



Acta Universitaria

ISSN: 0188-6266

actauniversitaria@ugto.mx

Universidad de Guanajuato

México

Gómez, Zeferino; Robles, Juvencio

Diseño Molecular Asistido por Computadora: Aplicación al Diseño de Cúmulos Mixtos de Silicio-Germanio

Acta Universitaria, vol. 17, núm. 1, enero-abril, 2007, pp. 5-28

Universidad de Guanajuato

Guanajuato, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41617101>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## Diseño Molecular Asistido por Computadora: Aplicación al Diseño de Cúmulos Mixtos de Silicio-Germanio<sup>◊</sup>

Zeferino Gómez\* y Juvencio Robles\*\*

### RESUMEN

En este trabajo se presentan cálculos de estructura electrónica para obtener las estructuras de mínima energía potencial en cúmulos puros y mixtos de Silicio y Germanio, para tamaño de cúmulos entre 2 y 6 átomos. Además de analizar la estructura electrónica, estudiamos una serie de propiedades físicas y químicas de estos sistemas, de interés para su posible aplicación en Electrónica, entre ellas el calor de formación, potencial de ionización, afinidad electrónica, dureza absoluta, electronegatividad, hibridación, frecuencias vibracionales, estabilidad frente a la fragmentación y energía de disociación de enlace. También se presenta una discusión sobre la evolución de las geometrías de los cúmulos mixtos según aumenta la composición de Germanio en cada cúmulo. Se puede predecir cuáles de estos cúmulos, que aún no se detectan experimentalmente, serían los más estables, y aparentemente son aquéllos con 4, o 6 átomos y algunos de nuclearidad igual a 5, como son los cúmulos  $\text{SiGe}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_3$ , and  $\text{Si}_3\text{Ge}_2$ .

### ABSTRACT

In this work, electronic structure calculations have been performed to obtain the minimum potential energy structures of pure and mixed silicon-germanium clusters (cluster size within 2-6 atoms). Furthermore the electronic structure and various physical and chemical properties are studied. Properties useful for electronics applications, like heat of formation, ionization potentials, electron affinity, absolute hardness, electronegativity, hybridization, vibrational frequencies, fragmentation and bond dissociation energy of these silicon-germanium clusters are discussed. Thereafter, the evolution of the mixed clusters geometries with increasing germanium composition is also discussed. The most stable mixed silicon-germanium clusters are predicted for four and six atoms components and some with nuclearity equal to five such as  $\text{SiGe}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_3$ , and  $\text{Si}_3\text{Ge}_2$ .

### INTRODUCCIÓN

Las estructuras y propiedades electrónicas de cúmulos pequeños semiconductores han sido objeto de numerosas investigaciones (Pacchioni, 1986, p. 3301; Koutecky, 1991, p. 1035) tanto experimentales como teóricas en los últimos 20 años con la finalidad de comprender cómo las propiedades del bullo (macrocrystal) emergen conforme el tamaño del *cluster* aumenta (Raghavachari, 1986, p.5672, Henglein, 1989, p. 1861) por ejemplo, se ha observado experimentalmente que el *band gap* (ancho de banda prohibido) de los cúmulos semiconductores es mayor que el del correspondiente bullo y ésta propiedad disminuye conforme crece el cúmulo, aunque no necesariamente en forma lineal (Kane, 1996, p. 7928; Yasuda, 1992, p. 187).

#### Palabras clave:

Silicio; Germanio; Cúmulo; Semiconductor; Química computacional.

#### Keywords:

Silicon; Germanium; Cluster; Semiconductor; Computational chemistry.

Se sabe que en los elementos del bloque *p* de la tabla periódica, el enlace  $\pi\pi$  es menos importante conforme se baja a lo largo de un grupo, es decir hacia los elementos más pesados. Pues bien, el enlace  $\pi\pi$  se favorece sobre el enlace  $\sigma\sigma$  en el cúmulo de  $\text{C}_2$ , conduciéndonos a una configuración molecular  $\pi^4_u$  con estado basal  ${}^1\Sigma_g^+$ ; por otro lado, el enlace de tipo  $\sigma\sigma$  es el que se encuentra en el  $\text{Si}_2$ , con configuración molecular  $\sigma^2_g\pi^2_u$  y estado basal  ${}^3\Sigma_g^-$ . Esta misma tendencia continua para el  $\text{Ge}_2$  (el cual es espectroscópicamente desconocido en fase gaseosa),  $\text{Sn}_2$  y  $\text{Pb}_2$ ; estos últimos dos caracterizados por un estado basal  $\text{O}^+_g$ .

<sup>◊</sup> Artículo invitado.

\* Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Colima, Campus Coquimatlán. Col., 28400, México. Anteriormente: Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

\*\* Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n. Guanajuato, Gto., 36050, México. Teléfono / Fax: (+52) 473 732 0006 exts. 8103 / 8108. Correo electrónico: roblesj@quipjote.ugto.mx.

