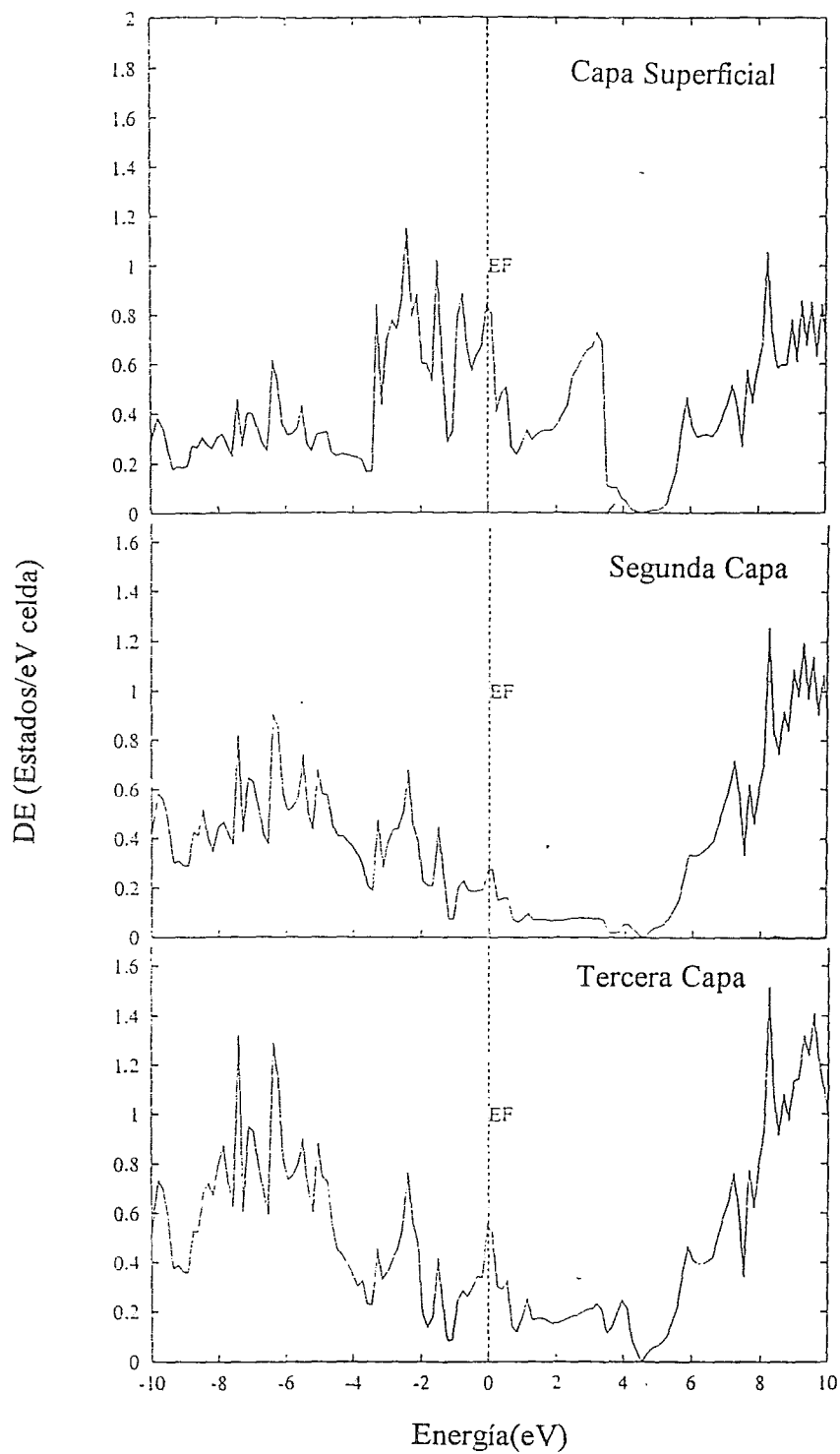


Figura 3-9 Curvas de Densidades de Estado por capas de la Superficie ortorrómbica (no relajada).

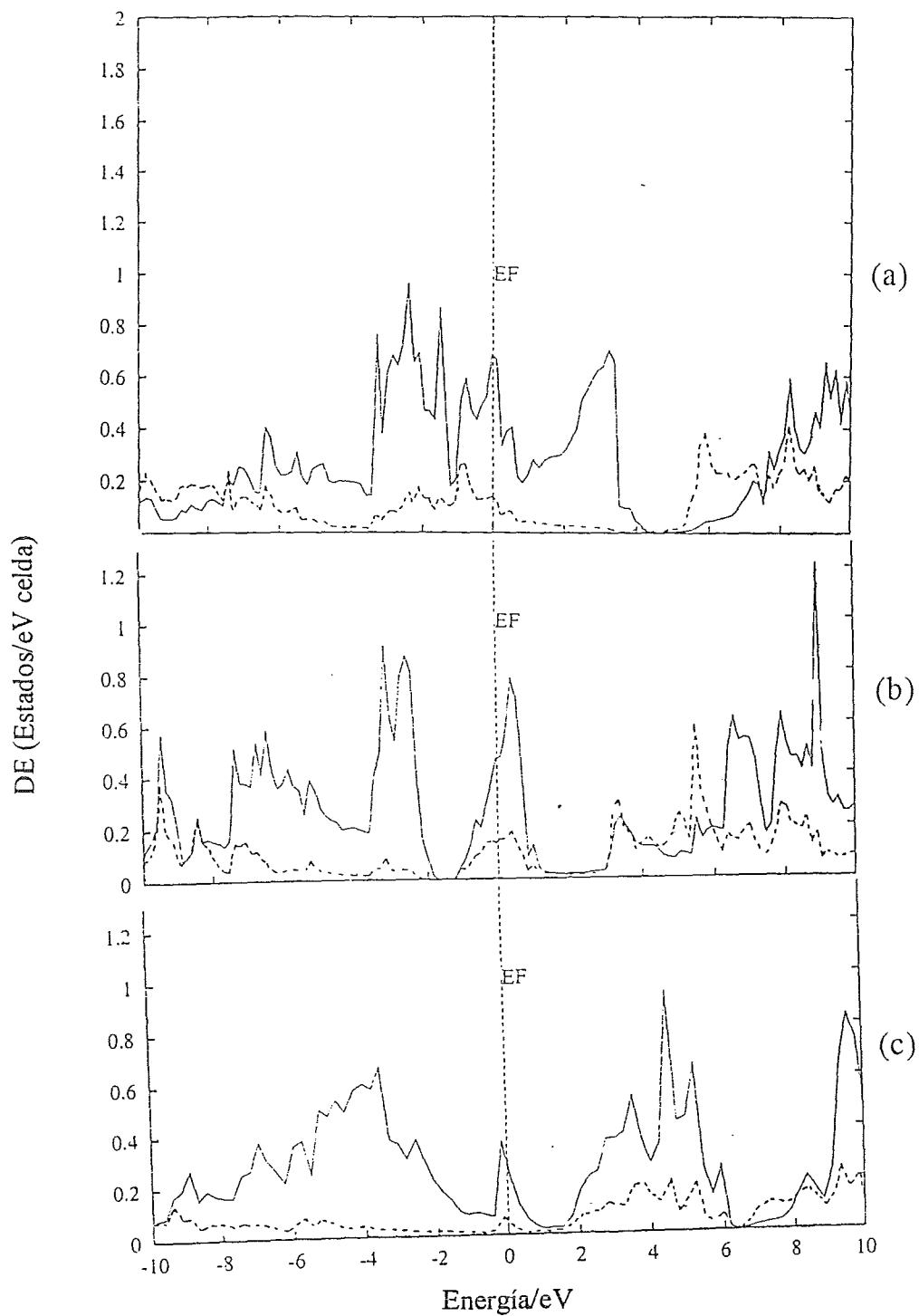


Figura 3-10 Contribuciones s y p de las capas superficiales en la superficie no relajada (a), relajada (b) y relajada monohidrogenada(c).

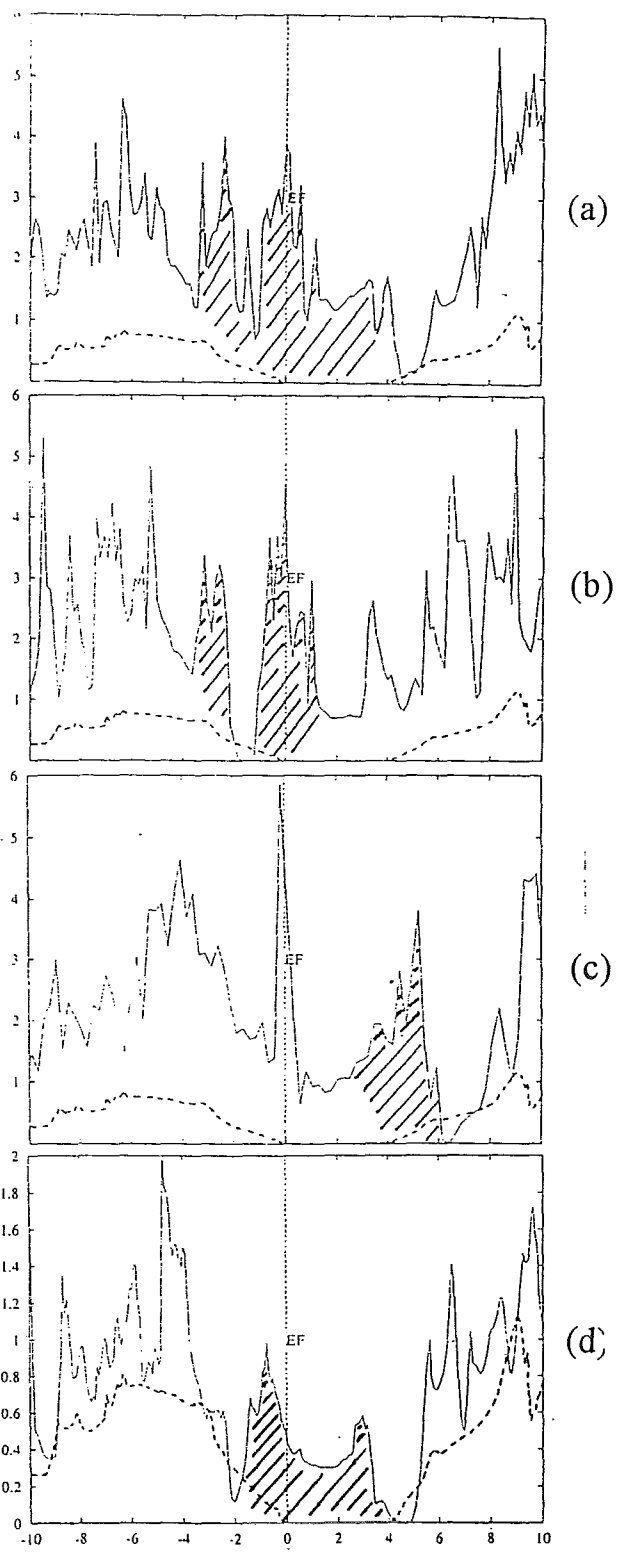


Figura 3-11 Curvas de Densidades de Estado Totales para la superficie no relajada (a); relajada (b) relajada monohidrogenada (c); y CH_2 en puente(d).

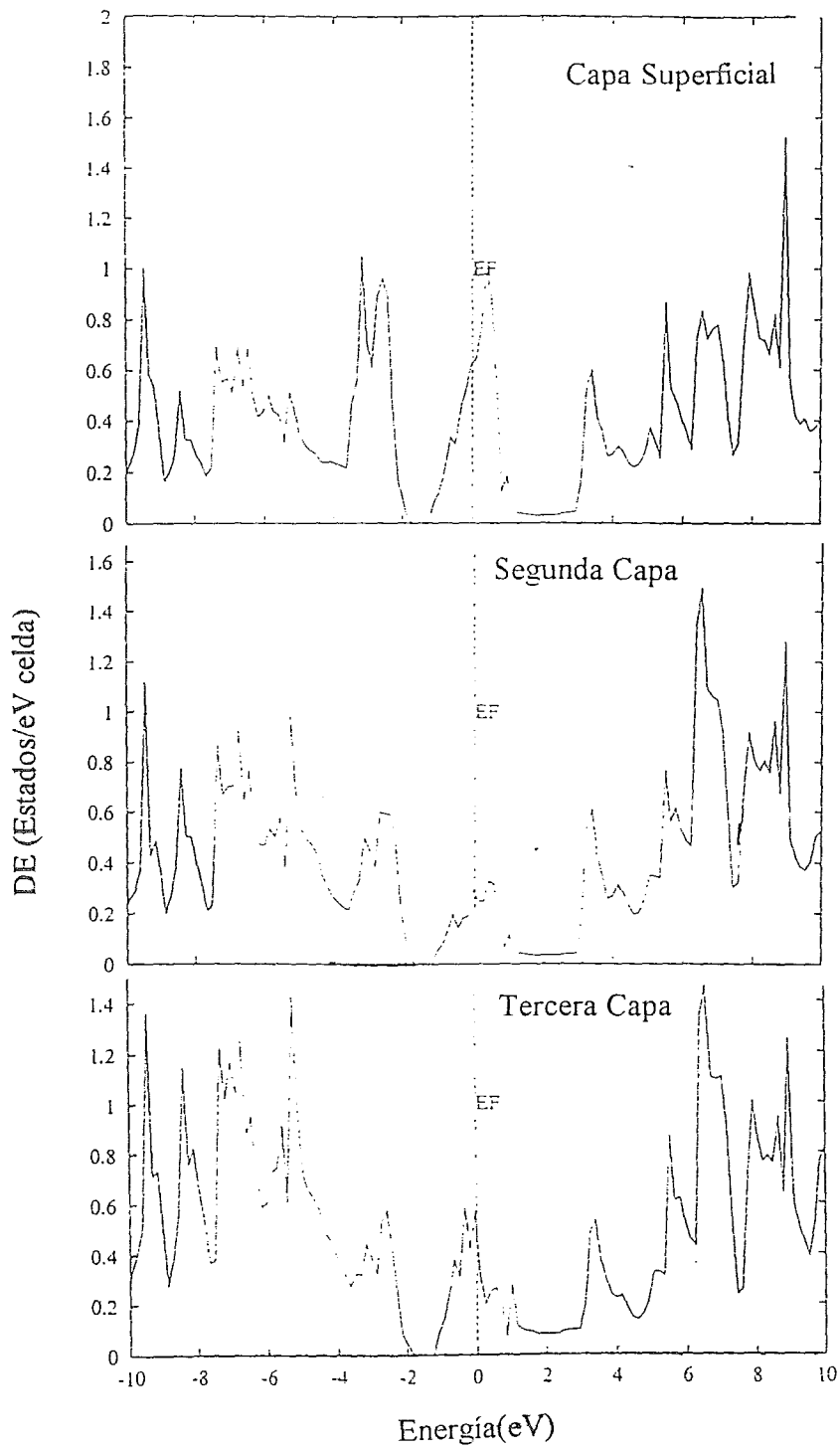


Figura 3-12 Curvas de Densidades de Estado por capas de la Superficie relajada.

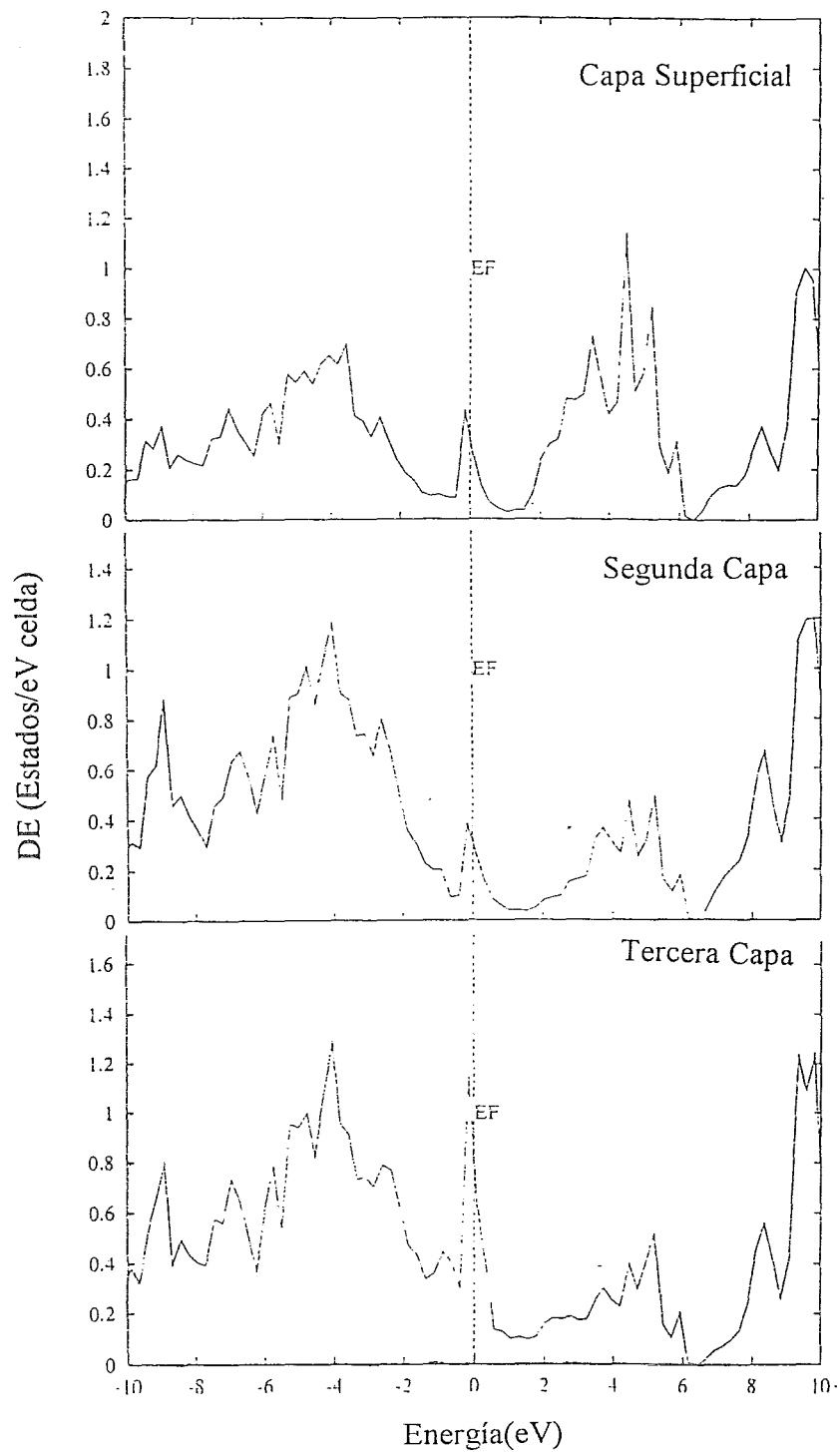


Figura 3-13 Curvas de Densidades de Estado por capas de la Superficie relajada Monohidrogenada.

