

Interação química de S com a superfície C(100)-2x1 do diamante: Uma abordagem multiconfiguracional

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

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

Palavras Chave: diamante CVD, adsorção, CASSCF, MRCI.

Introdução

Para a área de materiais semicondutores, o diamante é um importante material.¹ A fim de conhecer suas potenciais aplicações, é de grande necessidade compreender as propriedades de sua superfície. Portanto, estudar os mecanismos envolvidos durante o processo CVD do diamante frente à presença de enxofre é crucial, uma vez que este é capaz de melhorar a qualidade do cristal, bem como influenciar na taxa de crescimento.² O presente trabalho traz uma análise das formas de interação de S com a superfície em questão.

Resultados e Discussão

Foram estudadas estruturas *top*, *bridge*, *back* e *dimer*, todas apresentadas na **Figura 1**, modeladas pelo *cluster* C₉H₁₂, representativo da superfície C(100). O aglomerado consiste em dois carbonos na parte superior do sistema, os átomos dímeros que estão livres para relaxar. Para os átomos de C nas outras camadas, a tetravalência foi completada com H's. Para cada estrutura abordada, um diferente conjunto de orbitais foi utilizado para realizar os cálculos CASSCF e MRCI. A escolha foi feita com base na tentativa de se descrever adequadamente a interação S-C. Empregou-se o conjunto de bases cc-pVDZ para os átomos de C e H e aug-cc-pVDZ para o S, na forma implementada no programa MOLPRO 06.

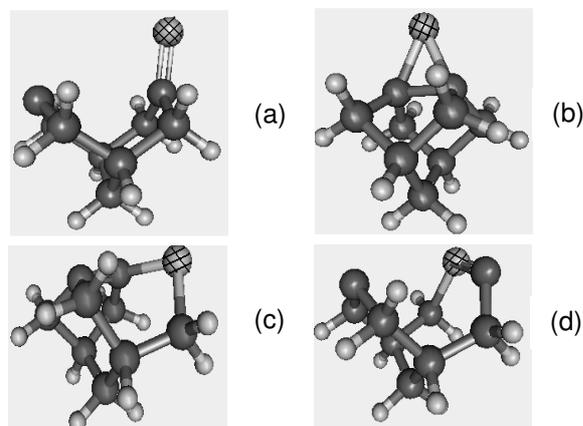


Figura 1. Estruturas (a) *top*, (b) *bridge*, (c) *back* e (d) *dimer* para representar a interação de S e a superfície C(100) do diamante. As esferas brancas representam átomos de H, as cinzas átomos de C e as claras tracejadas, átomos de S.

Tabela 1. Diferenças energéticas (em kcal/mol) entre os estado tripleto (T) e singleto (S) para as estruturas estudadas.

	<i>top</i>	<i>bridge</i>	<i>back</i>	<i>dimer</i>
	$\Delta E(T-S)$	$\Delta E(T-S)$	$\Delta E(T-S)$	$\Delta E(T-S)$
CASSCF	-2,84	35,15	40,86	-1,56
MRCI	2,67	45,89	44,65	3,99

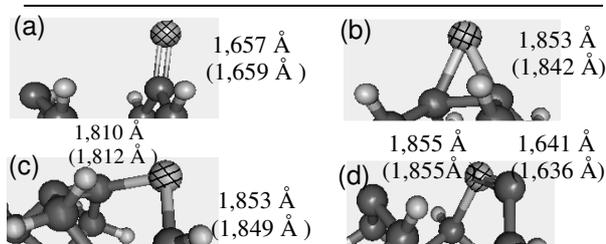


Figura 2. Distância C-S, obtidas no nível de cálculo MRCI, para as estruturas (a) *top*, (b) *bridge*, (c) *back* e (d) *dimer* nos estados singleto (triplete).

Para as estruturas *back* e *bridge*, o estado singleto é bem mais estável que o tripleto. As estruturas *top* e *dimer* apresentaram, *via* CASSCF, o estado tripleto como o de menor energia, resultado invertido com o cálculo MRCI. Somente a inclusão de correlação estática não é suficiente para caracterizar corretamente essas estruturas. A Figura 2 traz as estruturas otimizadas com enfoque nas distâncias C-S.

Conclusões

A inclusão de correlação dinâmica prevê o estado singleto como fundamental para todas as formas avaliadas e a estrutura *bridge*-singleto como a mais estável. Considerando o estado singleto, os sistemas *back*, *top* e *dimer* são, respectivamente: 20,03 kcal/mol, 48,41 kcal/mol e 114,52 kcal/mol menos estáveis que a estrutura *bridge*.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e IQ-USP.

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

² H. Tamura, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, M. N.-Gamo, T. Ando, J. Chem. Phys. **2001**, 115, 5284.