El cúmulo de  $C_2$  presenta un gran incremento en la longitud de enlace (24,3%) durante el proceso de condensación para la formación de la fase de bulto cristalino. Esto se atribuye a que los enlaces  $p\pi$  de estos sistemas se transforman a enlaces sencillos  $\sigma$ , que es el tipo de enlace que tiene el diamante. Por otro lado, las longitudes de enlace en los cúmulos de  $Si_2$ ,  $Sn_2$  y presumiblemente  $Ge_2$  cambian relativamente poco (4,7 % para el  $Si_2$  y 2,3 % para el  $Sn_2$ ) al pasar a la fase bulto tipo diamante, ya que tanto en el bulto como en el *cluster*, los enlaces son de tipo  $\sigma$ , con muy poca estabilización adicional de enlace tipo  $p\pi$  en esta última fase (Lemire, 1990, p. 121). Se ha realizado una cantidad muy importante de estudios teóricos y experimentales para los cúmulos pequeños y de tamaño medio de Si y Ge **puros**, pero hay muy pocos estudios de cúmulos **mixtos** de Si y Ge. Estos revisten alta importancia potencial dada las aplicaciones de ambos materiales por ejemplo para la industria electrónica y las posibilidades de miniaturización que surgen al trabajar con materiales nanoestructurados. En este trabajo se presenta una investigación usando las técnicas y metodologías de la química teórica y computacional, para el diseño molecular de nuevos cúmulos mixtos de  $Si_nGe_m$ , y estudiamos lo que serían sus propiedades más importantes para su posible aplicación en la industria electrónica.

## METODOLOGÍA

Utilizando el programa **SPARTAN** (que es una interfase gráfica que nos permite visualizar resultados numéricos) (Spartan, 1995) se construyen los cúmulos de silicio y germanio puros, así como los mixtos de  $Si_nGe_m$ , desde dos hasta seis átomos constituyentes, estudiando todos los isómeros posibles para todas las composiciones de un tamaño dado.

Se calcula cada cúmulo con el hamiltoniano aproximado PM3 parametrizado con orbitales *d* y optimización de geometría sin restricciones de simetría (Stewart, 1989, p. 209).

Las geometrías de partida de los cúmulos estudiados se muestran en la Tabla 1-A. Dichas geometrías iniciales se obtuvieron mediante cálculos de mecánica molecular con el campo de fuerza SYBYL (Mayo, 1990, p. 8897; Boyd, 1982, p. 269). Sobre la base de estas geometrías se construyen los cúmulos con todos los isómeros posibles de  $Si_nGe_m$ .

## OBTENCIÓN DE LAS GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS

Sobre la geometría SYBYL de partida, para un determinado tamaño de cúmulo, se efectúa un cálculo se-

Tabla 1-A.

Geometrías moleculares de partida para los cúmulos  $Si_nGe_m$  obtenidas mediante cálculos de Mecánica Molecular SYBYL.

Tamaño del cúmulo	Geometría(s) iniciales
2	
3	
4	
5	
6	

miempírico PM3 con optimización de geometría (incluyendo parámetros para átomos con orbitales *d*).

Las iteraciones SCF culminan cuando se satisface el criterio de convergencia, (Spartan, 1995) es decir que:

- La diferencia en energía electrónica entre dos iteraciones consecutivas debe ser menor a 0.0001 Kcal/mol.
- La diferencia entre los elementos de la matriz de densidad en dos iteraciones consecutivas debe ser menor a 0,001 kcal/mol.
- La diferencia de energía, en eV, en tres iteraciones sucesivas debe ser menor a 0,001 kcal/mol (Spartan, 1995).

Si para un punto estacionario el gradiente de la energía es cero y los valores propios de la matriz Hessiana son positivos, esto implica que nos encontramos en presencia de una estructura de mínima energía potencial. En caso de que algún *eigenvalor* sea negativo, la estructura es un estado de transición, pues aquellos corresponden a frecuencias vibracionales imaginarias (Levine, 1978, p. 350).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Geometrías optimizadas de cúmulos mixtos  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$

En la fig.1 se observan los cúmulos obtenidos con nuclearidad dos (dos átomos constituyentes). Se anotan junto a cada estructura el grupo puntual, la longitud (*Re*) y orden de enlace de Mulliken (*OE*) obtenidos (Levine, 1978, p. 350). La *Re* en el  $\text{Si}_2$  fue de 1,61 Å; aproximadamente 0,64 Å más corto que el valor experimental (2,246 Å).

Para el caso del  $\text{Ge}_2$ , el *Re* obtenido fue de 2,40 Å, sólo 0,02 Å más corto que el valor teórico reportado por Gingerich, *et al.*, (Kingcade, 1979, p. 3094; Kingcade, 1986, p. 2838) y sólo 0,04 Å más corto que el reportado por Li, *et al.*, (Li, 1994, p. 7079) En éste trabajo la distancia calculada en el cúmulo mixto de SiGe resultó ser un valor intermedio entre los dos cúmulos puros, como era de esperarse. Además, se observa que conforme aumenta el número de átomos de germanio en el cúmulo, el *OE* disminuye.