En conclusión, fueron encontrados estados superficiales en las superficies no relajada y relajada sin hidrógeno, como ya había sido predicho por otros autores.

El proceso de relajación redujo considerablemente la densidad de estados superficiales y la dispersión de estos, lo cual puede relacionarse con la saturación de las valencias que están experimentando los carbonos superficiales, al formar el dímero; en estas superficies se observan estados superficiales por encima y por debajo del nivel de Fermi, muy cercanos, lo cual pudiera explicar la reactividad de ambas ante la presencia del hidrógeno.

Recordemos que un estado superficial es aquel que se localiza en las cercanías del nivel de Fermi y en el cual, la mayor contribución viene de los átomos superficiales, y va decayendo hacia los átomos más internos. Por tanto, los orbitales asociados con esos estados, están favorecidos, tanto energéticamente como por su localización (en las primeras capas fundamentalmente), para interactuar químicamente con especies presentes en la fase gaseosa.

Sin embargo, no ocurre así en la superficie relajada monohidrogenada, donde no fueron encontrados estados superficiales llenos o parcialmente llenos, solo un estado de resonancia en el nivel de Fermi y estados superficiales aproximadamente, a 4eV por encima del nivel de Fermi; para ésta superficie será muy difícil la salida espontánea del hidrógeno, y debe esperarse una elevada energía de activación para este proceso, a menos que, como ocurre en la técnica *CVD*, las condiciones de temperatura y la presencia de radicales hidrógeno en la fase gaseosa faciliten el proceso. Los estados de resonancia, aunque cumplen con el requisito energético pues aparecen igualmente en las cercanías del nivel de Fermi, su intensidad aumenta hacia las capas internas; de esta manera, los orbitales a ellas asociados no están en condiciones favorables de interactuar con especies presentes en la fase gaseosa.

Finalmente, es importante señalar que estos resultados de reactividad y las propiedades electrónicas derivadas del análisis de las Curvas de *DE*, deben ayudar a comprobar la validez del cúmulo de 9 átomos con el que se realizaron los cálculos que analizaremos posteriormente. No siempre cúmulos tan pequeños, pueden semejar las superficies que se quiere representar con ellos; por tanto, es útil establecer si existe correspondencia entre los cálculos de superficies y los de cúmulos.

CAPITULO 4

CALCULOS *deMon* y *DGauss* EN CUMULOS DE CARBONO SEMEJANDO LA SUPERFICIE (100)

En ésta sección, pretendemos mostrar los resultados del calculo de la energía asociada a los procesos de relajación y de monohidrogenación que experimentan las superficies de diamante, utilizando un modelo de cúmulo que semeje la superficie (100) y valorar las posibilidades de los programas que serán usados en este tipo de cálculos; se han probado además diferentes bases y potenciales de intercambio y correlación para cúmulos de 2 y 3 átomos, cuyos resultados son tambien prsentados.

4-1 Método y Metodología

En los cálculos que a continuación presentaremos, fueron utilizados los programas *DeMon* y *DeGauss*, basados en la Teoría de Funcionales de la Densidad con la Aproximación de Densidad de Spin Local (*WVM*) y de Gradiente Generalizado (*PD86*, *BPD86* y *BLYP*).

Es conocido que el cálculo de cúmulos de carbono no siempre ha dado buenos resultados; por esta razón, decidimos probar diferentes potenciales y series de funciones bases, determinando la geometría de equilibrio para los cúmulos de carbono C_2 y C_3 , los cuales fueron comparados con resultados experimentales⁹⁸. Lo anterior permitió hacer una selección de la mejor serie de funciones base y de los potenciales a utilizar en la modelación de los cúmulo de C_n que semejarían la superficie (100).

Para el átomo de carbono y los cúmulos C_2 y C_3 fueron probados tres tipos de funciones base: *STO-3G(33/3)*, *DZVP (621/41/1*)*, *DZVP2(721/51/1*)* and *TZ(7111/411/1*)*.

Estas geometrías fueron totalmente optimizadas con *DeMon*. Los criterios de convergencia para el proceso *SCF* en todos los cálculos realizados y con los dos programas utilizados fueron 10^{-7} , 10^{-5} y 10^{-4} para la Energía, la densidad y el gradiente.

Para los cúmulos C_n fue seleccionada la base *DZVP2* por haber dado el mejor resultado considerando los factores energía y distancias de enlace. Estas geometrías, también fueron totalmente optimizadas.

Alternativamente, fueron hechos algunos cálculos con cúmulos de 20 átomos, de carbono. La geometría de partida del cúmulo C_{20} fue tomada de los cálculos atomísticos realizados con el *MARVIN*, a lo cual se hizo referencia en el capítulo anterior.

4.2 Influencia de la base

4.2.1 El átomo de carbono

Es conocido que el estado base del átomo de carbono ($2s^2 2p^2$) es 3P con dos electrones desapareados. Sin embargo, el estado excitado ($2s^1 2p^3$) es 5S con 4 electrones desapareados, lo cual explica la tetravalencia de éste elemento y toda la química de los hidrocarburos.

La Tabla 4-1 muestra las energías calculadas para los estados singlete y triplete. Nótese que en concordancia con otros resultados basados en mediciones experimentales, el estado triplete es la especie más estable, aunque las diferencias entre ambos estados son muy pequeñas, del orden de 10^{-2} eV en todas las bases consideradas.

Tabla 4-1. Energía Total para el átomo de carbono

	ET/Hartree	
	Singlete	Triplete
STO-3G(*)	-36.89954	-36.95530
DZVP(*)	-37.41906	-37.46365
DZVP2(*)	-37.42278	-37.46727
TZVP(*)	-	-37.46729
DZVP2(**)	-	-37.46684
[⁹⁹]	-	-37.68
[¹⁰⁰]	-	-37.6886

* *deMon* con potencial de Vosko-Wilk-Nussair (*VWN*)

** *Dgauss* con potencial Becke Perdew (*BP*)

4.2.2 La molécula diatómica de carbono

La molécula diatómica de carbono tiene 8 electrones de valencia; de esta forma, la Teoría de Orbitales Moleculares establece como distribución electrónica para el estado base $KK (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u^* 2s)^2 (\pi_u 2p)^4$, la cual corresponde al término $^1\Sigma_g^+$ y la distribución electrónica $u(\pi 2p^2)_g (\sigma 1s)$ correspondiente al término $^3\Pi_u$ para el estado excitado. El espectro de ésta molécula ha sido muy estudiado. Las observaciones de Ballik y Ramsay¹⁰¹ han fijado al estado $^1\Sigma_g^+$ con una energía de 0.075 eV por debajo del estado $^3\Pi_u$ por lo que el estado singlete se predice como el estado base por un pequeño margen. Por su parte, Nesbet y Fougere¹⁰² han estudiado la estructura electrónica de éstas moléculas en un intervalo de $R_e = 1.5a_0$ a $8.0a_0$ usando una base de orbitales tipo Slater y dos niveles de cálculos para la interacción de configuración. Los mejores resultados en el estado singlete fueron 1.2855 Å y 6.76 eV. Para el estado triplete, el mejor resultado en energía (5.45 eV) no correspondió

a la distancia de equilibrio mas cercana al experimento(1.3937Å); En la actualidad, los mejores resultados experimentales para la energía de enlace de la molécula de diatómica de carbono reportan $6.25 \pm 0.2 \text{ eV}^{103}$ y 6.12 eV^{104} .

Las tablas 4-2 y 4-3 muestra las energías totales y distancias de enlace computadas para el estado singlete y triplete respectivamente, así como otros resultados teóricos y los reportes experimentales que ya referimos. Nótese que todas las bases utilizadas predicen el estado triplete como el mas estable, aunque con diferencias muy pequeñas. La base *DZVP2* dio la energía de enlace mas cercana, a otros resultados teóricos y los experimentales tabulados, aunque no la mejor distancia de enlace; sin embargo, como la diferencia en la distancia de enlace es solo del orden de 10^{-2} Å , consideramos que la energía es el parámetro mas importante y la base *DZVP2* es la mas adecuada; Ello está de acuerdo con ciertas consideraciones acerca de que la descripción del estado base en la molécula diatómica de carbono con una base extendida se ajusta mas a los resultados

Tabla 4-2 Energías totales para el estado $^1\Sigma_g^+$ en la molécula C_2

Base	$E_T/\text{Hartrees}$	$r_e/\text{Å}$	D_0/eV
STO-3G	-74.21381	1.2637	8.25
DZVP	-75.18474	1.2734	7.01
DZVP2	75.18873	1.2786	6.92
TZVP2	75.19739	1.2518	7.15
[¹⁰²]	-	1.2855	6.76
[¹⁰³]	-	1.243	6.25 ± 0.2
[¹⁰⁴]	-	1.242	6.12
[¹⁰⁵]	-	1.2422	6.36
[¹⁰⁶]	75.531	1.252	6.24

Tabla 4-3 Energías Totales para el estado $^3\Pi_u$ en la molécula C_2

Base	$E_T/\text{Hartrees}$	$r_e/\text{Å}$	D_0/eV
STO-3G	-74.21701	1.3371	8.34
DZVP	-75.20247	1.3197	7.49
DZVP2	-75.20554	1.3235	7.37
TZVP2	75.21277	1.3081	7.57
[¹⁰³]	-	-	6.17
[¹⁰⁶]	75.551	1.318	6.16

experimentales¹⁰⁷. Las distancias de enlace difieren del valor experimental en aproximadamente 0.02 ± 0.01 pero las diferencias de energías entre los estados singulete-triplete y las energías de enlace calculadas¹ son considerablemente menores que el valor experimental. En todos los cálculos se consideró el potencial de *VWN*.

4.2.3. La molécula triatómica de carbono

La molécula de C_3 es lineal, lo cual se justifica, en principio, por la pequeña frecuencia de vibración (63cm^{-1}) que presenta. Aunque Douglas¹⁰⁸ ha demostrado que C_3 es lineal, otros han encontrado que podría ser ligeramente no lineal¹⁰⁹.

Liskow et al.¹¹⁰ han efectuado un cálculo *SCF* con mezcla de configuración y encontraron que solo cuando la base utilizada incluyera funciones *d*, se podrían obtener los valores bajos de frecuencia de vibración. Ellos computaron las energías orbitales como una función del ángulo a 1.27Å de distancia y encontraron además que tal base predecía la geometría lineal. Perić y Radić¹¹¹ también estudiaron el estado base y los dos primeros estados excitados, los cuales son experimentalmente conocidos; ellos usaron un cálculo *SCF* con la técnica de multiconfiguración y mezcla de configuración y sus resultados estuvieron acordes con los experimentales. Ambos autores encontraron que el estado base era el estado singulete.

En nuestros cálculos, fueron probadas diversas geometrías: lineal, no lineal y cíclica para los estados singulete y triplete. En el caso de las dos últimas, el proceso de optimización llevó a la geometría lineal. La tabla 4-4 muestra los resultados. La configuración singulete fue siempre el estado base predicho, en concordancia con las evidencias experimentales y los reportes de cálculos teóricos a los que hicimos referencia anteriormente.

Finalmente, obsérvese que como en el caso anterior, la base *DZVP2* dio el mejor resultado, mediando ambos factores: energías y distancias de enlace. Por tanto, ésta base fue la empleada para modelar los cúmulos C_9 y C_{20} . Las predicciones cualitativas acerca de la configuración mas estable, así como

Tabla 4-4. Energía Total para la molécula triatómica lineal

	Singlet State		
	STO-3G	DZVP	DZVP2
E_T/eV	-111.51367	-112.98469	-112.98997
$r_o/\text{Å}(1-2)$	1.334	1.309	1.312
$r_o/\text{Å}(2-3)$	1.334	1.309	1.312

¹ Las energías de enlaces fueron calculadas tomando en consideración las energías de los estados tripletes del átomo de carbono y de la molécula diatómica segun: $2C \rightarrow C_2$.

las distancias de enlace calculadas, fueron satisfactorias, pero los resultados cuantitativos relativos a las energías no fueron muy buenos.

En todos los casos se observó una diferencia de energía muy pequeña entre las diferentes configuraciones

4.3 El cúmulo C_9 de la superficie (100)

En el capítulo 1 se presentó la celda unitaria de diamante y se mostraron esquemas que ilustraban la presencia de cadenas paralelas, extendidas en la dirección (110).

Como ya se ha discutido, en el proceso de relajación de éstas superficies, los átomos superficiales de éstas cadenas se enlazan con sus equivalentes de la cadena contigua, originando estructuras π -dimerizadas; en la actualidad, la estructura π -dimerizada más aceptada, es aquella que produce el dímero simétrico.

En esta sección, presentamos los resultados del cálculo de la energía de relajación y de adsorción de hidrógeno sobre superficies de diamante (100). Para ello se han utilizado cúmulos de 9 y 20 átomos de carbono y han sido probados variados potenciales de intercambio y correlación. Partiendo de la loza obtenida por cálculos atomísticos (figura 3-6), fueron construidas las geometrías de partida de tales cúmulos.

El cúmulo de 20 átomos es, esencialmente, la loza presentada en la figura 3-6, pero considerando solo 4 capas y tres dímeros $C-C$ en la superficie. El cúmulo de 9 átomos es una simplificación de éste modelo, en el cual solo hemos considerado un dímero $C-C$.

Los cúmulos de 9 átomos de carbono fueron optimizados completamente, mientras que en los de 20 átomos de carbono la optimización fue parcial: solo fueron optimizados los átomos de la capa superficial y los hidrógenos superficiales.

Las valencias de los átomos de carbono no superficiales fueron saturadas con átomos de hidrógeno, como es costumbre en este tipo de cálculos; las bases utilizadas para estos átomos de hidrógeno no contenían términos de polarización (41/1), a diferencia de aquellas utilizadas para los átomos de hidrógeno superficiales (41/1*).

Las figuras 4-1, 4-2 y 4-3 muestran las estructuras geométricas ya optimizadas de la superficie no relajada con hidrógeno, relajada sin hidrógeno y relajada monohidrogenada para los cúmulos de 9 (a y b) y 20(c) átomos respectivamente.

La geometría de la superficie no relajada sin hidrógeno, aunque no se presenta, también fue calculada y solo difiere de la no relajada con hidrógeno en que la estructura es más abierta y no presenta los hidrógenos. El *Anexo II* muestra los resultados de Energía Total, expresados en hartrees para cada una de las estructuras consideradas.

4.3.1 Procesos de Relajación y de Hidrogenación de la Superficie de diamante (100)

Como ya se señaló, uno de los primeros cálculos realizados con cúmulos C_9 fueron hechos por Verwoed³⁹ en 1981 usando técnicas semiempíricas, seguidos de Lopez y Fink⁴², quienes usaron

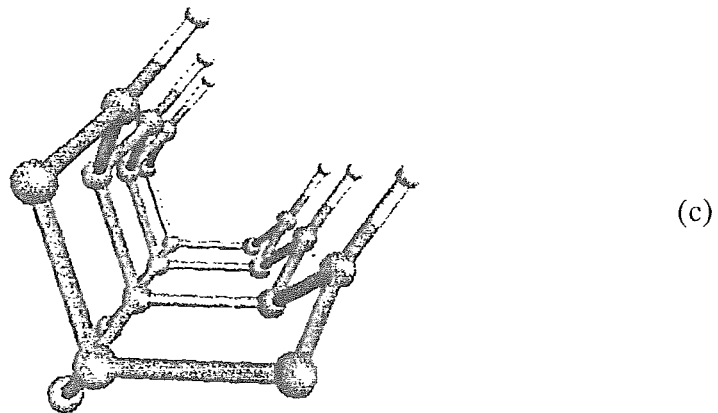
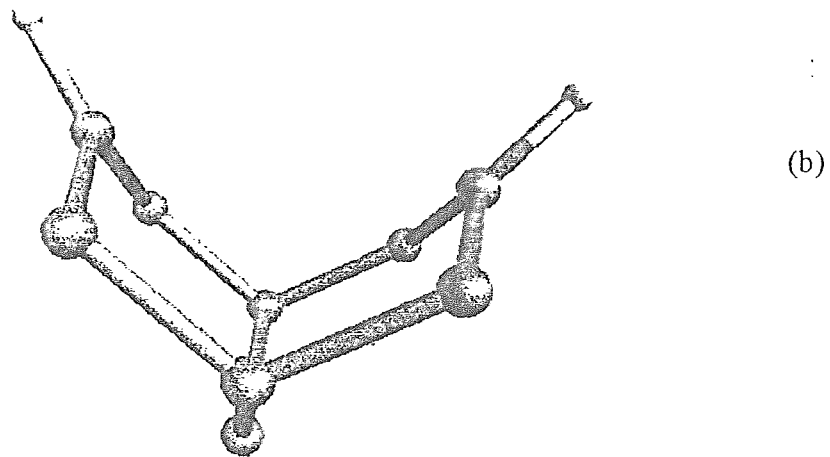
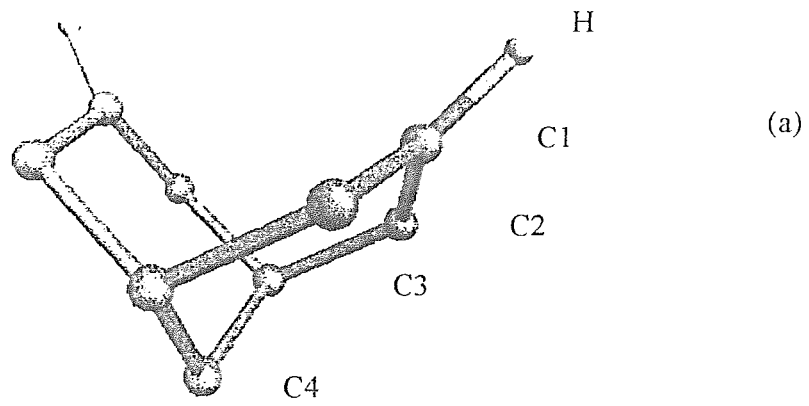


Figura 4-1 Cúmulos de 9 (a y b) y 20 átomos de carbono de la superficie no relajada hidrógenada.

