

Características energéticas e estruturais da superfície (100) 2x1 do diamante: uma abordagem *ab initio*.

Ana Paula de L. Batista¹ (PG), Fernando R. Ornellas^{1*} (PQ). (aninhapedralva@usp.br)

¹ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Cidade Universitária, 05508-000 - São Paulo, SP, Brasil.

Palavras Chave: *diamante, ligação dímera, ab initio.*

Introdução

O diamante, juntamente com o germânio e o silício, é um importante material para área de tecnologia de semicondutores. Para eles, a superfície (100) é considerada a de maior interesse devido às várias possibilidades de aplicações tecnológicas.¹ Nesse contexto, análises das características estruturais e energéticas da superfície (100) do diamante tornam-se fundamentais para o conhecimento de suas potencialidades. O presente trabalho busca, com o auxílio de metodologias da Química Quântica, fazer uma descrição dessas características. Uma atenção especial é dada para a ligação dímera, existente nessa superfície, objeto de várias discussões e controvérsias na literatura.²

Resultados e Discussão

Cálculos Hartree-Fock (HF) restrito e não-restrito, teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e teoria do Funcional da Densidade (DFT/B3LYP) foram realizados com o Programa Gaussian 03. Uma abordagem multiconfiguracional autoconsistente do tipo CASSCF (2,2), requisito mínimo para descrever um diradical, também foi empregada na forma implementada no Programa Molpro06. A superfície C(100) do diamante foi representada pelo *cluster* C₉H₁₂, sendo que os dois carbonos na parte superior do sistema, que constituem o dímero da superfície, estão livres para se relaxarem. Para os átomos de C nas outras camadas, sua tetravalência foi completada com H's (Figura 1).

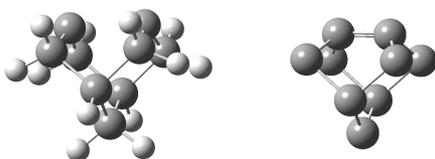


Figura 1. *Cluster* C₉H₁₂. As esferas escuras representam átomos de C e as brancas, átomos de H. O *cluster* à direita representa a forma reconstruída (dímeros ligados). Nele os átomos de H são omitidos para facilitar a visualização.

A estrutura em análise foi otimizada com cada uma das metodologias descritas usando as funções de base do tipo cc-pVDZ. A Tabela 1 resume os

resultados energéticos para os estados singlete e tripleto e também as respectivas ligações dímeras.

Tabela 1. Energias e distâncias C-C no dímero.

	Singlete		Tripleto*		$\Delta E(T-S)^{\#}$
	E (u.a.)	D (Å)	E (u.a.)	D (Å)	
HF	-347,71170	1,339	-347,71505	1,572	-2,07
MP2	-348,96711	1,389	-348,90773	1,581	37,27
DFT	-350,09660	1,366	-350,05205	1,585	27,99
CASSCF	-347,75370	1,386	-347,70929	1,573	27,92

* cálculos com orbitais não-restritos, exceto o CASSCF.

[#] Em kcal/mol.

Com a exceção do cálculo HF, este estudo prevê o estado singlete como correspondente ao estado fundamental. Consta-se que a inclusão de correlação eletrônica é essencial para se chegar a esse resultado. Quanto à distância entre os carbonos do dímero, podemos ver que no estado singlete ela possui um valor próximo ao de uma ligação C=C usual (1,34 Å), implicando que houve reconstrução da superfície. Usando o método CASSCF, examinamos também a possibilidade de um biradical singlete (com *dangling bonds* nos dois átomos de C), mas sua energia está acima da do tripleto. No estado tripleto, a distância é próxima à de uma ligação simples C-C, mas há dois elétrons residentes em cada átomo do dímero.

Conclusões

Prevê-se uma superfície reconstruída ($>C=C<$) correspondente a um estado singlete como a forma mais estável do diamante. O estado tripleto é um biradical e está cerca de 28 kcal/mol acima do singlete (métodos DFT/B3LYP e CASSCF); para o cálculo MP2, esse valor sobe para 37 kcal/mol. Esperamos aprimorar ainda mais esses resultados com a extensão da base atômica e a inclusão de correlação dinâmica via interação de configurações.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio do CNPq, da FAPESP e do IQUSP.

¹ Yang, C.; Kang, H. C., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 11029.

² Weiner, B.; Skokov, S.; Frenklach, M., *J. Chem. Phys.*, **1995**, *102*, 5486