En la figura 2 se observan los resultados para cúmulos con tres átomos constituyentes. El cúmulo de  $\text{Si}_3$  en éste trabajo concuerda muy bien con el reportado por Raghavachari con relación al grupo puntual, (Raghavachari, 1985, p. 3520) no así con la longitud

<u>Re</u>	<u>OE</u>
$1\text{-}2 = 1.61 \text{ \AA}$	$1\text{-}2 = 3.53$
$D_{\infty h}$	
<u>Re</u>	<u>OE</u>
$1\text{-}2 = 2.23 \text{ \AA}$	$1\text{-}2 = 2.03$
$C_{\infty v}$	
<u>Re</u>	<u>OE</u>
$1\text{-}2 = 2.40 \text{ \AA}$	$1\text{-}2 = 1.45$
$D_{\infty h}$	

Figura 1. Cúmulos de 2 átomos constituyentes. El silicio se representa por el círculo blanco y el germanio por el gris. El cúmulo de germanio puro fue el que mostró una *Re* mayor y un *OE* menor que el cúmulo puro de silicio. El cúmulo mixto muestra valores de *Re* y *OE* intermedios a ambos cúmulos.

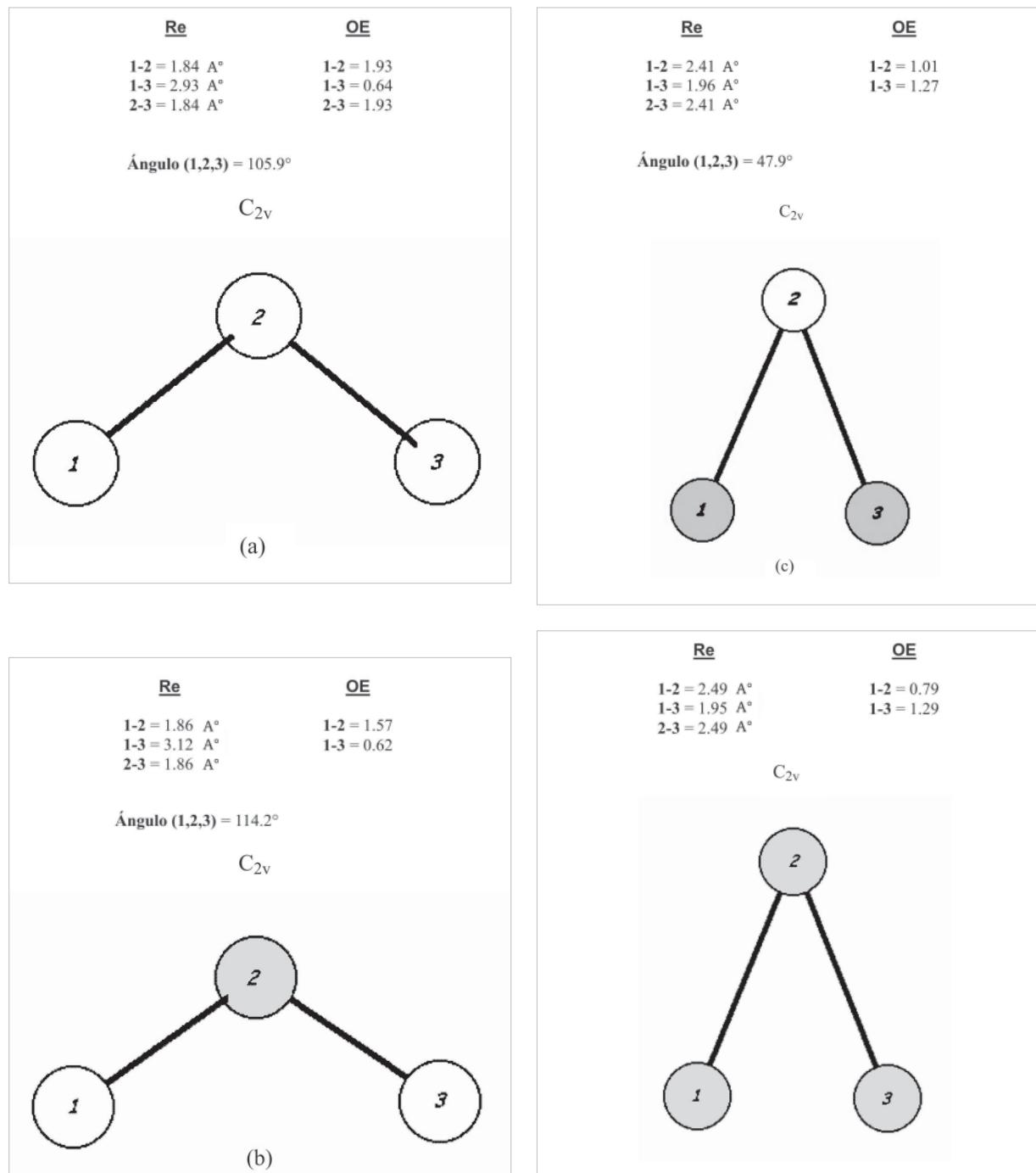


Figura 2. Cúmulos de 3 átomos constituyentes. Los enlaces silicio-silicio son más fuertes que los enlaces silicio-germanio, como se puede notar en los órdenes de enlace respectivos.