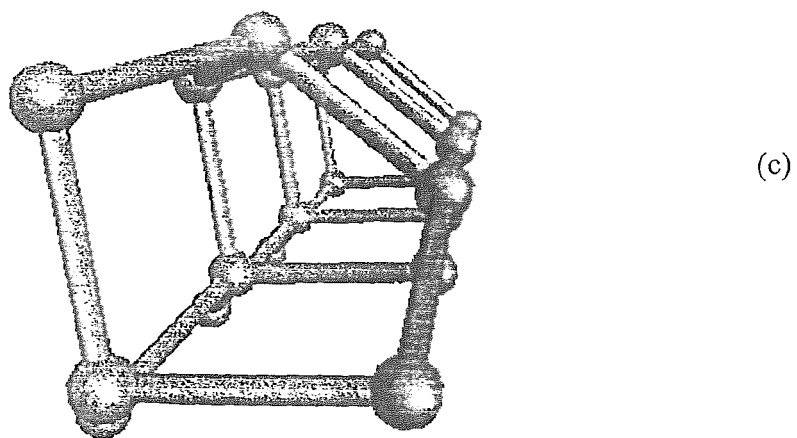
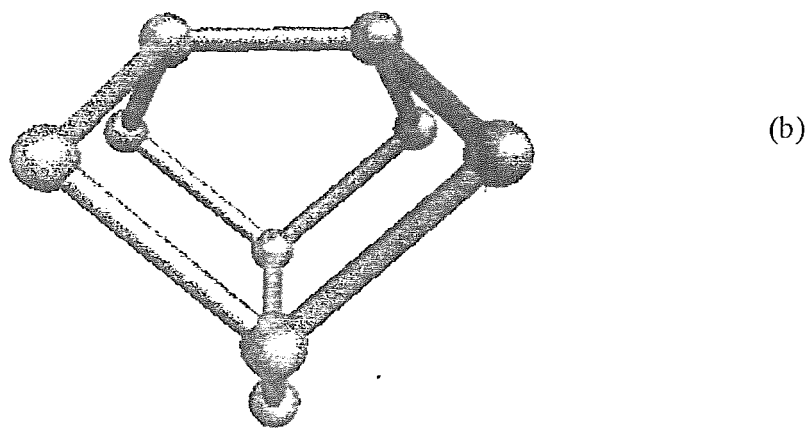
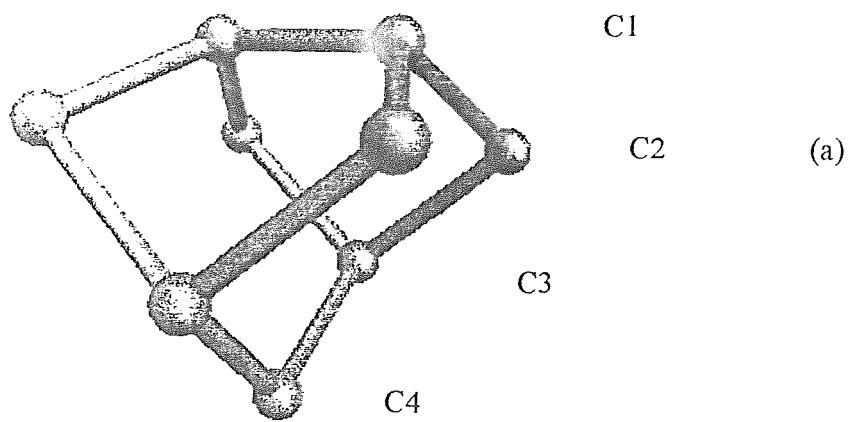


Figura 4-2 Cúmulos de 9 (a y b) y 20 átomos de carbono de la superficie relajada limpia. (Sin hidrógeno).

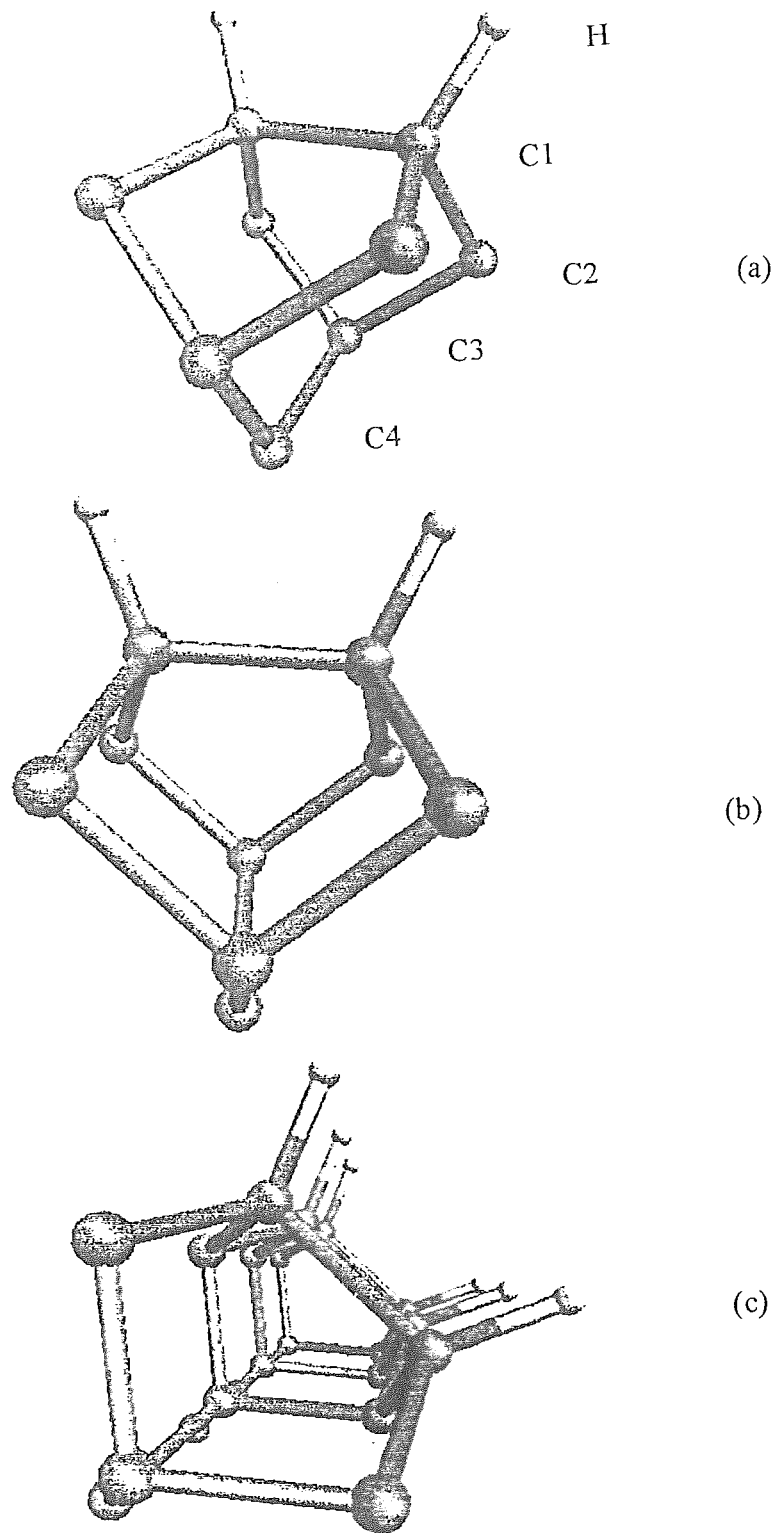


Figura 4-3 Cúmulos de 9 (a y b) y 20 átomos de carbono de la superficie relajada monohidrogenada.

cúmulos de 3 y 5 átomos de carbono en un esquema *ab initio*; por su parte Zheng y Smith⁴⁰ y Mehandru y Anderson⁴¹, ambos en 1991, usaron técnicas semiempíricas pero que les permitieron trabajar en condiciones periódicas con losas de 6 capas; adicionalmente, Mehandru y Anderson, usaron cúmulos de 40 átomos. Frauenheim et al.⁴³ en 1993, utilizaron un esquema combinado de dinámica molecular y funcionales de la densidad con una supercelda de 126 átomos y mas recientemente en 1995, con un esquema similar, Ulloa *et al.*³⁶ calcularon una loza de 16 capas de carbonos. Finalmente, presentamos los resultados de Huang y Frenklach¹¹², realizados con un método semiempírico, el *MNDO*, usando un cúmulo de 28 átomos de carbono con 3 capas y 6 dímeros en la superficie; estos dispuestos de tal forma, que 2 de ellos quedasen en el interior del cúmulo; nos interesan sus resultados, puesto que es el único trabajo que localizamos, en el que se hace un estudio cuántico del mecanismo de reacción, y por tanto, será utilizado como referencia en el próximo

Tabla 4-5 Cálculos en relación con las superficies C(100)

Tipo de Cálculo ⁽¹⁾			ΔE ⁽²⁾	ΔE ⁽³⁾
	C(100)2x1	C(100)2x1:H	Relajación eV/C _{sup.}	Ads.H eV/H _{ads.}
A	1.37	1.58	-1.88	-4.49
B	1.38	1.60	-1.55	-4.83
C	1.38	1.60	-1.49(-2.02)	-4.06
D	1.41	1.67	-	-3.72
ref [49,51]	1.43	1.67	-3.09	-2.13
ref [56]	1.41	1.50	-	-
ref [53]	1.40	1.67	-2.52	-4.39
ref [52]	1.38	1.58	-3.93	-6.32
ref [48]	1.36	1.62	-	-
ref [15**]	-	1.64	-1.63	-

- (1) A: Cúmulo de 9 átomos y Potencial de *VWN*
 B: Cúmulo de 9 átomos y Potencial de *Beck* y *PD86*
 C: Cúmulo de 9 átomos y Potencial de *BLYP*
 D: Cúmulo de 20 átomos y Potencial de *BLYP*

(2) Para la reacción: C₉-no relaj.monoh. → C₉-relaj. (C₉-no relaj. → C₉-relaj.)

(3) Para la reacción: C₉-relaj. + 2H → C₉-relaj.monoh. ó C₂₀-relaj. + 6H → C₂₀-relaj.monoh.

capítulo. Tomando como base de comparación estos reportes, analizamos la posibilidad de usar un esquema de Funcionales de la Densidad en cúmulos de 9 átomos, como los usados por Verwoed, para estudiar los procesos de relajación y adsorción de hidrógeno sobre superficies de diamante (100).

Adicionalmente se hicieron cálculos con cúmulos de 20 átomos, con el objetivo de evaluar,

si afectaba mucho el efecto del tamaño del cúmulo en los resultados; sin embargo, para ellos, solo se presentan los resultados de adsorción del hidrógeno, ya que solo se pudo lograr la convergencia de las superficies relajada y relajada monohidrogenada. En el caso de la no convergencia de la no relajada, la causa fue el factor tiempo.

En la tabla 4-5 se muestran los resultados obtenidos comparados con las referencias citadas. Es importante puntualizar, que inicialmente se realizaron cálculos con el cúmulo de 9 átomos, en los cuales se congeló la superficie con los parámetros de la referencia 56, pero estos no dieron buenos resultados. Los resultados que presentamos corresponden a optimizaciones completas del cúmulo de 9 átomos y parciales del cúmulo de 20 átomos.

Los resultados reportados por otros autores en cuanto a distancia entre los carbonos del dímero, presentan, para la superficie relajada sin hidrógeno, una dispersión de $1.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ y para la superficie relajada monohidrogenada de $1.59 \pm 0.09 \text{ \AA}$. Por tanto, nuestros resultados, se encuentran dentro del error calculado aunque el uso de un potencial no local parece mejorar los resultados.

Sin embargo, veamos cómo se comportan las energías de adsorción del hidrógeno y de relajación. Las energías de adsorción del hidrógeno, de acuerdo a la literatura tomada como referencia, se puede reportar que presenta una dispersión de -4.19 ± 2.05 , lo cual ubica todos los cálculos realizados en el trabajo dentro del intervalo de valores reportados; teniendo en cuenta la gran dispersión que presentan los reportes, vale la pena destacar que los nuestros resultados están muy cercanos al valor reportado por Mehandru y Anderson, quienes usaron un cúmulo de 40 átomos. No existen diferencias significativas entre el cálculo usando el potencial local y el no local.

Las energías de relajación se pueden reportar como de -2.36 ± 0.73 . Como se puede apreciar los resultados también se encuentran dentro del intervalo de dispersión de cálculos reportados, excepto en B.

El mejor compromiso entre energía y distancias del dímero se da para el cálculo C, en el cual se aplicó el potencial de *BLYP*. En este caso se observa una diferencia grande entre el valor calculado partiendo de la superficie no relajada a la relajada y el realizado considerando las superficies no relajada monohidrogenada y relajada monohidrogenada. Sin embargo, como era de esperar, en ninguno de los dos casos fue encontrada barrera de Energía de Activación, por lo que pensamos que ambos procesos pudieran ser probables.

Después de éste análisis, podemos concluir que en el estudio energético del mecanismo de reacción para el crecimiento de diamante (i) el uso del cúmulo de 9 átomos no debe afectar los resultados, siempre y cuando se realice una optimización completa de las estructuras participantes; (ii) el uso del potencial *BLYP* podría ser el más favorable, y será el utilizado.

4.3.2 Análisis de Geometrías y Enlaces

Una vez que se forma la superficie (100) de diamante, ésta se encuentra totalmente desbalanceada de carga, ya que los carbonos superficiales han reducido a 2 su número de coordinación. Aún cuando, como se señaló en el capítulo anterior, esta pueda adquirir una configuración $sp_2^1 sp_2^1 sp_3^2$, será una estructura menos estable que aquellas en las cuales pudo aumentar su número de coordinación (enlaces). Esto puede ser visto mejor en el esquema que se muestra en la figura 4-4. Obsérvese que todos los procesos en los que la superficie no relajada

configuración sp_2' sp_2' sp_2^2 , será una estructura menos estable que aquellas en las cuales pudo aumentar su número de coordinación (enlaces). Esto puede ser visto mejor en el esquema que se muestra en la figura 4-4. Obsérvese que todos los procesos en los que la superficie no relajada aumenta su número de coordinación, son procesos exotérmicos. En general, los procesos de hidrogenación cualquiera sea la vía, están alrededor de -4.32 ± 0.54 . Sin embargo, el proceso de relajación, a partir de la superficie no relajada monohidrogenada produce un cambio de energía potencial de -1.49eV versus -2.02eV cuando la relajación va de la superficie no relajada a la relajada; éste último valor, es el mas cercano a los reportados.

Dos de los procesos mas discutidos han sido el de la deshidrogenación (c), partiendo de la superficie dihidrogenada para dar la monohidrogenada y el de la monohidrogenación, partiendo de la superficie relajada sin hidrógenos(b).

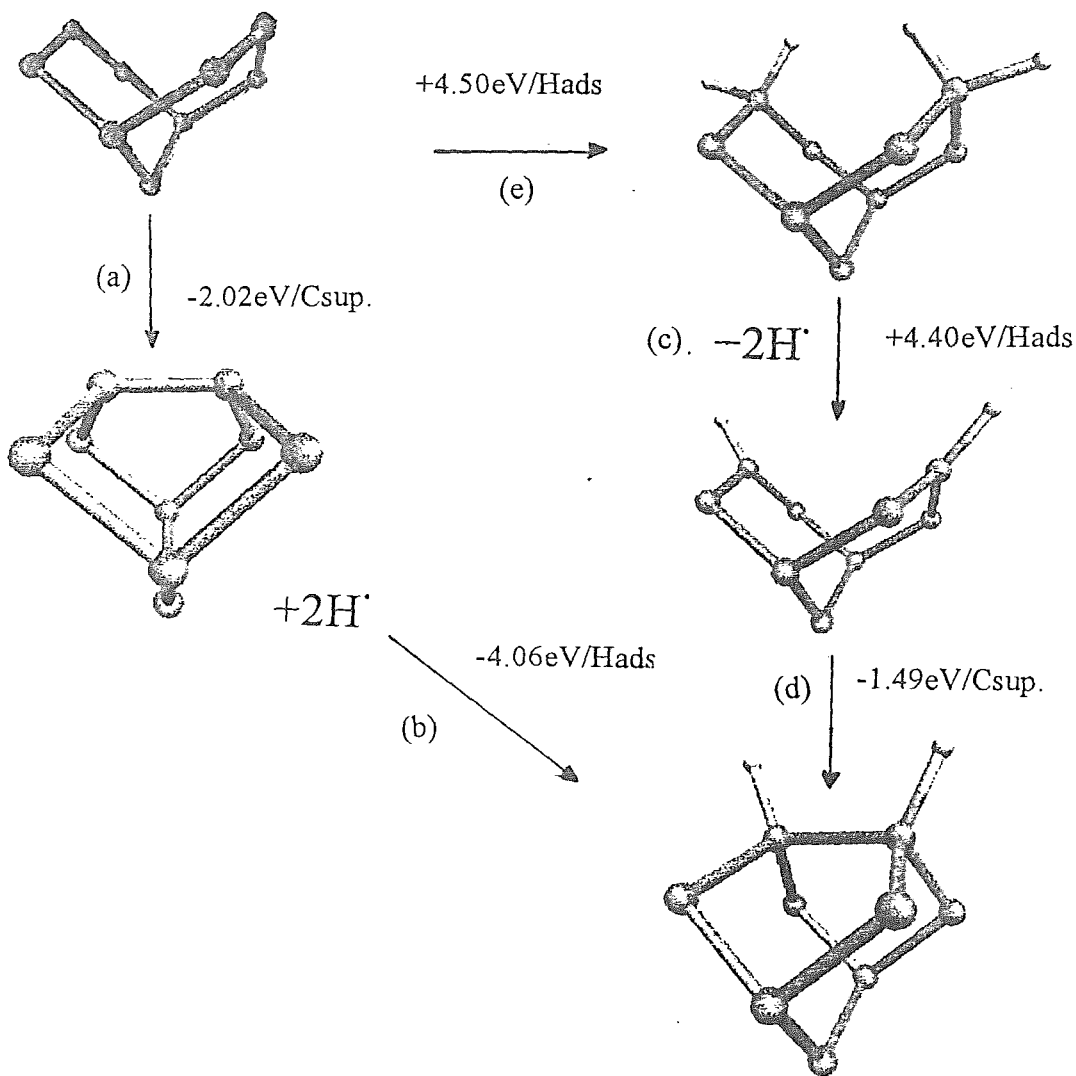


Figura 4-4 Cambios de Energía asociados a diferentes vías de Relajación e Hidrogenación de la Superficie (100) usando el cúmulo de 9 átomos.