Figura 2. Continuación. En estos cúmulos se observa que los órdenes de enlace son menores en el cúmulo de germanio puro que en el cúmulo de silicio puro.

y ángulo de enlace. En éste trabajo la Re  $\text{Si}_1\text{-Si}_2$  fue de  $1,84 \text{ \AA}^\circ$  con un OE de 1,93; la Re reportada por Raghavachari fue de  $2,16 \text{ \AA}^\circ$  y de  $2,17 \text{ \AA}^\circ$  por parte de Fournier con un OE de 1,66 (Fournier, 1992, p. 4149). Esto nos indica un carácter de enlace doble en  $\text{Si}_1\text{-Si}_2$ , ya que la Re de un enlace sencillo Si-Si es de  $2,35 \text{ \AA}^\circ$  aproximadamente.

La estructura del  $\text{Ge}_3$  de grupo puntual  $\text{C}_{2v}$  concuerda bien con el reportado en la literatura (Pacchioni, 1986, p. 3301; Burton, 1996, p. 2757; Dai, 1992, p. 8345) pero no en las Re y ángulos de enlace. Según nuestros cálculos la Re de  $\text{Ge}_1\text{-Ge}_2$  es de  $2,49 \text{ \AA}^\circ$  con un ángulo de enlace (1,2,3) de  $46,2^\circ$  y los reportados en la literatura son de  $2,29 \text{ \AA}^\circ$  y de  $83,4^\circ$  respectivamente.

En los cúmulos de tres átomos se observa, en general, que conforme aumenta el número de átomos de germanio, las Re se incrementan paulatinamente, desde el cúmulo de silicio puro hasta el de germanio puro, pasando por los cúmulos mixtos. Estos cúmulos conservaron su grupo puntual a pesar del proceso de mezclado de diferentes átomos y solamente presentaron variaciones no regulares en el ángulo de enlace central, correspondiendo un mayor ángulo al  $\text{Si}_3$  y el de menor ángulo al  $\text{Ge}_3$ .

Como puede observarse en la figura 3a el cúmulo de  $\text{Si}_4$  con estructura rómbica plana y grupo puntual  $\text{D}_{2h}$  resultó ser el cúmulo de mínima energía potencial concordando muy bien con los resultados reportados por Raghavachari (Raghavachari, 1986, p. 5672), Fournier, *et al.* (Fournier, 1992, p. 4149) y Pacchioni (Pacchioni, 1986, p. 3301). Raghavachari encontró una Re  $\text{Si}_1\text{-Si}_2$  de  $2,30 \text{ \AA}^\circ$  y  $\text{Si}_2\text{-Si}_3$  de  $2,40 \text{ \AA}^\circ$ , mientras que Fournier reportó una Re  $\text{Si}_1\text{-Si}_2$  de  $2,32 \text{ \AA}^\circ$  y  $\text{Si}_1\text{-Si}_3$  de  $2,40 \text{ \AA}^\circ$ . Nuestros resultados fueron de  $2,38 \text{ \AA}^\circ$  y  $2,50 \text{ \AA}^\circ$  respectivamente.

A diferencia del  $\text{Si}_4$ , el cúmulo de Ge4 — grupo puntual  $\text{C}_s$  (figura 3e) — no concuerda con los resultados reportados en la literatura, donde se afirma que la forma tetraédrica no es favorable para el  $\text{Ge}_4$  ni para el  $\text{Si}_4$  sino que ambas estructuras prefieren adoptar la geometría rómbica plana en lugar de la primera que es más compacta.

Las estructuras mixtas de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  presentaron diferentes grupos puntuales. La estructura de composición  $\text{Si}_3\text{Ge}$ , figura 3b, adoptó una forma similar al cúmulo de  $\text{Si}_4$ , mientras que los cúmulos de  $\text{Si}_2\text{Ge}_2$  y  $\text{SiGe}_3$  tomaron una forma tetraédrica distorsionada, de grupo puntual  $\text{C}_{2v}$  y  $\text{C}_1$  respectivamente. En todos los cúmulos de cuatro átomos constituyentes se observaron enlaces sencillos, a excepción de los enlaces  $\text{Si}_1\text{-Si}_3$  y  $\text{Si}_3\text{-Si}_4$  del cúmulo  $\text{Si}_3\text{Ge}$ , figura 3b, y en el en-

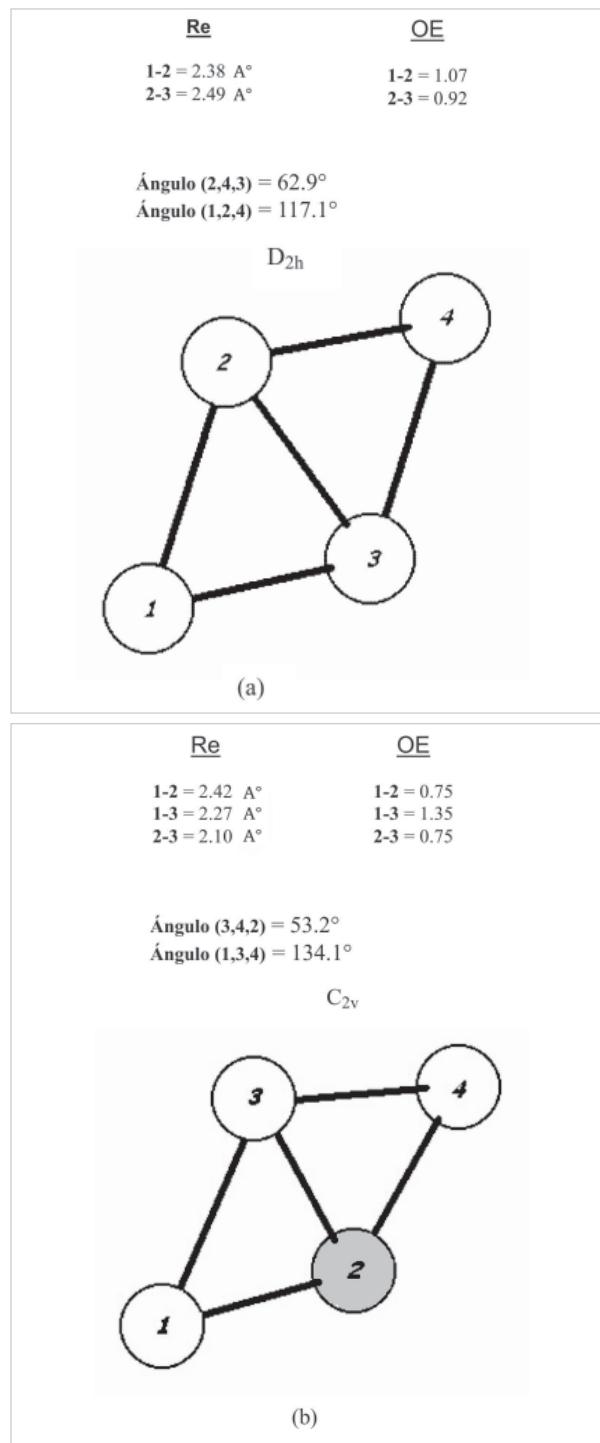


Figura 3. Cúmulos de 4 átomos constituyentes

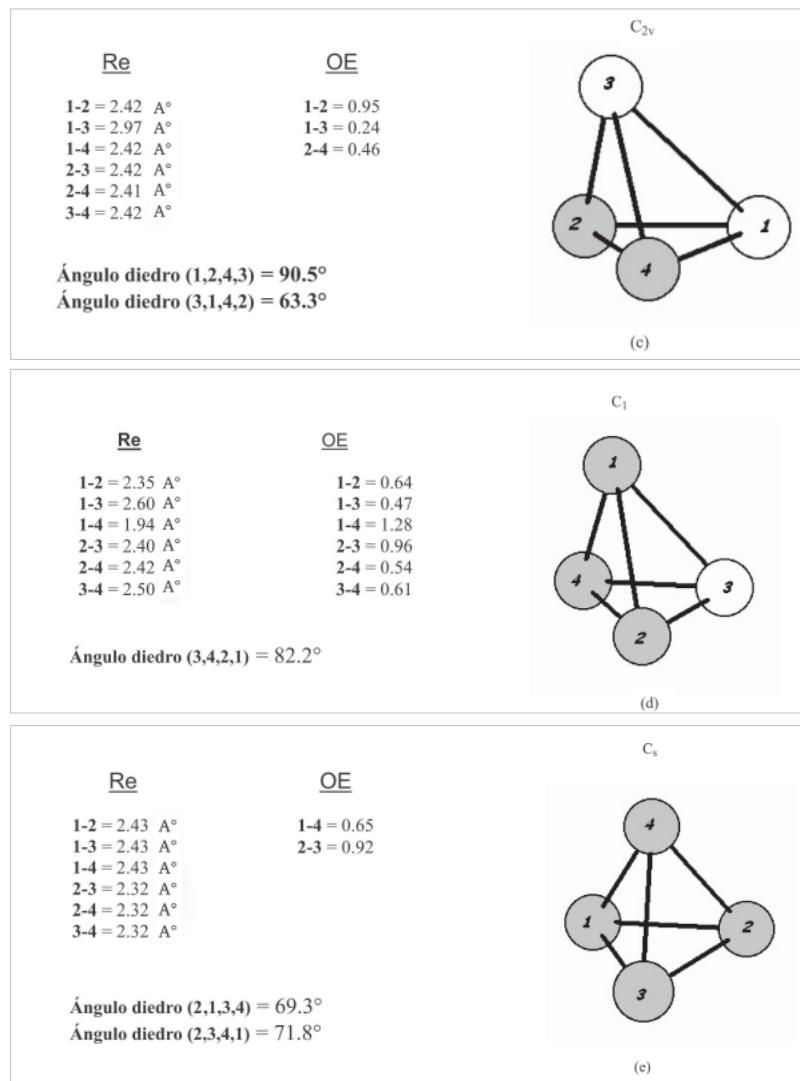


Figura 3. Cúmulos de 4 átomos constituyentes

lace Ge<sub>1</sub>-Ge<sub>4</sub> del cúmulo SiGe<sub>3</sub>, figura 3d, donde los OE son ligeramente mayores a uno.

Comparando nuevamente los resultados de cúmulos puros de Si y Ge con los reportados en la literatura, encontramos que el cúmulo de Si<sub>5</sub> (figura 4a) con estructura bipirámide trigonal y grupo puntual D<sub>3h</sub> concuerda muy bien con los correspondientes cúmulos reportados por Pacchioni, Fournier y Raghavachari; no así el cúmulo de Ge<sub>5</sub> (figura 4f) de estructura bipirámide trigonal y grupo puntual C<sub>2v</sub>, que de acuerdo a los resultados de Pacchioni presenta una estructura de bipirámide trigonal pero de grupo puntual D<sub>3h</sub>. Debe tomarse en cuenta que los cálculos realizados por Pacchioni no consideraron las posibles distorsiones de Jahn-Teller,

por lo que es factible que el cúmulo de Ge<sub>5</sub> (D<sub>3h</sub>) se distorsione hacia otra estructura de menor simetría como por ejemplo la estructura C<sub>2v</sub> reportada en éste trabajo.

Como se observa en la figura 4, se obtuvieron distintas estructuras de cúmulos de acuerdo a la composición de silicio y germanio. Una bipirámide trigonal y grupo puntual D<sub>3h</sub> de Si<sub>4</sub>, una pirámide base cuadrada C<sub>4v</sub> de Si<sub>4</sub>Ge, tres estructuras bipirámide trigonal distorsionadas C<sub>1</sub> correspondiente a los cúmulos de la figuras 4c, 4d y 4e; y por último una bipirámide trigonal C<sub>2v</sub> correspondientes al cúmulo de Ge<sub>5</sub>, siendo todas las estructuras mínimos globales de la hipersuperficie de energía potencial, pues no hay frecuencias imaginarias.