En el primer caso el resultado nos dio un proceso endotérmico, lo cual contradice los reportes existentes acerca de que en la superficie dihidrogenada la repulsión entre los hidrógenos desestabiliza la estructura. Esta contradicción puede atribuirse en este caso, al cúmulo utilizado, ya que el proceso de optimización total con el cúmulo de 9 átomos da mas posibilidades de acomodo a los hidrógenos, minimizando los efectos de repulsión. Esto pudiera resolverse trabajando con un modelo de cúmulo embebido o con un cúmulo donde existiesen al menos un par de carbonos superficiales rodeados de vecinos. Un modelo como este último, fue trabajado por Huang y Frenklach y obtuvieron una variación de Energía Potencial de -1.8eV .

En el segundo caso, resulta interesante seguir este proceso a través de ciertos índices que aparecen en la tabla 4-6.

Tabla 4-6 Análisis del proceso de monohidrogenación de la superficie relajada

Superficie	q(C1)	q(C2)	q(C3)	p(C1-C1)
C(100)2x1	+0.127	-0.487	+0.040	1.44
C(100)2x1:H	-0.045	-0.463	+0.042	0.77

En general, la segunda capa de la superficie tiende a retener densidad electrónica tomada de la capa superficial, y en el caso de la superficie relajada esta desactivación de la capa superficial por la segunda capa es ligeramente mayor. Sin embargo, como puede observarse, el proceso de monohidrogenación tiende a compensar ésta deficiencia, e incluso los carbonos superficiales quedan ligeramente cargados negativamente, como resultado de la diferencia de electronegatividades existente en el enlace *C-H*. Evidentemente, este proceso favorece la estabilidad del sistema. Los órdenes de enlace (*p*) nos dicen que la relación entre ambos es de 1:1.87 lo que indica que, en efecto, como se ha planteado en la literatura el enlace *CI-CI* en la superficie relajada tiene carácter de doble enlace y la monohidrogenación lo reduce a simple enlace. Las distancias de enlace *CI-CI* que aparecen en la tabla 4-1, también lo confirman.

El cúmulo correspondientes a la superficie no relajada y no relajada hidrogenada es muy abierto y aplanado con distancias de enlace de 3.3 y 3.22 aproximadamente y ángulos de enlace $C_2C_1C_2$ de 114.6° y 119.9° : sin embargo, la relajación reduce el ángulo a 113.5° , y la monohidrogenación con 107.0° , lo acerca mas aún a los valores del bulto. El hidrógeno por su parte, presenta una inclinación de 36.8° respecto a la normal en la no relajada y en la monohidrogenada de 23.4° , este último, muy parecido al reportado por Mehandru y Anderson que es de 21° .

La figura 4-5 muestra la región de probabilidad correspondiente al *HOMO* para la superficie no relajada(a), la relajada(b) y la relajada monohidrogenada(c). Obsérvese que en la primera y la tercera la simetría corresponde a la de un orbital tipo σ . En la superficie no relajada el orbital se encuentra localizado en la superficie, lo que pudiera asociarse con la hipótesis del par libre sp^2 formulada en el capítulo anterior al analizar las correspondientes curvas de *DE*.

En cambio el *HOMO* en la superficie relajada monohidrogenada, se extiende hacia los átomos de carbono de la segunda y tercera capa, exhibiendo un carácter mas bien enlazante. Ello permite además, confirmar la conclusión obtenida del análisis de las curvas de *DE* en el capítulo anterior, en el sentido de la no existencia de Estados Superficiales llenos (por debajo del nivel de Fermi) en estas superficies y la no reactividad de la misma. Evidentemente, las superficies relajadas

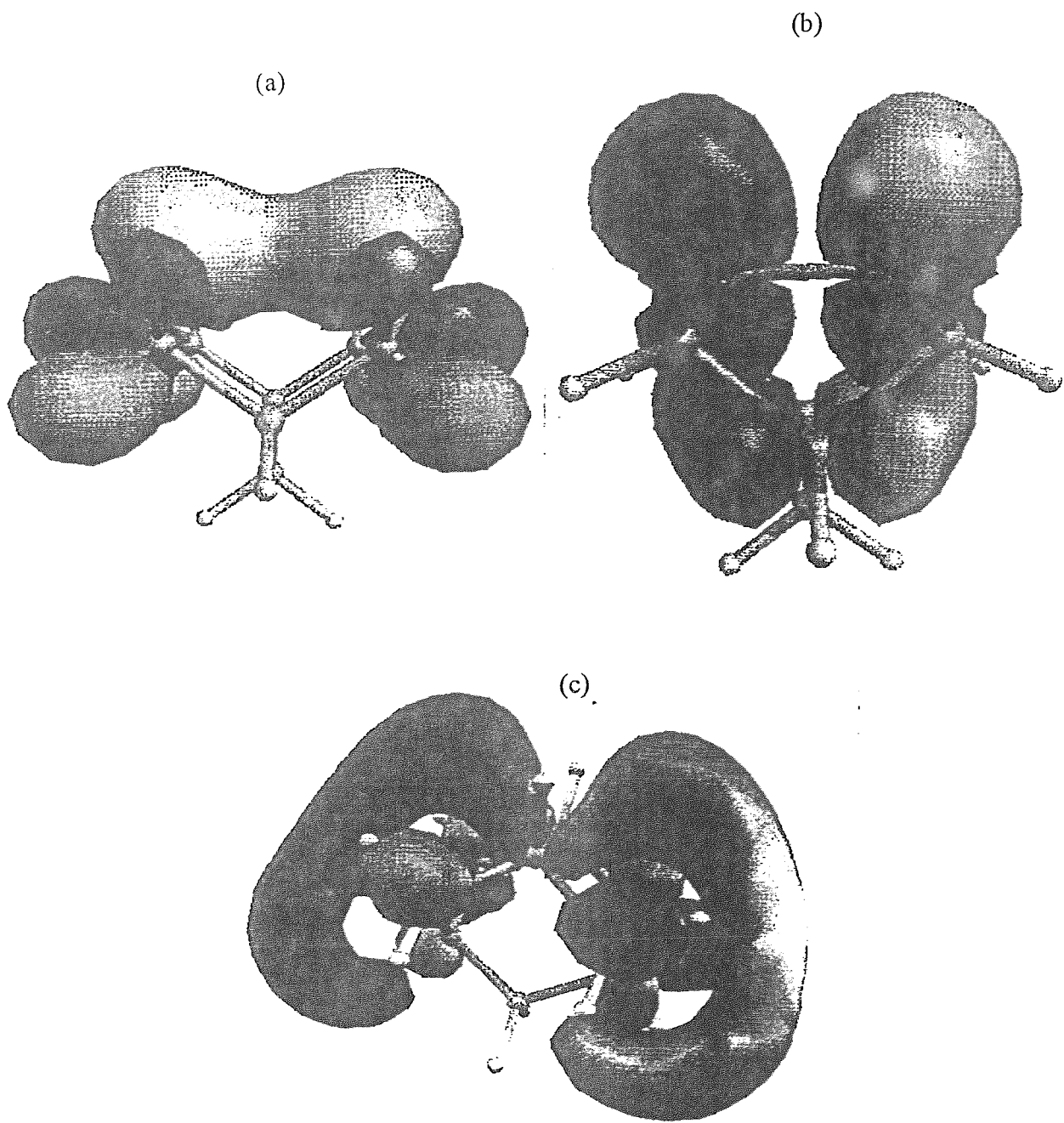


Figura 4-5 Diagrama de *OM-HOMO* para la Superficie no Relajada s/hidrógenos (a) , la Superficie Relajada s/hidrógenos(b) y la Superficie Relajada monohidrogenada (c).

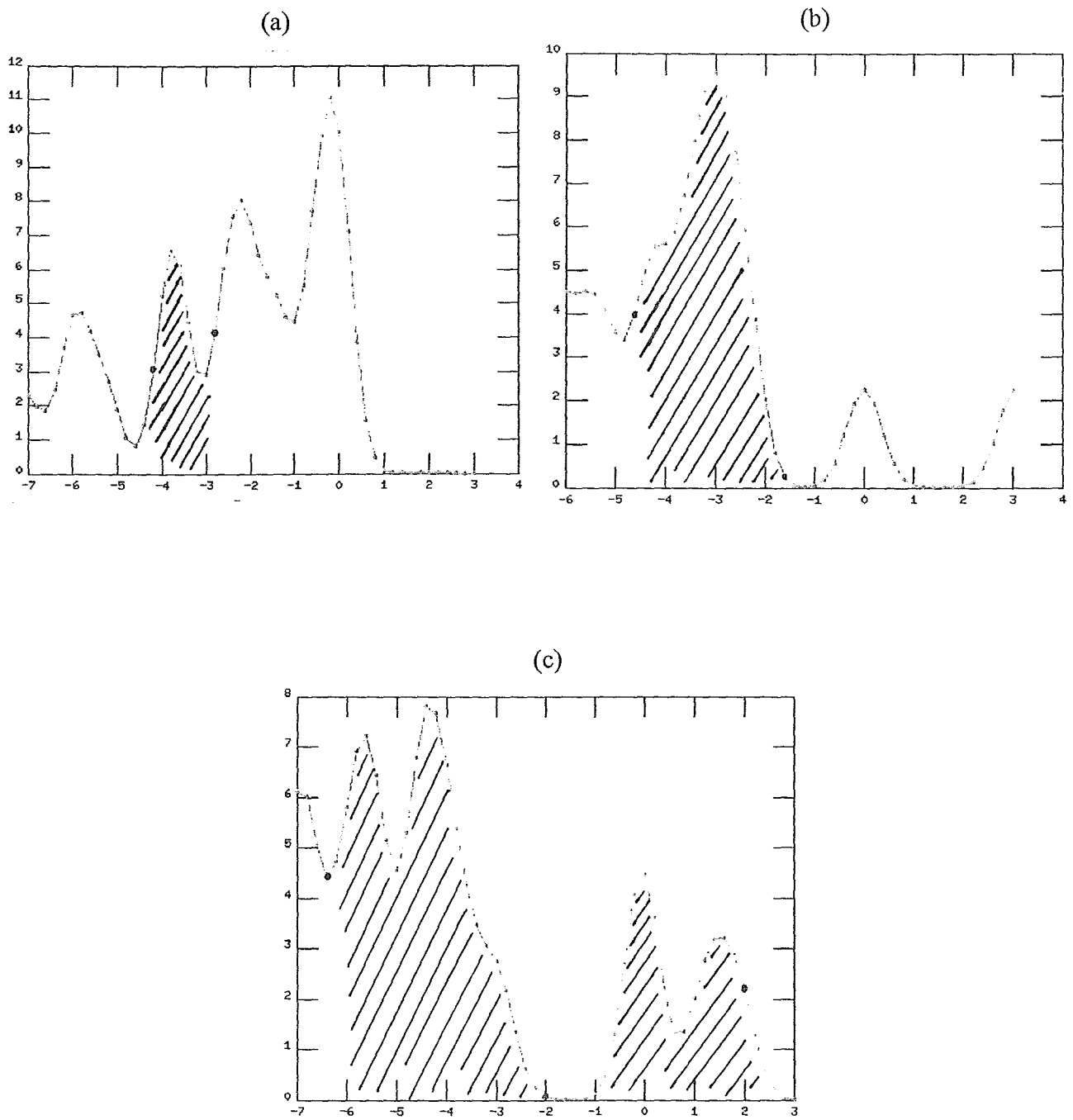


Figura 4-6 Curvas de Densidad de Estados de la Superficie no relajada(a), relajada(b) y relajada monohidrogenada(c).

monohidrogenadas son superficies estables, y solo condiciones como las que se dan en un proceso CVD, con la presencia de especies muy reactivas como son los radicales pudieran producir la salida de los hidrógenos.

En el caso de la superficie relajada podemos observar que el *HOMO*, es un orbital *p*, lo que nos indica que, en primer lugar, existen un dímero con carácter de doble enlace y en segundo lugar, el orbital *p* es el más reactivo, y el más propenso a cambiar su simetría. Por tanto, ante la posibilidad de monohidrogenación de la superficie, se favorece la transformación de los carbonos superficiales con configuración sp^2 a sp^3 por incorporación del orbital *p*.

Tanto los valores de distancias del dímero, como los órdenes de enlace calculados y el diagrama correspondiente al *HOMO*, nos permiten afirmar que la monohidrogenación transforma la hibridación de los carbonos superficiales de sp^2 a sp^3 y por tanto, queda confirmado el papel del Hidrógeno, al favorecer la configuración sp^3 de los carbonos superficiales, la cual es característica del diamante y no del grafito.

Sobre la superficie no relajada monohidrogenada, queremos hacer un comentario. Los carbonos superficiales presentan una carga de Mulliken de -0.173, lo cual está relacionado con la ligera polaridad del enlace *C-H*; pero una valencia libre de 2.188, indican la avidez de estos átomos por formar más enlaces y pasar mediante un proceso de relajación de un estado triplete a un estado singulete más estable.

La figura 4-6 presenta las curvas de Densidades de Estado, obtenidas por un ajuste gaussiano de los estados (orbitales). Los estados que aparecen entre el *HOMO* y el *LUMO* aparecen como regiones sombreadas. Tanto en la superficie no relajada como en la relajada, el *HOMO* y el *LUMO* están muy cerca y aparece un pico entre ellos; podemos decir que la región entre ellos aparece poblada. En la curva correspondiente a la relajada monohidrogenada, la separación es muy grande, apareciendo un estado al nivel del *HOMO* y otro al nivel del *LUMO*; recordemos en este caso, que el análisis de las curvas de *DE* dio la existencia de una resonancia precisamente en el nivel de Fermi y un estado superficial vacío muy separado de éste. La tabla 4-7 muestra las energías del *HOMO* y el *LUMO*. Dada la forma de cálculo, estas curvas tienen un grado de aproximación grande, factor que se debe tener presente.

Tabla 4-7 Energías del *HOMO* y el *LUMO* para los cúmulos C_9 semejando Superficies (100). (Energías en eV)

Superficie	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Brecha
<i>C</i> (100)	-4.12	-2.88	1.24
<i>C</i> (100)2x1	-4.60	-1.56	3.04
<i>C</i> (100)2x1:H	-6.64	+2.09	8.73

Los resultados de energías de relajación y de monohidrogenación, así como la correspondencia observada entre los resultados en el cálculo de las superficies y el análisis del orbital *HOMO* y la *DE* hecha con el cúmulo, nos permiten concluir que el cúmulo de 9 átomos semeja la superficie y puede ser utilizado en la modelación del mecanismo de reacción.

CAPITULO 5

ENERGETICA Y REACTIVIDAD EN EL MECANISMO INTRADIMERO DEL CRECIMIENTO DE DIAMANTE SOBRE SUPERFICIES (100)

5.1 Evolución de las Hipótesis sobre el Mecanismo de Reacción

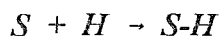
Uno de los primeros estudios referentes al mecanismo de reacción para el crecimiento de diamante fueron hechos por Tsuda y col¹¹³, sobre superficies (111) usando cálculos semiempíricos. Ellos basaron su mecanismo, en la adsorción y posterior interacción entre varios iones metilo (CH_3), como resultado de lo cual, se producían pérdidas sucesivas de 3 moléculas de hidrógeno; las barreras de energía calculados estuvieron entre 17 a 25 kJ mol^{-1} (4 a 6 kcal mol^{-1}). Este mecanismo, descansaba sobre dos conclusiones cuestionables: suponer que la superficie se cargaba positivamente y considerar la existencia de iones metilos, cuando los resultados experimentales¹¹⁴ se inclinaban más hacia la existencia de especies radicáticas.

Posteriormente, Frenklach y Spear¹⁷ propusieron un mecanismo radicalico alternativo para el crecimiento del diamante (111), consistente también de dos pasos: El primer paso de iniciación es la *activación de la superficie por eliminación de un átomo de hidrógeno de la superficie hidrogenada*; en el segundo paso, *la superficie con sitios activos (ó sitios radicales), comienza a adicionar más carbonos por la vía de diferentes especies radicáticas o moléculas presente en el gas-plasma*. Otras reacciones de propagación del paso de crecimiento se encuentran en detalle en el reporte citado. Huang, Frenklach y Maroncelli¹¹⁵ posteriormente, probaron la validez del mecanismo de Frenklach y Spear, mediante cálculos quimicuánticos semejantes a los usados por Tsuda. Este mecanismo, resultó ser un paso importante en el esclarecimiento del proceso de crecimiento del diamante, en la medida en que fue consistente con los estudios cinéticos realizados hasta el momento.

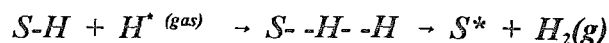
Por su parte, el propio Frenklach,¹¹⁶ presentó posteriormente un detallado mecanismo cinético, basado en un reciente estudio en el que se analizaba por una vía computacional la formación de Hidrocarburos aromáticos policíclicos, los cuales por analogía se pudieran asemejar al proceso de crecimiento de diamante. Como resultado de ello se comprobó la validez de la hipótesis de que el papel de la adición de Hidrógeno era cambiar la hibridación de los carbonos y suprimir el crecimiento de grafito.

Los dos pasos del mecanismo radicalico, planteados por Frenklach y Spear fueron extendidos

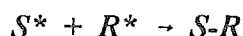
al crecimiento sobre superficies (100), constituyendo así la primera hipótesis, aunque con carácter muy general, del mecanismo de crecimiento sobre estas superficies. En presencia de hidrógeno atómico, las superficies de diamante son fácilmente hidrógenables³⁴:



Asimismo, como la energía de enlace $H-H$ es mayor que la $C-H$, los hidrógenos unidos a la superficie, podrán eliminarse fácilmente¹¹⁷, para formar hidrógeno molecular con los hidrógenos atómicos presentes en el reactor:



Así, la presencia de hidrógeno atómico garantizará una concentración estacionaria de sitios activos en la superficie S lo cual permitirá la adsorción de otras especies radicáticas R^* :



El problema de qué especie es la dominante en el proceso de crecimiento siempre causó una gran controversia. F.G. Celii, por estudios de espectroscopía IR *in situ* usando la técnica Laser¹¹⁸, pudo detectar la presencia de etano, etileno y acetileno, así como de especies radicáticas (metilo y metileno), señalando que la detección de los radicales metilo podían reafirmar la hipótesis de que éste es realmente una especie importante en el crecimiento de diamante, como ya habían señalado otros autores¹¹⁹. Igualmente, datos de espectros de masas recogidos por S.J. Harris¹²⁰ usando la técnica de filamento incandescente le permitieron arribar a la misma conclusión de Celii. Y finalmente, Hirose y Terasawa¹²¹ encontraron que usando cetonas y alcoholes conteniendo grupos metilo, como la acetona y el etanol se lograban velocidades de crecimiento significativas.