Todos los cúmulos de cinco átomos constituyentes presentaron estructuras más compactas y OE que oscilaron de 0,8 a 1,0, por lo que los relacionamos con enlaces sencillos.

En la figura 5 se muestran los cúmulos de seis átomos constituyentes obtenidos por el método semiempírico PM3. Se obtuvieron dos estructuras isoenergéticas de Si<sub>6</sub>, una tripirámide de grupo puntual C<sub>2v</sub> y una bipirámide cuadrada de grupo puntual D<sub>4h</sub>, las cuales concuerdan excelentemente con las reportadas por Fournier *et al.*, (Fournier, 1992, p. 4149). No se encontraron estructuras octaédricas ni pirámides pentagonales como las reportadas por Pacchioni (Pacchioni, 1986, p. 3301).

A pesar de que los cúmulos reportados en la literatura y los obtenidos en éste trabajo presentan estructuras conformacionales muy semejantes y pertenecen a los mismos grupos puntuales, para algunos cúmulos las Re y OE difieren unos de otros, por ejemplo, la Re Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub> de la figura 5a es de 3,01 Å°

con un OE de 0.39, mientras que Fournier reporta una Re Si<sub>1</sub>-Si<sub>2</sub> de 2.33 Å° con un OE de Mayer de 0.80. En los dos cúmulos, figuras 5a y 5b, todos los enlaces son sencillos.

En forma similar al Si<sub>6</sub>, el cúmulo de Ge<sub>6</sub> obtenido concuerda muy bien con el reportado por Pacchioni (Pacchioni, 1986, p. 3301) y Burton *et al.*, (Burton, 1996, p. 2757), con relación a la estructura tripiramidal adoptada y al grupo puntual C<sub>2v</sub> al que pertenece; además, Pacchioni reporta las estructuras octaédricas y pirámide pentagonal como cúmulos de estabilidad muy cercana a la primera; pero en nuestro trabajo estos últimos cúmulos no fueron estructuras de **mínima energía potencial**.