Sin embargo, al igual que la hipótesis del metilo como agente precursor del crecimiento del diamante existe también la del acetileno; ambas especies son lo suficientemente abundantes y reactivas como para ser determinantes en este proceso. Como puede apreciarse, aunque la mayoría de los autores señalan la importancia del radical metilo, otros establecen el papel importante del acetileno¹²². Sin embargo, en la actualidad la hipótesis más convincente es la del radical metilo¹²³.

Los primeros trabajos relacionados directamente con propuestas más específicas de los pasos del mecanismo de reacción se deben a Harris¹²⁴ y Garrison et al.¹²⁵ y fueron publicados entre 1990 y 1992. Ambos trabajos utilizaron técnicas de dinámica molecular, con las cuales pudieron evaluar magnitudes termodinámicas y cinéticas, teniendo en cuenta tipos de enlaces, repulsiones estéricas y cambios de hibridación.

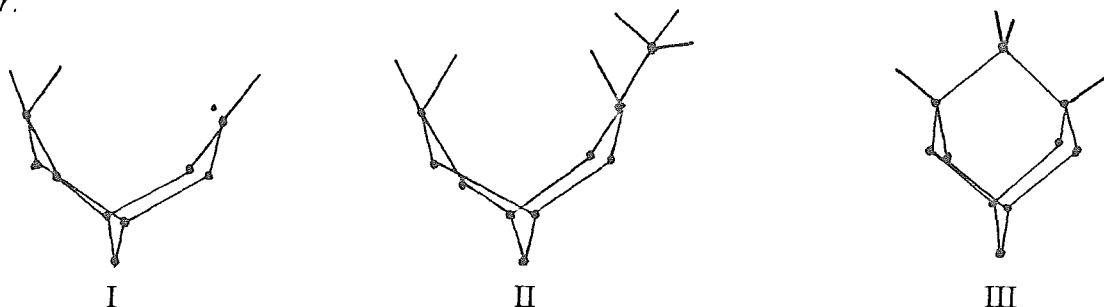
Harris, partiendo de un cúmulo de 9 átomos no relajado y dihidrogenado, planteó en un primer trabajo¹²⁶ un mecanismo que podemos resumir en 5 pasos:

- (1) *Salida de un hidrógeno atómico, el cual se recombina con otro hidrógeno atómico presente en la fase gaseosa para formar hidrógeno molecular y formación de un sitio radical en la superficie. (estructura I)*
- (2) *Adsorción del radical metilo, sobre el sitio radical de la superficie. (estructura II)*
- (3) *Salida de un segundo hidrógeno del grupo metilo para formar un grupo metileno.*

(4) Salida de un tercer hidrógeno, ésta vez de la superficie, para formarse entonces dos sitios radicales.

(5) Formación de una estructura en puente entre los dos carbonos topes a través del CH_2 (Estructura III).

Como se puede apreciar, éste mecanismo transcurre a través de la adición del radical metilo sobre una superficie de diamante con un sitio radical, según se plantea en el mecanismo de *Frenklach y Spear*.



Como resultado de los estudios de Harris, se pudieron derivar dos conclusiones importantes:

- La alta estabilidad de la especie con el CH_2 en puente, la especie final del mecanismo y que de hecho da origen a la primera capa de diamante.

- La velocidad de crecimiento aumenta durante la formación de una capa por la presencia de grupos CH_2 en puente. De acuerdo con lo anterior, cada capa debe ser extensamente completada, para que la próxima comience.

Aunque este trabajo de Harris brindó una gran información acerca del mecanismo de crecimiento de la primera capa, debemos señalar que la estructura de partida era no relajada y dihidrogenada y por tanto no consideró el proceso de relajación de las superficies de diamante y por tanto, la formación del dímero entre los carbonos topes. Por otra parte, y según un análisis de los propios autores, la sobrevaloración de las repulsiones estéricas debidas a tensiones por el tamaño del cúmulo, las cuales se reflejaron en ciertos ángulos $C-C-C$, pudieron introducir un error en el cálculo de las velocidades de crecimiento.

El principal aporte de Harris en este trabajo fue la formación de la estructura con el CH_2 en puente a partir de la salida de un hidrógeno metílico y formación de un radical metileno ávido de enlazarse.

A diferencia del mecanismo propuesto por Harris en el que se partía de superficies no reconstruidas y dihidrogenadas, Garrison se basa en evidencias experimentales¹²⁷, las cuales planteaban que el crecimiento podía ocurrir por las caras reconstruidas, y en cálculos $MM3$ ¹²⁸ en los cuales se demostraba que la superficie dihidrogenada era menos estable que aquella monohidrogenada y dimerizada.

De ésta forma, la propuesta de Garrison plantea la *apertura del dímero* como un elemento necesario para que se inicie el proceso de crecimiento, reportándose una separación entre los carbonos topes de 2.52Å para la superficie no relajada (parámetros del bulto) y 1.41Å para el dímero formado por el proceso de reconstrucción; el cúmulo utilizado fue una loza de 8 capas de átomos de carbono con 32 átomos por capa y una cara expuesta $2 \times 1(001)$ hidrogenada. Las tres primeras capas y aquellas de las ad-especies se sometieron únicamente a las fuerzas debidas a los potenciales de interacción, a las tres siguientes se le adicionaron fuerzas de naturaleza estocástica para simular las

temperaturas deseadas las cuales estuvieron entre 1500 y 2500K; finalmente, las últimas dos capas se mantuvieron rígidas.

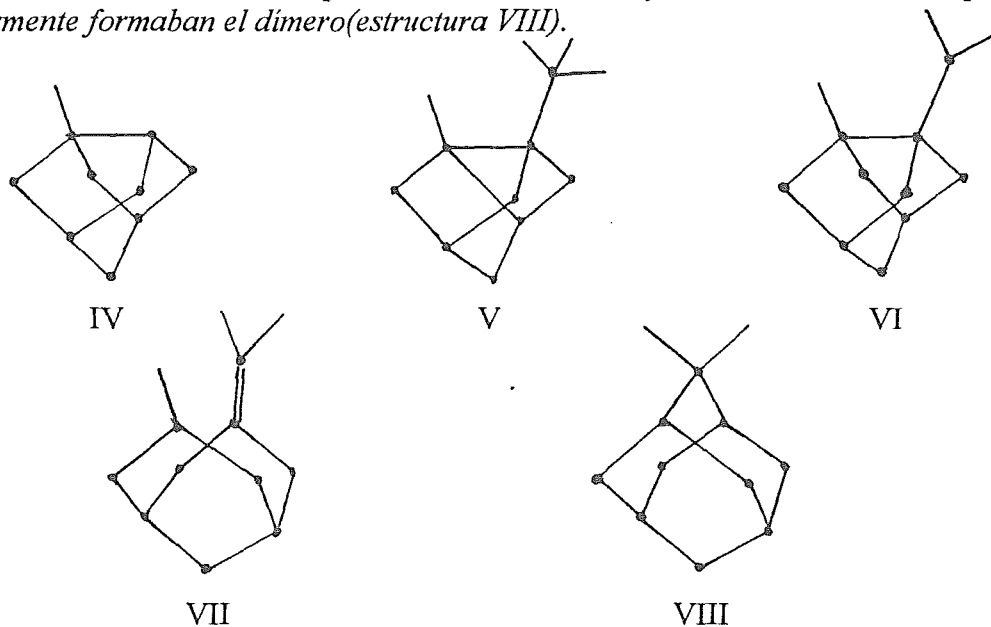
A continuación resumimos los pasos del mecanismo, el cual viene a ser una versión actualizada del mecanismo planteado por Harris:

- (1) Salida de un hidrógeno atómico, para formar un sitio radical (estructura IV).
- (2) Adsorción del radical metilo, sobre un sitio radical de la superficie. (estructura V).
- (3) Salida de un segundo hidrógeno, ésta vez del metilo para formar un grupo metileno radical. (estructura VI)

La tensión surgida en el dímero hace que éste se rompa y se produzca un doble enlace entre el grupo metileno y la superficie, quedando el otro carbono tope como sitio radical.

- (4) Ruptura del dímero (escisión en β) y formación de un doble enlace entre el grupo metileno y uno de los carbonos topes del dímero quedando un sitio radical en el otro carbono tope. (estructura VII)

- (5) Formación de la estructura en puente entre el metileno y uno de los carbonos topes que anteriormente formaban el dímero (estructura VIII).



En el paso (3) el costo energético para eliminar un segundo hidrógeno de un sitio radical en los carbonos dímeros fue mayor, de 4.4eV, que para la salida de un hidrógeno metílico que fue de 4.0eV, por lo que éste último proceso está más favorecido.

Los estados asociados a los pasos (3) y (4) constituyeron mínimos muy cercanos en energías, pero el mínimo encontrado para el estado asociado al paso (5) fue aún más bajo, lo que prueba de nuevo que el estado en puente tiene una alta probabilidad de existencia. Se demostró además, que (i) la formación de una estructura de CH₂ en puente inter-cadenas de dímero era un proceso más lento, que intradímero; (ii) el CH₃ no puede insertarse directamente en puente a los carbonos del dímero.

Pero el aporte más importante de Garrison es el paso (4) en el cual, una vez roto el enlace del dímero, se produce un reordenamiento electrónico que da lugar a un doble enlace entre el grupo metileno y uno de los carbonos que formaban el dímero roto; se plantea éste como un paso

previo a la inserción del CH_2 entre los carbonos topes, para formar la estructura en puente.

Posteriormente Huang y Frenklach¹²⁹ presentaron un estudio mecanicocuántico, usando el método *MNDO* con la aproximación *SCF* para todos los electrones de valencia y un cúmulo de $C_{28}H_{48}$ con tres capas de átomos de carbono. Por ésta vía, fueron calculados los estados de transición y productos intermedios tanto del mecanismo de reacción de Harris, como de un mecanismo semejante al de Garrison, pero sin considerar el paso (4) del doble enlace involucrando al grupo metileno.

En el mecanismo de Harris, fue encontrada una enorme barrera de energía de 80 kcal mol^{-1} para la adsorción del metilo, lo cual no fue encontrado por él; sin embargo, éste es un resultado válido, teniendo en cuenta la repulsión estérica que se produce entre los hidrógenos y el grupo metilo que entra. Recordemos que en este mecanismo se parte de la estructura dihidrogenada.

Los cálculos efectuados para el mecanismo que parte de una superficie relajada y monohidrogenada involucraron barreras de energías aceptables excepto una barrera de $55.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, que surge de no considerar el paso (4) del mecanismo de Garrison como un paso previo al (5) que forma la estructura en puente.

Asimismo, Huang y Frenklach investigaron otros posibles pasos del mecanismo, los cuales les permitieron arribar a conclusiones importantes:

- Debido a la repulsión entre los átomos de hidrógeno, la estructura no relajada y dihidrogenada es menos estable que la superficie relajada y monohidrogenada, encontrándose en ésta última una distancia del dímero de 1.64 \AA .

- Se confirma el paso (3) del mecanismo de Garrison, al encontrar que la salida del hidrógeno de la superficie tiene un costo energético mayor que del grupo metilo.

- Se confirma que la entrada directa en puente del metilo sobre una estructura relajada biradicálica no es un proceso favorable respecto a la entrada sobre una estructura monoradical; éste es un proceso endotérmico con una barrera de activación de $58.4 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En un trabajo posterior, Harris¹³⁰ incluye el mecanismo sugerido por Garrison que parte de la superficie reconstruida y donde el CH_2 se inserta en el dímero, con el ya planteado anteriormente por él, que ajustó a lo que ocurriría en la región interdímero. Para evaluar esto, Harris trabajó con una loza de 8 capas y 20 dímeros en la superficie, lo que dio una estructura de 330 átomos de carbono, y para evitar problemas de flexibilidad adicional debidas al carácter finito del modelo, el movimiento de los átomos de la base y los bordes fue restringido. La reacción superficial, desde luego fue desarrollada en la zona central de la capa superficial y las condiciones de temperatura y presión consideradas en el proceso de simulación fueron de 1200 K y 20 torr respectivamente.

Al igual que Garrison, Harris encuentra que la vía intradímero es mas lenta y por tanto, en un proceso como éste donde ambas vías son necesarias, ésta última constituye el paso lento del mecanismo y por tanto determina la velocidad del proceso. De esta forma, la nueva versión de Harris plantea un mecanismo en dos partes: *intradímero e interdímero*.

- *Mecanismo intra-dímero*; esencialmente es el mecanismo de Garrison, el cual culmina con la estructura del CH_2 en puente. Sin embargo Harris añade dos pasos rápidos e irreversibles, derivados de la inserción de otro CH_2 en puente en el dímero contiguo, pero dentro de una misma cadena de dímeros. Los datos termodinámicos mostraron, que en un siguiente paso, la estructura debe evolucionar hacia una configuración eclipsada mas estable y para ello tratará de formar un nuevo dímero, lo cual se logrará por la salida consecutiva de dos hidrógenos de los CH_2 interactuantes. De

ésta forma, la capa $n+1$, presentará de nuevo un patrón (100)-2x1:H. Este proceso es francamente irreversible, con una energía libre muy negativa.

- *Mecanismo inter-dímeros*; es el mecanismo planteado inicialmente por el propio Harris, partiendo de la estructura dihidrogenada.

Se concluyó que la velocidad de ésta parte del mecanismo está determinada por el proceso de adición de CH_3 .

Algunas conclusiones adicionales pudieron sacarse de éste estudio:

- La velocidad de crecimiento calculada, presenta inicialmente un comportamiento lineal; sin embargo, después de 100ms el crecimiento de ésta parte del mecanismo alcanza un estado estacionario. Esto fue explicado por Harris señalando que el período estacionario podía deberse al proceso en el que, una vez completada la mitad de la monocapa $n+1$ (mecanismo intradímero) comenzarían a llenarse los sitios interdímeros hasta el completamiento de esa monocapa.

- Ambos mecanismos contribuyen igualmente al proceso de crecimiento, en la medida en que la superficie (100)-2x1:H contiene la misma cantidad de sitios dímeros que de sitios interdímeros.

- El crecimiento de la capa $n+1$ puede comenzar solo por el mecanismo intradímeros, puesto que la estructura en puente interdímeros siempre estaría sujeta a más tensiones aun cuando los sitios de dímeros contiguos ya se hayan transformado en estructuras de CH_2 puente.

- El mecanismo no se ve afectado por la topología del sitio (escalones o terrazas, por ejemplo); el efecto de estos solo se observará en la tendencia a un crecimiento preferencial por aquellos sitios con menos problemas estéricos, que serán desde luego los escalones.

Obsérvese que la estructura con el CH_2 en puente es la estructura básica del mecanismo. La principal dificultad de éste mecanismo está en que la inserción del CH_3 en un sitio dímero es mucho más rápida que en un sitio interdímero dihidrogenado.

Skokov y Frenklach¹³¹ efectuaron estudios de simulación por dinámica molecular a 1200K, seguidos de cálculos semiempíricos.

La superficie fue calculada de forma combinada, por un hamiltoniano semiempírico del tipo *PM3* y un potencial empírico y la configuración resultante, minimizada energéticamente por Hartree Fock no restringido. Los cúmulos básicos fueron de $C_{40}H_{52}$ y $C_{45}H_{60}$, los cuales estaban embebidos en cúmulos de 320 y 545 átomos.

La adsorción del radical metilo a un sitio radical, dentro del mecanismo de dihidruro de Harris, produce una gran barrera de energía de activación por la existencia de problemas estéricos.

Sobre ésta base, Skokov y Frenklach analizaron todas las combinaciones posibles de interacción del CH_3 con variados sitios superficiales y encontraron que la adsorción a un sitio radical perteneciente a un dímero es un proceso irreversible y no presenta barrera de energía potencial. Sin embargo, Huang y Frenklach reportaron la existencia de una pequeña barrera de energía de activación.

La formación del doble enlace del grupo metileno como paso necesario para la escisión del dímero, también fue estudiada, encontrándose una barrera de energía potencial de $12.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, mucho menor que la encontrada sin considerar este paso.

Otros autores como Zhu y co.¹³² han planteado hipótesis acerca de una posible migración del sitio radical, pero al parecer ésta vía no compete con la planteada por Garrison.

Mehandru y Anderson⁵³ hicieron estudios de adsorción, migración y enlace del CH_3 y el CH_2 sobre sitios vacantes de hidrógeno en superficies monohidrogenadas; en el primer caso el enlace por un solo sitio de la superficie era el más fuerte (3.38 eV de energía de enlace y 1.59 Å de distancia C- CH_3 , con una inclinación de 19° respecto a la normal a la superficie), pero en el segundo, el enlace formando una estructura en puente con los dos carbonos topes que forman el dímero fue el más favorecido (6.30 eV de energía de enlace y 1.52 Å de distancia C- CH_2); también estudiaron la posibilidad de migración de las especies radicales metilo y metileno en busca de nuevos sitios de adsorción y evaluaron las barreras de migración de las mismas por la superficie a través de diversos caminos; la barrera de migración para el CH_3 resultó ser más alta y algo más variable de un camino a otro que para el CH_2 ; de esta forma, podemos decir que en el CH_3 la migración estará condicionada por la formación de sitios radicales pero en el caso del CH_2 la semejanza en las barreras de migración calculadas por los caminos analizados y su bajo valor sugiere que éste no tiene una dirección preferencial en su movimiento y que es más móvil que el CH_3 , en las condiciones en que se desarrolla la deposición química.

Cálculos de simulación por dinámica molecular usando un potencial semiclásico de muchos cuerpos para interacciones en hidrocarburos han sido desarrollados por Ulloa y co.⁵⁰; en su trabajo, usaron una loza de 8 capas con 4 átomos de carbono por capa y modelaron el proceso de adsorción y desorción de radicales metilo. Ellos también encontraron que (i) la probabilidad de adsorción es mayor cuando la incidencia de los radicales metilo es normal a la superficie; (ii) no se produce quimisorción del radical metilo sobre la superficie totalmente cubierta de hidrógenos, sino que es necesario que exista un sitio radical sobre la superficie; (iii) no se observaron cambios significativos en la dinámica de la deposición cuando la temperatura se incrementó por encima de 900 K.

En conclusión, los cálculos hasta ahora realizados, muestran que el mecanismo intradímero o mecanismo de Garrison es el más adecuado para describir la formación de la estructura de CH_2 en puente.

Y precisamente, sobre éste mecanismo es que realizamos nuestro estudio.

5.2 Energética y reactividad del mecanismo intradímero.

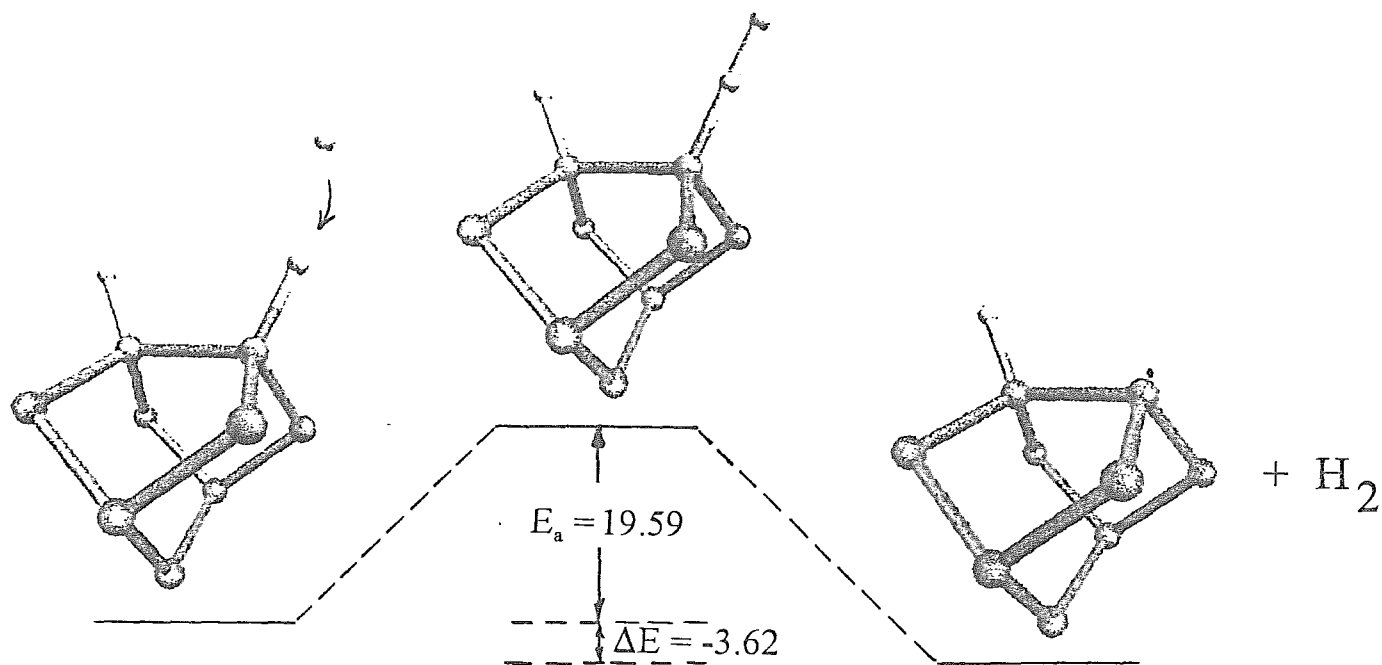
Para el mecanismo intradímero estudiamos las diferentes etapas, evaluando las energías y barreras de activación asociadas a cada una de ellas.

A continuación reproducimos los pasos junto, con una representación de los mismos, utilizando las geometrías encontradas; en el caso de los reaccionantes y productos, las geometrías fueron encontradas por optimización completa de las estructuras.

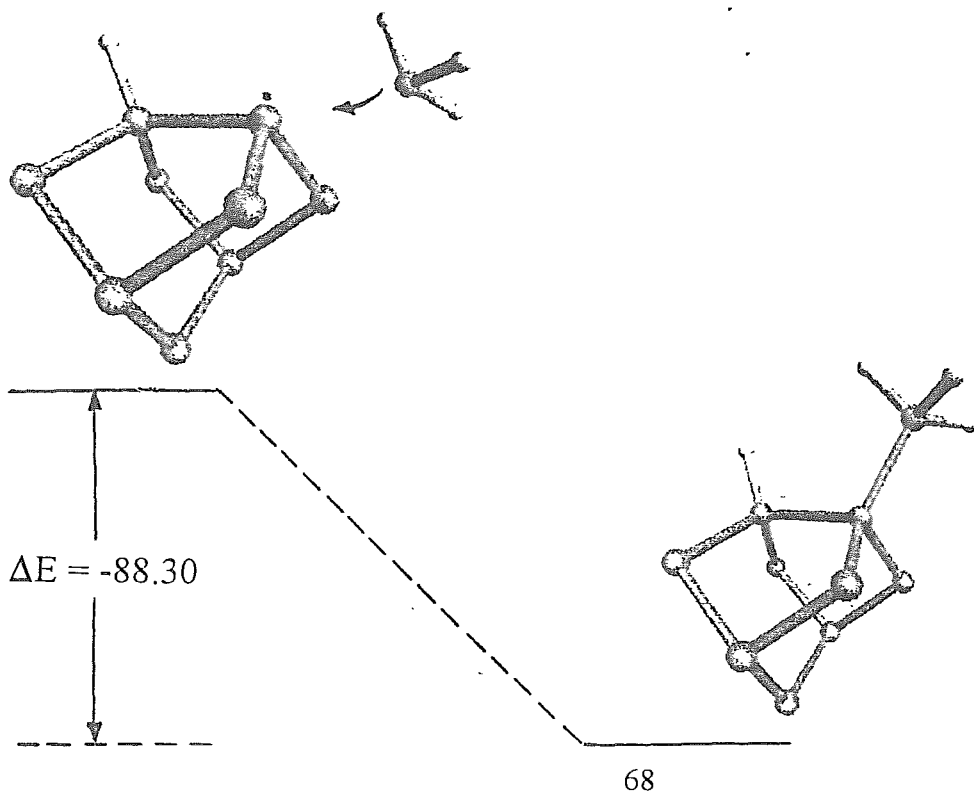
En los Estados de Transición, solo fueron optimizados los adsorbatos y la primera capa, excepto en el paso de escisión del dímero donde también fue optimizada la segunda capa. Nótese que el paso 5 del mecanismo de Garrison ha sido desdoblado en dos pasos, correspondientes a la formación de la estructura en puente primero y la adsorción de hidrógeno sobre la superficie que está formando un sitio radical.

Asimismo, la tabla 5-1 muestra los resultados obtenidos, en comparación con los calculados por Huang y Frenklach. El *Anexo IV* muestra las Energías Totales para cada uno de los procesos elementales del mecanismo.

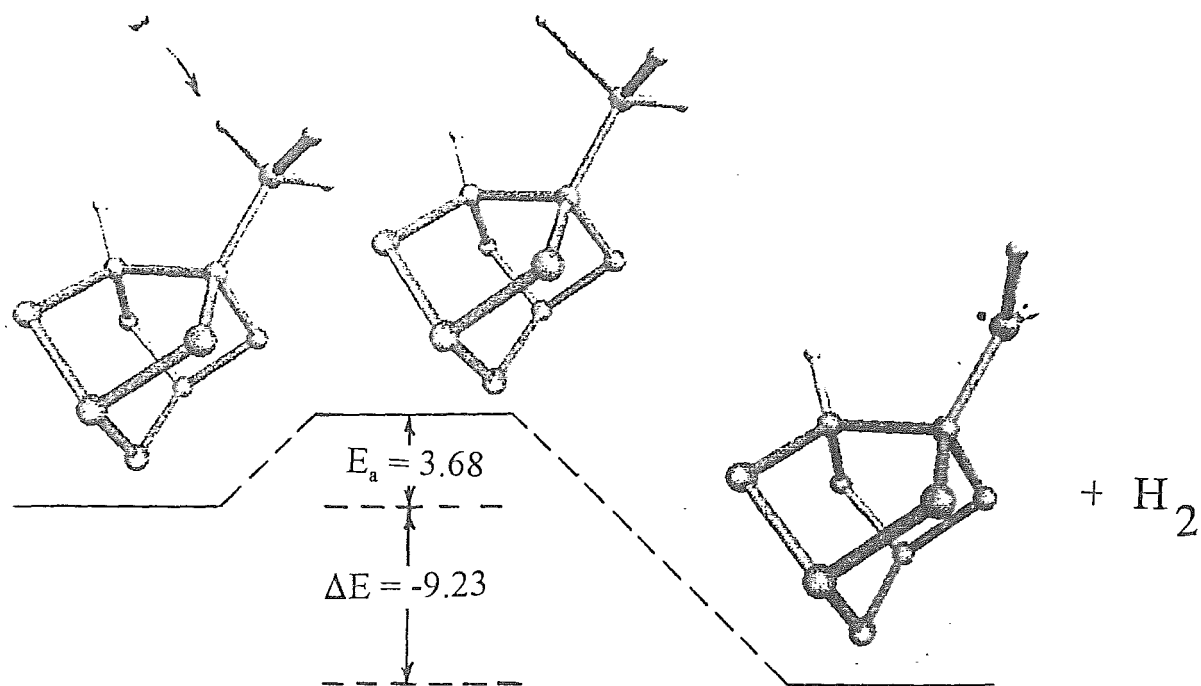
(1) Salida de un hidrógeno atómico, para formar un sitio radical.



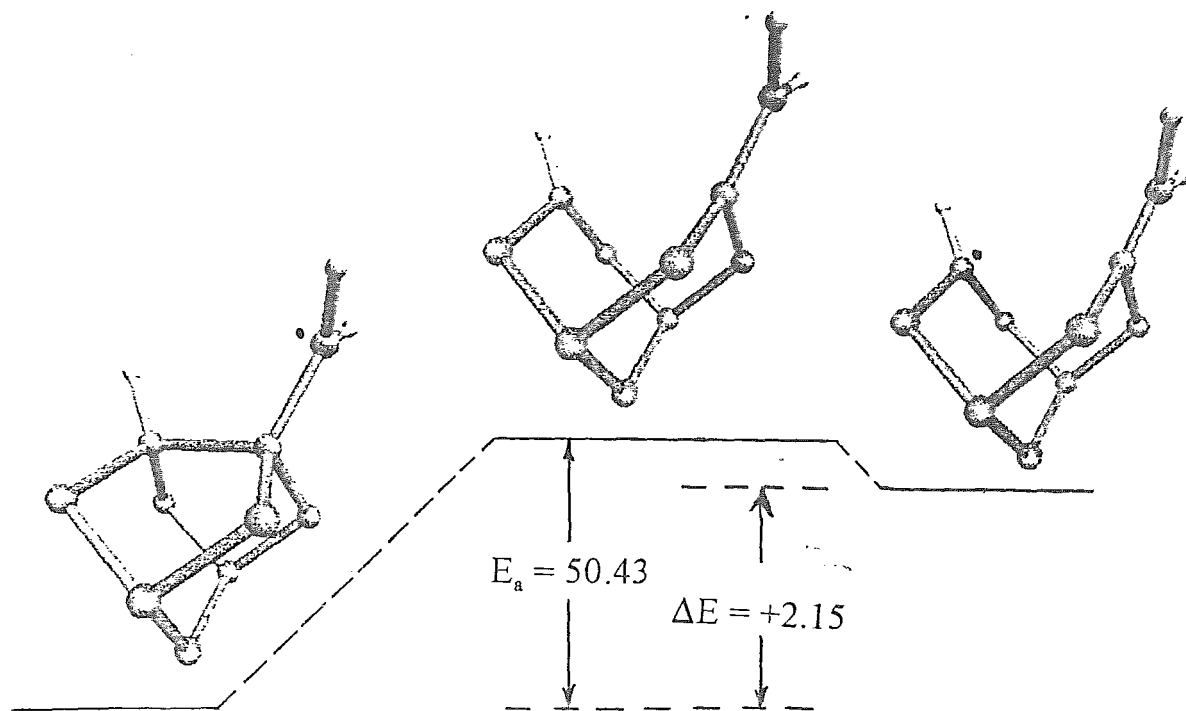
(2) Adsorción del radical metilo, sobre un sitio radical de la superficie.



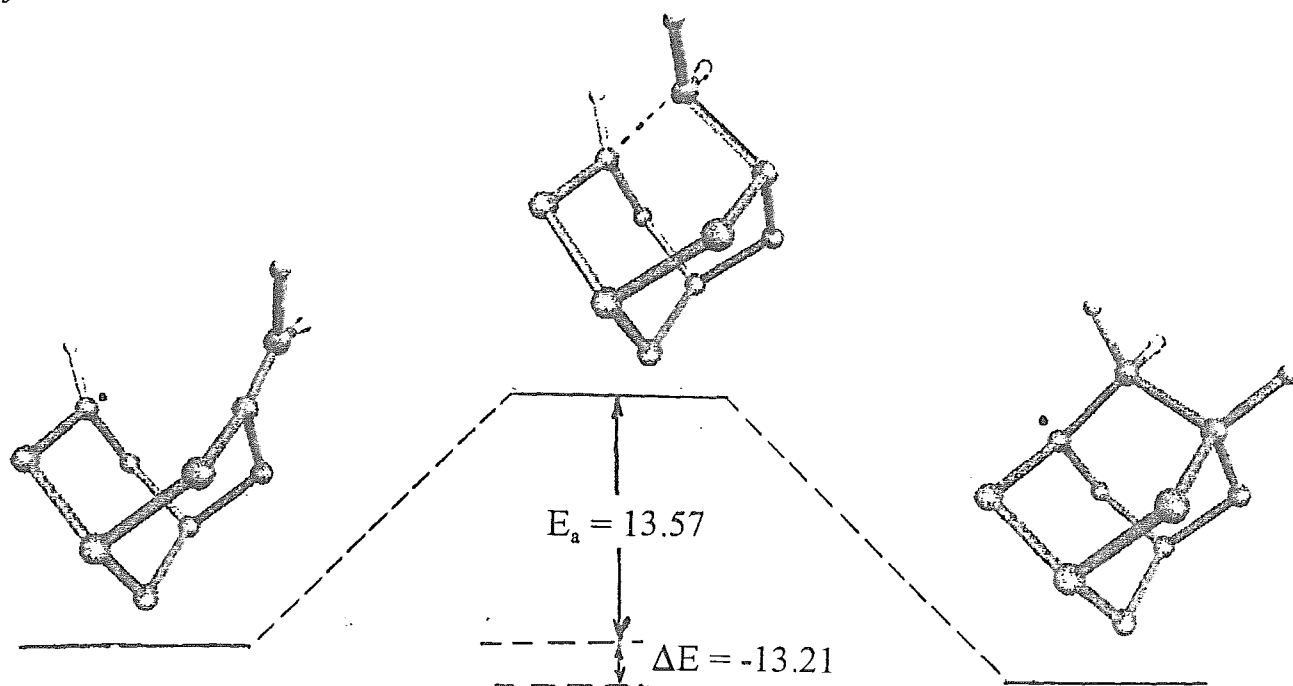
(3) Salida de un segundo hidrógeno, ésta vez del metilo para formar un grupo metileno radical.



(4) Ruptura del dímero (escisión en β) y formación de un doble enlace entre el grupo metileno y uno de los carbonos topes del dímero.



(5) Formación de la estructura en puente entre el metileno y los carbonos topes que anteriormente formaban el dímero.



(6) Adsorción del hidrógeno sobre la superficie.

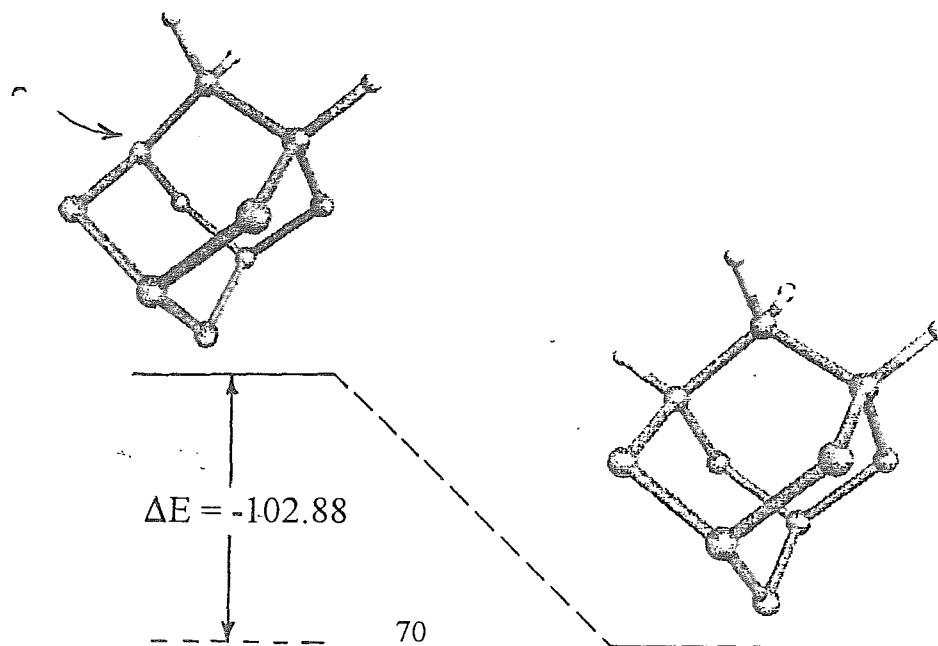


Tabla 5-1 Estudio Energético¹ del mecanismo Intradímero de Garrison

Pasos	Cálculos de Huang y Frenklach		Cálculos del presente trabajo	
	Ea	ΔH	Ea	ΔH
1	17.9	-17.8	19.59	-3.62
2	32.6	-29.7	-	-88.30
3	17.8	-30.1	3.68	-9.23
4	-	-	50.43	+2.15
5	55.1	+4.4	13.57	-13.21
6	-	-	-	-102.88

¹ Energía en kcal mol⁻¹

En el orden cualitativo, se observa que en ambos estudios los tres primeros pasos del proceso son exotérmicos y solo difieren en el paso 5; sin embargo, este paso no puede ser comparado, pues Huang y Frenklach consideraron en un solo paso la ruptura del dímero y la formación posterior del puente; en este trabajo, hemos considerado dos pasos consistentes en la formación del grupo metilideno, durante el cual se rompe el enlace del dímero a costa de la formación de un doble enlace entre el carbono superficial y el carbono del adsorbato y después, la posterior formación de la estructura en puente.