Con respecto a los cúmulos mixtos de seis átomos constituyentes se observa que con la incorporación de un átomo de germanio a la estructura 5a y la correspondiente salida de un átomo de silicio, Si<sub>5</sub>Ge (figura 5c), así como la incorporación de un segundo átomo de germanio (figura 5d), la estructura tripiramidal no cambia demasiado; pero sí el grupo puntual, desde un C<sub>s</sub> a un C<sub>2v</sub>.

Con la introducción de un tercer átomo de germanio a éste último cúmulo, obtenemos dos estructuras de estabilidad energética muy semejante: una tripirámide de grupo puntual C<sub>s</sub> ( $\Delta H_f = 50.626$  kcal/mol) y una bipirámide cuadrada de grupo puntual C<sub>2v</sub> ( $\Delta H_f = 50.333$  kcal/mol), tan sólo 300 calorías más estable la segunda estructura que la primera (figuras 5e y 5f).

Nuevamente se obtiene una sola estructura basal tripiramidal de grupo puntual C<sub>2v</sub> (figura 5g) al introducir un cuarto átomo de germanio en la estructura precedente; pero con la adición de un quinto

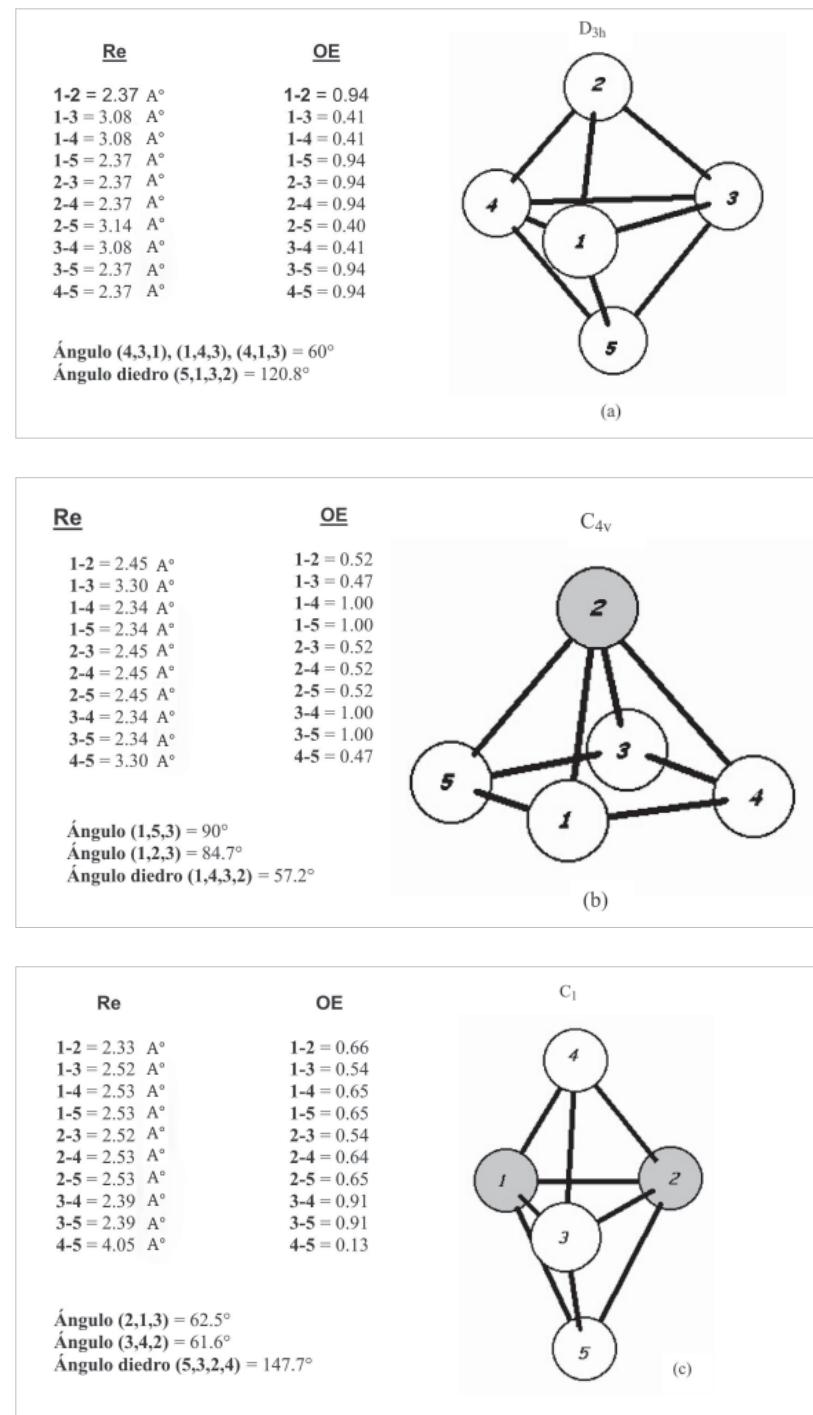


Figura 4. Cúmulos de 5 átomos constituyentes

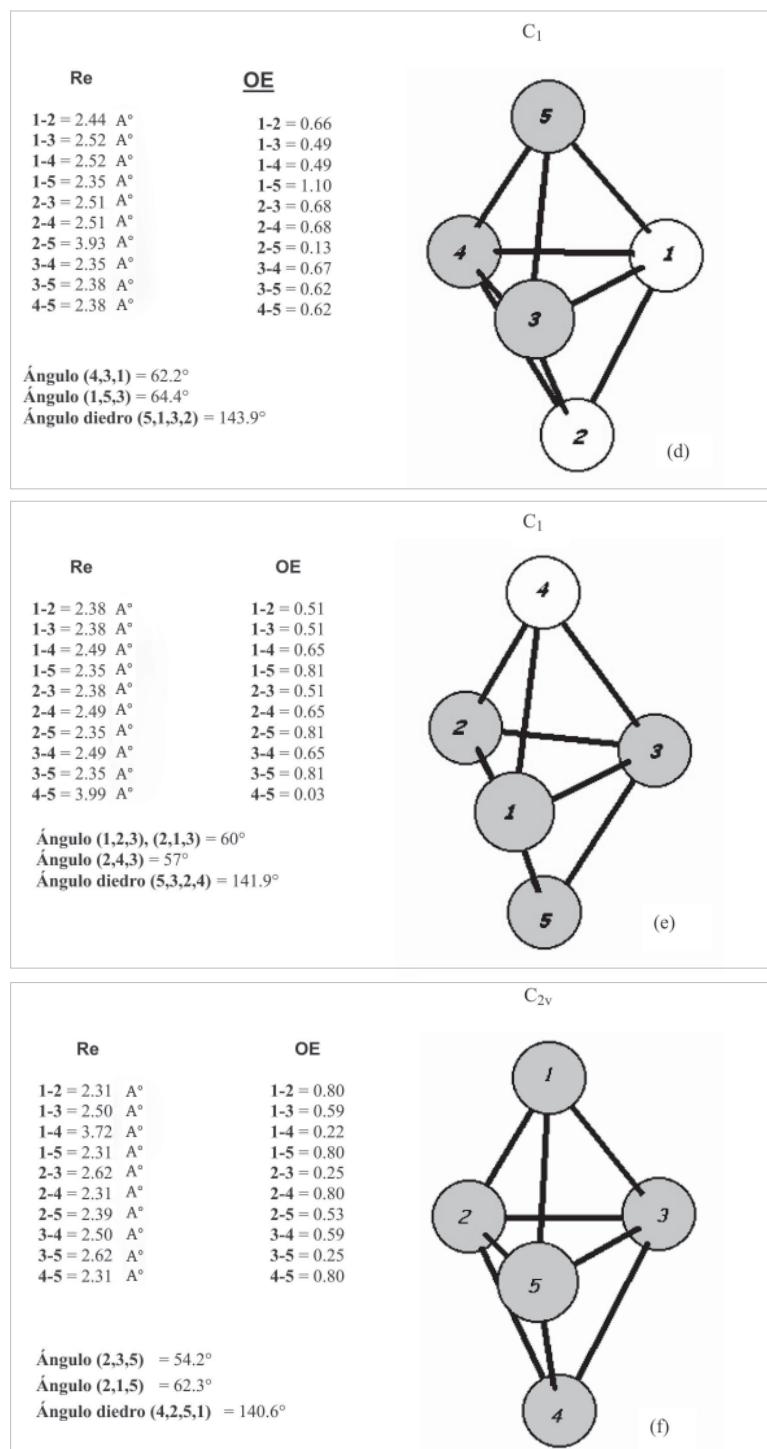


Figura 4. Cúmulos de 5 átomos constituyentes