Obsérvese que en nuestros resultados, los procesos asociados a la adsorción de alguna especie sobre la superficie son fuertemente exotérmicos, lo cual es lógico si tenemos en cuenta que se está formando un enlace. En el paso 2 se está formando un enlace C-C y en el paso 6 un enlace C-H y precisamente las energías de enlace para la formación de estos enlaces, reportadas termodinámicamente son $104.8 \pm 0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $89.8 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los enlaces H-CH₃ y CH₃-CH₃, respectivamente. En ambos procesos además, no encontramos barreras de energías de activación, lo cual, en el caso de la adsorción del metilo, está acorde con los resultados de Sokokov *et al.* y en general con el hecho de que ambos procesos de adsorción, deben favorecerse significativamente puesto que están interaccionando un sitio radical de la superficie y una especie radical del medio. Por tanto, consideramos que, en ese sentido nuestros resultados son mas cercanos a lo que debe esperarse.

Con respecto al paso 3, según reportan Huang y Frenklach, las barreras de energía en los pasos 1 y 3, donde se produce la salida del hidrógeno son muy parecidas. Sin embargo, nuestros resultados indican, que la salida de un hidrógeno del grupo metilo es mucho mas fácil que la salida del hidrógeno de la superficie, lo cual es lógico, si tenemos en cuenta, en primer lugar, la gran estabilidad que ya vimos, presenta la superficie relajada monohidrogenada; y en segundo lugar si consideramos que los cálculos de cargas (poblaciones de Mulliken), señalan un exceso de carga negativa de -0.61 para el carbono del metilo, mientras que el carbono superficial en la superficie monohidrogenada tiene un defecto de carga (de Mulliken) de +0.127. La marcada diferencia de carga,

deberá afectar la polaridad del enlace $C-H$ y por tanto, ello influirá en la mayor o menor facilidad de salida del hidrógeno. Por otra parte, los propios cálculos de Huang y Frenklach demostraron que en el paso 3, la salida del hidrógeno metílico, presenta menor barrera de energía de activación que la salida del hidrógeno superficial, y éste último proceso es muy parecido al correspondiente al paso 1; por tanto, debe esperarse que ambas barreras sean marcadamente diferentes.

Es importante señalar, que las barreras de energía de activación encontradas por ambos cálculos para el paso 1 son practicamente la mitad que la encontrada experimentalmente por Hamza para la salida de dos hidrogenos de la superficie dihidrogenada (35 ± 2 kcal mol⁻¹).

Otro aspecto que resulta interesante es que, tanto en los cálculos de Huang y Frenklach como en los nuestros, la formación de la estructura del CH_2 en puente es la que presenta la mayor barrera de energía. Al parecer, la ruptura del dímero resulta el paso mas dramático energéticamente. Eso se puede apreciar mejor en nuestros cálculo, donde el paso de ruptura del dímero y el de posterior formación del puente por cambios en el ángulo de enlace ($C_1C_1C_m$) han sido separados en dos.

Para que el potencial electrostático sirva como herramienta predictiva de las interacciones moleculares, la energía electrostática tiene que predominar sobre las contribuciones dispersivas, de polarización de intercambio y de transferencia de carga; ésta última, para reacciones entre radicales contribuye con un 80% aproximadamente, de tal forma que es el término predominante. No obstante se estimó conveniente presentar un mapeo del Potencial Electrostático, para una estructura clave del mecanismo: aquella en la cual debe darse inicio al proceso de ruptura del dímero. El mapeo se ha hecho en el plano que bisecta al dímero; puede observarse que la interacción del metileno con el hidrógeno superficial esta impedida por una barrera, lo que no ocurre en la zona que involucra al dímero y al enlace entre el carbono del metileno y el carbono superficial (C_m-C1). Lo anterior puede ser un elemento mas, aunque no decisivo para afirmar que en el proceso de formación del CH_2 en puente, están involucrados tanto el dímero, como el enlace C_m-C1 .

El balance de la discusión que hemos hecho nos permnité aseverar, que la utilización de la *TFD*, a través del programa *DGauss* puede ser útil para el estudio energético de un mecanismo de reacción, particularmente con el uso del potencial de intercambio y correlación no local de Becke-Lee-Yang-Parr (BLYP) y la función base *DZVP2*. Los resultados obtenidos, usando cúmulos de 9 átomos de carbono, optimizados totalmente en el caso de las estructuras bases y parcialmente en el caso de los estados de transición son comparables y en algunos casos mas consistentes con otros realizados con cúmulos mucho mayores. Esto puede ser explicable, teniendo en cuenta el carácter localizado a nivel de interacción orbital que tienen los procesos de quimisorción, a diferencia de otros procesos superficiales como los de migración, que presentan un carácter mas dinámico y por tanto, mas dependientes de la movilidad de la especie.

Es por ello que quedaría para un trabajo futuro, el caso interdímico, en el cual, según la hipótesis mas aceptada, la base está en los procesos de migración de los dímeros y los CH_2 en puente.

Sokokov et al. encontraron, que la recombinación de radicales va dirigida a la reconstrucción de la superficie, produciéndose de nuevo dímeros y consideraron la formación de dímeros en regiones interdímeros. Por otra parte, el estudio de la migración de grupos CH_2 permitió establecer que, luego de un tiempo cuando la mayor parte de los sitios dímeros han sido sustituidos por estructuras de CH_2 en puente, deben comenzar a llenarse los sitios interdímeros por migración de los CH_2 en puente. Se sugiere entonces, que a partir de éste momento comenzará a funcionar un mecanismo en el que el CH_2 migrará a través de reacciones donde una estructura en puente es rota para formar un radical

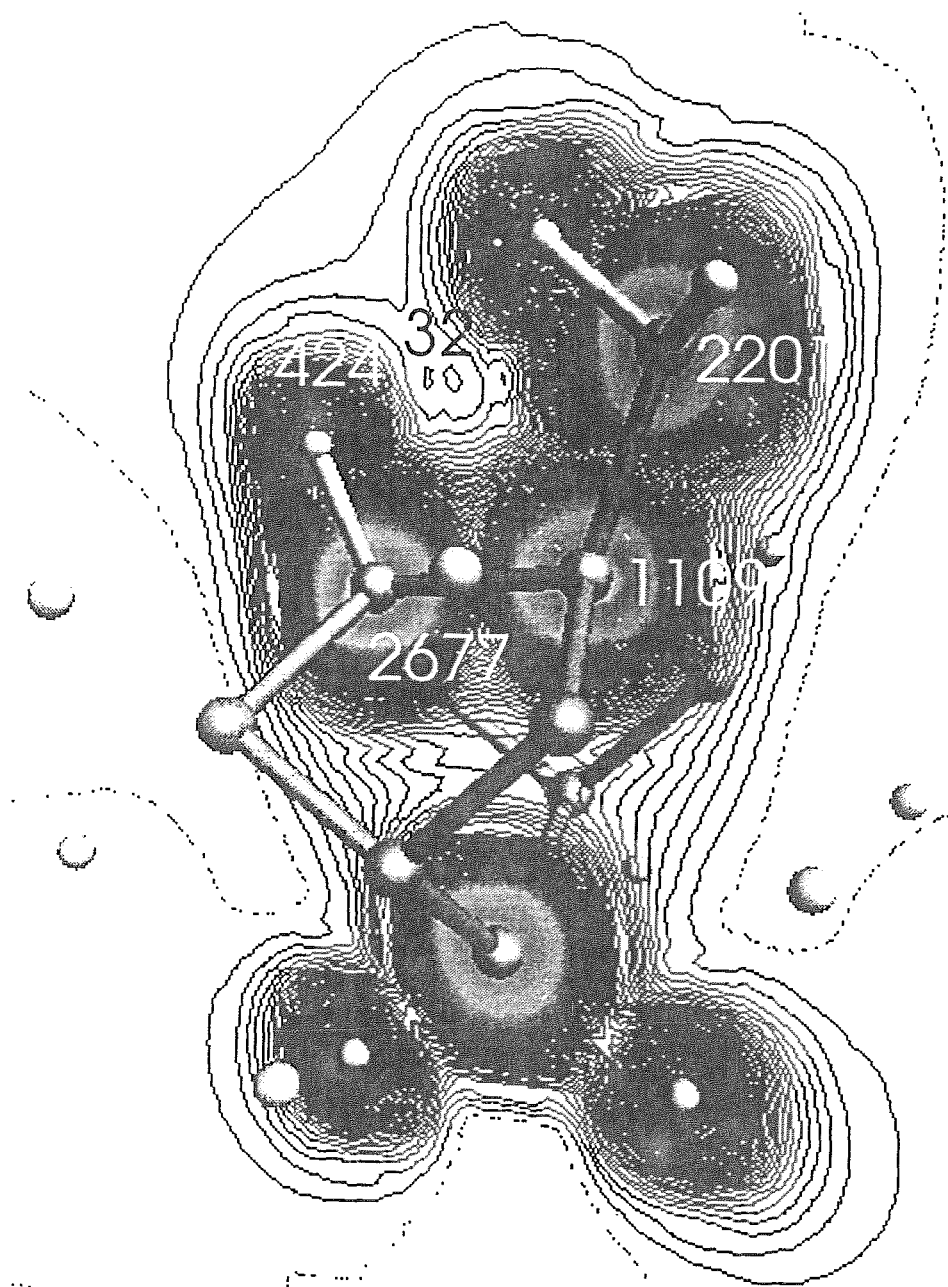
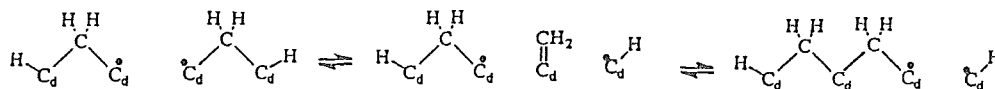


Figura 5-1 Curvas de Potencial Electrostático para el cúmulo C₉-H-CH₂ formado en el paso3

metilideno. Esto puede apreciarse mejor en el siguiente esquema:



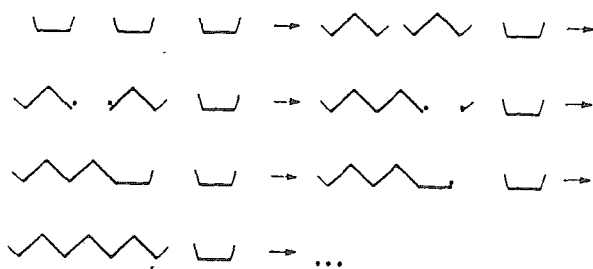
De ésta forma, los dímeros se van sustituyendo por estructuras puente a lo largo de las cadenas antes de llenarse los sitios intercadenas.

Así, Sokokov y Frenklach han propuesto un mecanismo en dos etapas:

A- *Conversión de sitios dímeros en sitios puentes* por inserción del CH_2 según el mecanismo intradímero.

B- *Conversión de sitios puentes en sitios dímeros*, por migración de los CH_2 en sitios intradímeros, hacia sitios interdímeros.

A continuación presentamos el esquema resumen de este proceso global:



Es por ello que quedaría para un trabajo futuro, el caso interdímero, en el cual, según la hipótesis mas aceptada, la base está en los procesos de migración de los dímeros y los CH_2 en puente.

CONCLUSIONES

Los resultados de los cálculos con el *LMTO-ASA* han permitido predecir estados superficiales en las superficies no relajada y relajada sin hidrógeno, lo que permite aseverar que estas superficies presentan cierta reactividad y por tanto condiciones favorables para efectuarse sobre ellas algún proceso de quimisorción. Sin embargo, en la superficie relajada monohidrogenada prácticamente no se observan estados superficiales y solo bajo las condiciones en que se desarrolla ésta reacción en la que se facilita la salida del hidrógeno como hidrógeno molecular, para formarse un sitio activo sobre la superficie es que pudiera efectuarse un proceso de quimisorción. La superficie con el metileno en puente exhibe estados superficiales, por lo que esa estructura puede ser la que de continuidad al ulterior crecimiento de otras capas de carbono para que así se produzca el crecimiento y nucleación del diamante.

Tanto la relajación de la superficie, como su hidrogenación y el mecanismo intradímero para el crecimiento de capas de diamante fueron estudiados desde el punto de vista energético y de reactividad con un cúmulo de 9 átomos. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura, incluso en trabajos realizados con cúmulos muy grandes y en algunos casos son más consistentes; igualmente se logró cierta concordancia con los cálculos efectuados de Densidad de Estado de la Superficie.

El mecanismo de crecimiento de diamante vía radicales metilo, sobre superficies (100) transcurre en ciclos de *Quimisorción-Migración*.

- *El proceso de Quimisorción, transcurre por un mecanismo intradímero según la hipótesis de Garrison y conlleva a la conversión de sitios dímeros en sitios puentes. Es un proceso químico de interacción orbital.*

- *El proceso de Migración es un proceso físico y dinámico que llena los sitios interdímeros con CH_2 en puente procedentes de los sitios intradímeros, que se reconvierten en sitios dímeros, para de nuevo volver a convertirse en sitios puentes.*

El mecanismo intradímero es el proceso más importante, ya que es el generador de las estructuras de CH_2 puente que dan origen a la capa $n+1$ de diamante. Es por ello que en este trabajo centramos la atención en el estudio de la energética y reactividad de este proceso.

Este trabajo de tesis ha derivado en un artículo aprobado para su publicación:

-Esther Agacino, Pablo de la Mora, Miguel Castro, Jaime Keller, Theoretical Calculation of Carbon Cluster, *Int. J. of Quantum Chemistry* (1997).

Y otros dos que se encuentran en proceso de terminación.

ANEXOS

ANEXO 1. Metodología de trabajo con el MARVIN²

Este es un programa para la modelación al nivel atómico de superficies e interfases, por lo que trabaja bajo condiciones de frontera periódicas y bidimensionales³. Los cálculos están basados en el uso de potenciales interatómicos de enlace y de no enlace, así como términos de energía potencial de alto orden a corto alcance. Con el mismo se han podido relajar desde cristales moleculares hasta sólidos iónicos⁴.

El programa considera dos regiones. En la primera región, las posiciones de los átomos son relajadas explícitamente, hasta que la fuerza sobre cada átomo es cero. En la segunda región, los átomos se fijan en las posiciones del bulto para así reproducir los efectos del cristal infinito. La profundidad de la región 1 es incrementada, hasta que la convergencia en la energía superficial es alcanzada.

Variando los parámetros reticulares del diamante sólido (longitud de enlace C-C), desde 1.0Å hasta 3.0Å, pasando por la distancia experimental de 1.54Å, y con ayuda del *LMTO*, se obtuvieron las correspondientes energías totales (reticulares). Posteriormente, mediante un procedimiento de ajuste llevado a cabo con el programa auxiliar *GULP*⁵ fueron derivados los potenciales. Estos fueron los potenciales de enlace de Morse, de no enlace de Lennard Jones y de doblaje a tres cuerpos⁶.

Para probar la validez de estos potenciales, con ayuda del *GULP* fueron evaluadas, las correspondientes constantes elásticas, las cuales fueron comparadas con mediciones experimentales. Como puede observarse a continuación, los resultados fueron satisfactorios.

Ctes. Elásticas	Calculadas	Exp. ⁷	Exp. ⁸
C11/GPa	11.513	10.764	10.79
C22/GPa	1.618	1.252	1.24
C44/GPa	5.356	5.774	5.78

² D.H. Gay, A.L. Rohl, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **91**, 925 (1995).

³ D.E. Parry, *Surf. Sci.*, **49**, 433 (1975); D.E. Parry, *Surf. Sci.*, **54**, 195 (1976).

⁴ A. L. Schluger, A.L. Rohl, D.H. Gay, *Phys. Rev. B*, **51**, 13631 (1995); A. Jentys, A.L. Rohl, D.H. Gay, *Catalysis Letters*, **30**, 77 (1995).

⁵ J.D. Gale, *GULP: General Utility Lattice Program*, Royal Institution of Great Britain and Imperial College London (1996); J.D. Gale, C.R.A. Catlow, *Model Simulation Mater. Sci. Eng.*, **1**, 73 (1992).

⁶ A.R. George, K.D.M. Harris, A.L. Rohl, D.H. Gay, *J. Mater. Chem.*, **5**, 133 (1995).

⁷ M.H. Grimsditch, A.K. Ramds, *Phys. Rev. B*, **11**, 3139 (1975) (Brillouin Scattering).

⁸ M.J. Macskimin, P. Andreatch, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2944 (1972).

ANEXO 2. Geometría de entrada al programa LMTO para la Superficie Relajada.

HEADER Diamante, celda ortorrómbica, relajada con MARVIN (5C+3E)

VERS LMASA-47

PLAT=1.00000 0.00000 0.00000

0.00000 2.00000 0.00000

0.00000 0.00000 2.82843 FIXLAT=T

Loza Atómica:

ATOM=C1	0.50000000	0.13964000	-.12356007
ATOM=C1	0.50000000	-.13964000	-.12356007
ATOM=v1a	0.00000000	0.00000000	-.12356007
ATOM=v1b	0.00000000	0.50000000	-.12356007
ATOM=C2	0.00000000	0.22578000	-.24491997
ATOM=C2	0.00000000	-.22578000	-.24491997
ATOM=v2a	0.50000000	0.00000000	-.24491997
ATOM=v2b	0.50000000	0.50000000	-.24491997
ATOM=C3a	0.00000000	0.00000000	-.37499991
ATOM=C3b	0.00000000	0.50000000	-.37499991
ATOM=v3	0.50000000	0.25000000	-.37499991
ATOM=v3	0.50000000	-.25000000	-.37499991
ATOM=C4a	0.50000000	0.00000000	0.49377004
ATOM=C4b	0.50000000	0.50000000	0.49377004
ATOM=v4	0.00000000	0.25000000	0.49377004
ATOM=v4	0.00000000	-.25000000	0.49377004
ATOM=C5	0.50000000	0.25000000	0.37524987
ATOM=C5	0.50000000	-.25000000	0.37524987
ATOM=v5a	0.00000000	0.00000000	0.37524987
ATOM=v5b	0.00000000	0.50000000	0.37524987

Vacío:

ATOM=e1	0.00000000	0.25000000	0.25012993
ATOM=e1	0.00000000	-.25000000	0.25012993
ATOM=f1a	0.50000000	0.00000000	0.25012993
ATOM=f1b	0.50000000	0.50000000	0.25012993
ATOM=e2a	0.00000000	0.00000000	0.12500009
ATOM=e2b	0.00000000	0.50000000	0.12500009
ATOM=f2	0.50000000	0.25000000	0.12500009
ATOM=f2	0.50000000	-.25000000	0.12500009
ATOM=e3a	0.50000000	0.00000000	0.00000000
ATOM=e3b	0.50000000	0.50000000	0.00000000
ATOM=f3	0.00000000	0.25000000	0.00000000
ATOM=f3	0.00000000	-.25000000	0.00000000

ANEXO 3. Tabla de Energías-Totales(Hartrees) para los cúmulos de 9 y 20 átomos.

Superficie ¹	A	B	C	D
no relajada s/H	-	-	-349.827498	-
nr(monohidrog)	-348.101608	-351.381269	-351.156827	-
r(monohidrog.)	-348.239394	-351.495346	-351.266179	-814.354845
relajada s/H	-246.956548	-350.187400	-349.976102	-810.559906

¹ nr: no relajada; r: relajada.

ANEXO 4. Tabla de Energías Totales(Hartrees) para el Mecanismo Intradímero en 6 pasos en los cúmulos de 9 átomos.

Paso 1: C9-rh + H →	E.T. →	C9-rd + H ₂
-351.762024	-351.730854	-351.767790
Paso 2: C9-rd + CH ₃ →	E.T. →	C9-CH ₃
-390.421646	-----	-390.562125
Paso 3: C9-CH ₃ + H →	E.T. →	C9-CH ₂ * + H ₂
-391.057970	-391.052110	-391.072656
Paso 4: C9-CH ₂ * →	E.T. →	C9*-CH ₂
-389.903779	-389.823550	-389.900346
Paso 5: C9*-CH ₂ →	E.T. →	C9*-CH ₂ -puente
-389.900346	-389.912437	-389.921366
Paso 6: C9*-CH ₂ -puente + H →	E.T. →	C9-CH ₂ -puente + H ₂
-389.921366	-----	-390.580883



BIBLIOGRAFIA

1. K.E. Spear; *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 171 (1989).
2. B.V. Deryagin, D.B. Fedoseev, *Sci. Am.*, **233**, 102 (1975).
3. A.R. Badzian, P.K. Bachmann, T. Hartnett, T. Badzian, R. Messier, *Proceedings of the European Research Society Meeting, Vol. XV*, (1987); B.B. Pate; *Surf. Sci.* **165**, 83 (1986).
4. B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Deryagin, *J. Cryst. Growth*, **52**, 219 (1981).
5. K. Kurihara, N. Koshino, K. Sasaki, M. Kawarada, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 437 (1988).
6. Y. Hirose, Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519 (1986).
7. M. Kaishi, H. Kanda, S. Yamaoka, *J. Cryst. Growth*, **104**, 578 (1990); A. Yamaguchi, M.I. Hara, H. Koniyaama, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1306 (1994).
8. Y. Hirose, M. Mitsuizumi, *New Diamond*, **4**, 34 (en japonés) (1988).
9. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3106 (1982); S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kano, N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L183 (1982); B. Singh, Y. Aire, A.W. Levine, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 451 (1988).
10. S. Matsumoto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 600 (1985); O. Matsumoto, H. Toshima, Y. Kanzaki, *Thin Solid Films* **128**, 341 (1985); O. Matsumoto, T. Katagiri, *Thin Solid Films* **146**, 283 (1986).
11. (a)M. Kamo, Y. Sato, M. Matsumoto, N. Setaka, *J. Cryst. Growth*, **62**, 642 (1983); (b)H. Kawarada, K. Mar, A. Kiraki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L1032 (1987); (c)B. Singh, O.R. Mesker, A.W. Levine, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1658 (1988); (d)K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshina, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 437 (1988).
12. K. Suzuki, A. Sawabe, H. Yasuda, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 728 (1987).
13. A. Sawabe, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 146 (1985); A. Sawabe, T. Inuzuka, *Thin Solid Films*, **137**, 89 (1986).
14. Y. Sato, M. Kano, N. Setaka, *Proceedings in the 8th International Symposium of Plasma Chemistry, Vol. 1*, Edited by k. Akashi and A. Kinbara, Tokio, Japan (1987).
15. C.J. Chu, B.J. Bai, R.H. Hauge, M.P. D'Evelyn, J.L. Margrave, *Procc. of the 1989 Fall Meeting Materials Research Society*, Boston M.A.

16. S.P. Chauhan, J.C. Angus, N.C. Gardner, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4746 (1976).
17. S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, L183 (1982).
18. N. Fujimori, T. Imai, A. Doi, *Vacuum*, **36**, 99 (1986).
19. S. Matsumoto, Y. Matsui, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1785 (1983); N. Fujimori, T. Imai, H. Nakahata, Symposium N, *Plasma Assisted Deposition of New Materials*, Materials Research Society, Fall 1987 Meeting Boston, MA (1987); M. Kamo, H. Yurimoto, Y. Sato, *Appl. Surf. Sci.*, **33/34**, 553 (1988); H. Shiomi, K. Tanabe, Y. Nishibayashi, N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 34 (1990); A. Badzian, T. Badzian, *Diamond Relat. Mater.*, **2**, 147 (1993); G. Jarissen, M. Aoki, H. Kawarada, *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 1271 (1993).
20. D.W. Kweon, J.Y. Lee, D. Kim, *J. Appl. Phys.*, **69**, 8329 (1991); E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitono, K. Ohtsuka, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 488 (1991); C.J. Chu, R.H.H. Hauge, J.L. Margrave, M.P. D'Evelyn, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1393 (1992); M. Kamo, T. Ando, Y. Sato, K. Bando, J. Ishikawa, *Diamond Relat. Mater.*, **1**, 104 (1992); K.A. Snail, C.M. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 3135 (1992).
21. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th. edition, John Wiley & Sons, INC. (1976).
22. J.E. Field, *Strength and Fracture Properties of Diamond*, p.282 in *The Properties of Diamond*, Edited by J.E. Field, Ac. Press, N.Y. (1979).
23. J.C. Angus, *Diamond and related Surfaces*, **1**, 61 (1991); H. Tsai, D.G. Bogy, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5**, 3287 (1987).
24. P.G. Lurie, J.M. Wilson, *Surf. Sci.*, **65** (1977) 453.
25. T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, N. Fujimori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1063 (1991);
26. F.J. Himpsel, D.E. Eastman, P. Heidmann, J.F. Van der Veen, *Phys. Rev.*, **B24**, 7270 (1981); T.E. Derry, L. Smith, J.E. Van der Veen, *Surf. Sci.*, **167**, 502 (1986).
27. Pate, *J. Vac. Sci. Tech.*, **21** (1982) 364.
28. S.V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**, 213 (1982); B.J. Wacławski; D.T. Pierce, N. Swanson, R.J. Celotta, *J. Vac. Sci. Technol.* **21**, 368 (1982). A.V. Hamza, G.D. Kubiak, R.H. Stulen, *Surf. Sci. Lett.*, **206**, L833 (1988); Hamza, *Surf. Sci.*, **227**, 35 (1990); R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, J.T. Chuang, H. Seki, M. Buck, *Phys. Rev.*, **B45**, 1522 (1992).

29. S.-Tong Lee, G. Apai, *Phys. Rev.*, **B48**, 2684 (1993); T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, *Phys. Rev.*, **B48**, 18348 (1993).
30. R.E. Thomas, R.A. Rudder, R.J. Markunas, *J. Vac. Sci. Tech.* **A10** (1992) 2451.
31. K.C. Pandey, *Phys. Rev. B*, **25**, 4338 (1982); *Phys. Rev. Lett*, **47**, 1913 (1981).
32. R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, J.M. Ricart, *Surf. Sci.*, **185**, 120 (1987).
33. D.J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.* **A2**, 948 (1984).
34. D. Vanderbilt, S.G. Loui, *Phys. Rev.* **B30**, 6118 (1984).
35. G.D. Kubiak, K.W. Kolasinski, *Phys. Rev. B*, **39**, 1381 (1989).
36. D.R. Alfonso, D.A. Drabold, S.E. Ulloa, *Phys. Rev.* **B51**, 14669 (1995).
37. W.S. Verwoed, *Surf. Sci.*, **108**, 153 (1981).
38. F. Bechstedt, D. Reichardt, *Surf. Sci.*, **202**, 83 (1988).
39. W.S. Verwoerd, *Surf. Sci.*, **108**, 153 (1981).
40. X.M. Zheng, P.V. Smith, *Surf. Sci.*, **253**, 395 (1991).
41. S.P. Mehandru, A.B. Anderson, *Surf. Sci.*, **248**, 369 (1991).
42. J.P. López, W.H. Fink, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2642 (1981).
43. Th. Frauenheim, V. Stephen, P. Blaudeck, D. Porezag, H.-G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, S. Lauer, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 18189.
44. N. Setaka, *Proceedings of the 10th International Conference on Chemical Vapor Deposition*, Edited by G.W. Cullen and J. Blocher (1987);
45. N. Setaka, *J. Mater. Res.*, **4**, 664 (1989).
46. W.A. Yarbrough, R. Messier, *Science*, **257**, 688 (1990); J.C. Angus, H.A. Will, W.S. Stanko, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2915 (1976); N. Setaka, *Proc. Of the Tenth Internat. Conf. On CVD*, pp.1156, Ed. G.W. Cullen, J. Blocher, Jr, Electroche. Soc. Penning., NJ (1987); A. Sawabe, T. Inuzuka, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1818 (1988).
47. J.J. Lander, J. Morrison, *Surf. Sci.*, **4**, 241 (1966).
48. D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89(1927); V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).

49. J.M. Seminario, P. Politzer, *Modern Density Functional Theory, a tool for Chemistry*, Ed. Elsevier (1995).
50. F. Herman, J.P. Van Dyke, I. B. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 7 (1969); F. Herman, I. B. Ortenburger, J.P. Van Dyke, *Int. J. Quantum Chem., Symp.* **3**, 827 (1970).
51. W.-P. Wang, R.G. Parr, D.R. Murphy, G. A. Henderson, *Chem. Phys. Lett.*, **43**, 409 (1976).
52. E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.*, **53**, 603 (1976).
53. F. Bloch, *Z. Physik* **57**, 545 (1929).
54. P.A.M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**, 376 (1930).
55. J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
56. L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **23**, 542 (1926); E. Fermi, *Z. Physik*, **48**, 73 (1928).
57. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B136**, 864 (1964).
58. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
59. R.G. Parr, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 631 (1983).
60. D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980); W.E. Pickett, J.Q. Broughton, *Phys. Rev.* **B48**, 14859 (1993).
61. R.O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 589 (1989).
62. U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C5*, 2064 (1972).
63. S.J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).
64. R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Univ. Press, N.Y. (1989).
65. J.P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1665 (1985).
66. J.P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev* **B33**, 8800 (1986).
67. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4524 (1986).
68. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **B45**, 13244 (1992).

69. A.D. Becke, *Phys. Rev.*, **A33**, 3098 (1988).
70. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.* **B37**, 785 (1988).
71. R.F.W. Bader, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 34 (1975); S. Sebrenik, R.F.W. Bader, *J. Chem. Phys.*, **63**, 3945 (1975).
72. R.S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 204 (1942); A.D. Walsh, *J. Chem. Soc.*, 2260 (1953).
73. B.G. Johnson, P. M. W. Hill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5612 (1993).
74. J. Andzelm, E. Wimmer, *Physica* **B172**, 307 (1991).
75. C. W. Murray, G.J. Laming, N.C. Handy, R.D. Amos, *Chem. Phys. Lett.*, **199**, 551 (1992).
76. B.G. Johnson, C.A. González, P. M. W. Gill, J.A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **221**, 100 (1994).
77. A. St. Amant, D.R. Salahub, *Chem. Phys. Lett*, **169**, 387 (1990).
78. J. Andzelm, E. Wimmer, *J. Chem. Phys.*, **96**, 1280 (1992).
79. H. Sambe, R.H. Felton, *J. Chem. Phys.*, **62** (1975) 1122; B.I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J.R. Sabin, *J. Chem. Phys*, **71**, 3386, 4993 (1971).
80. J. Andzelm, E. Radzio, D.R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4573 (1985).
81. R.G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford Univ. Press, Oxford (1989); D.R. Sahalub, *Adv. Chem.Phys* **69** (1987) 447; A.St. Amant, D.R. Sahalub, *Chem. Phys. Lett.*, **169** (1990) 387; D.R. Sahalub, R. Fournier, P. Mlynarski, I. Papai, A.St. Amant, J. Ushio, *Theory and Applications of Density Functional Approaches in Chemistry*, Eds. J. Labanowsky, J. Andzelm, Springer, N.Y. (1991) p.77.
82. R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471 (1985).
83. E.I. Proynov, E. Ruiz, A. Vela, D.R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.*, **29**, 61 (1995).
84. J. Andzelm, E. Radzio, D.R. Salahub, *J.Comp. Chem.* **6**, 520 (1985).
85. H. Tatewaki, S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **71**, 4339 (1979).
86. M. Springborg, O.K. Andersen, *J. Chem. Phys.* **87**, 7125 (1987).
87. (a)F. Herman, R.L. Kortum, C.D. Kuglin, *Intern. J. Quantum Chem.* **1S**, 533 (1967); L. Saravia, D. Brust, *Phys. Rev.* **170**, 683 (1968); (b)L.A. Hemstreet, Jr., C.Y. Fong, M.L.

- Cohen, *Phys. Rev.* **B2**, 2054 (1970); (c)R.C. Chaney, C.C. Lin, E.E. Lafon, *Phys. Rev.* **B2**, 459 (1970).
88. G.S. Painter, D.E. Ellis, A.R. Lubinsky, *Phys. Rev. B*, **4** (1971) 3610.
 89. F.J. Himpsel, J.F. Van der Veen, D.E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B22**, 1967 (1980)..
 90. R.A. Roberts, W.C. Walker, *Phys. Rev.*, **161**, 730 (1967).
 91. P.J. Dean, E.C. Lightowers, *Phys. Rev.*, **140**, A352(1965); E.O. Kane, *Phys. Rev.*, **146**, 558(1966).
 92. H. Bross, R. Bader, *Phys. Stat. Sol.*, **191**, 369 (1995); M.P. Suhr, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B43**, 9126 (1991).
 93. G. Calzaferri, R. Rytz, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11122 (1996).
 94. R. Keown, *Phys. Rev.*, **150**, 568 (1966).
 95. A.V. Hamza, G.D.Kubiak, R.H. Stulen, *Surf. Sci.*, **227**, 35 (1990).
 96. H. Sasaki, H. Kawarada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993) L1771.
 97. M.I. Landstrass, K.V. Ravi, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1391 (1989); R. Ramesham, T. Roppel, C. Ellis, B. H. Loo, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2981 (1991).
 98. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, VNB Co., N.Y., 2th ed., Vol. IV(1950).
 99. R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3619 (1964).
 100. J.S. Sims, S. Hagstrom, *Phys. Rev.* **A4**, 908 (1971).
 101. E.A. Ballik, D.A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1418(1958); E.A. Ballik, D.A. Ramsay, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1128(1959).
 102. P.F. Fougere, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **44**, 285 (1966).
 103. L Brewer, W.T. Hicks, O.H. Krikoin, *J. Chem. Phys.*, **36**, 182 (1962).
 104. J. Drowart, R.P. Burns, G. DeMaría, M.G. Inghram, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1131 (1959).
 105. S.M. Read, J.T. Vanderslice, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2366 (1962); E.A. Ballik, D.A. Ramsay, *Astrophysics J.*, **137**, 1127 (1963).
 106. G. Verhaegen, *J. Chem. Phys.*, **49**, 4696 (1968).

107. R.S. Mulliken, W.C. Ermler, *Diatomic Molecules*, p.138-162, Ac. Press (1977).
108. A.E. Douglas, *Astrophys. J.*, **114**, 466 (1951).
109. L. Gausset, G. Herzberg, A. Laigerqvist, A. Rosen, *Discuss. Faraday. Soc.*, **35**, 113 (1963); *Astrophys. J.*, **142**, 45 (1965).
110. D.H. Liskow, Ch. F. Bender, H.F. Schaefer, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5075 (1972).
111. J. Perić y Radić, J. Römel, S.D. Peyerimhoff, R.J. Buenker, *Chem., Phys., Lett.*, **50**, 344(1977).
112. D. Huang, M. Frenklach, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1868 (1992).
113. M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5780 (1986); M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, L527 (1987).
114. H.V. Boening, *Plasma Polymerization in Plasma Science and Technology*, Ch. 4, Cornell University Press, Ithaca, NY (1982).
115. D. Huang, M. Frenklach, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6379 (1988).
116. M. Frenklach, *J. Appl. Phys.*, **65**, 5142 (1989).
117. J.C. Angus, C.C. Hayman, *Science*, **241**, 913 (1988).
118. F.G. Celii, P.E. Pehrsson, H.T. Wang, J.E. Butler, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 2043 (1988).
119. Y. Saito, S. Matsuda, S. Nigita, *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 565 (1986); Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1557 (1987); D.G. Goodwin, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 277 (1991)
120. S.J. Harris, A.M. Weiner, T.A. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1605 (1988).
121. Y. Hirose, Y. Terasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L519 (1986).
122. L.R. Martin, M.W. Hill, *J. Matter. Sci. Lett.*, **9**, 621, (1990).
123. S.S.Lee, D.W. Minsek, D.J. Vestyck, P. Chen, *Science*, **68**, 6393 (1994).
124. S. J. Harris, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2298 (1990).
125. B.G. Garrison, E.J. Dawnkaski, D.Srivastava, D.W. Brenner, *Science*, **255**, 835 (1992).
126. S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7073 (1994).

127. T. Tsuno, T. Imhi, Y. Nishibayashi, K. Hamada, N. Fujimore, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 1063 (1991).
128. C.J. Chu, M.P. D'Evelyn, R.H. Hauge, J.L. Margrave, *J. Mater. Res.*, **5**, 2405 (1990).
129. D. Huang, M. Frenklach, *J. Phys. Chem.*, **96**, 1868 (1992).
130. S.J. Harris, D.G. Goodwin, *J. Phys. Chem.*, **97**, 23 (1993).
131. S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7073 (1994).
132. M. Zhu, R.H. Hauge, J.L. Margrave, M.P. D'Evelyn, *Procc. of th Third Simp. of Diamond Relat. Mat.*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, p.138 (1993).