átomo de germanio — y obviamente con la correspondiente salida de un átomo de silicio para conservar un total de seis átomos por cúmulo — en la estructura 5g, la forma que adoptó fue una bipirámide cuadrada de grupo puntual C<sub>4v</sub>; que después cambia a una tripirámide de grupo puntual C<sub>2v</sub> (figura 6) correspondiente al cúmulo puro de Ge<sub>6</sub>.

De las estructuras mixtas, los cúmulos de Si<sub>5</sub>Ge y Si<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> (figuras 5c y 5d) presentaron longitudes de enlace un poco mayores a un enlace simple. Estos correspondieron al Si<sub>3</sub>-Si<sub>5</sub> y Si<sub>4</sub>-Si<sub>6</sub>, respectivamente. Las longitudes de enlace restantes para estos cúmulos, así como en los demás cúmulos mixtos, fueron enlaces simples.

#### Hibridación

Se sabe que en el estado basal los átomos aislados de silicio y germanio presentan una configuración de valencia de tipo s<sup>2</sup>p<sup>2</sup>, en cambio se podría esperar que en los cúmulos estudiados en este trabajo formen enlaces tetraédricos sp<sup>3</sup> correspondiente a la estructura del diamante. Sería interesante observar cómo varía la hibridación en función del tamaño y composición de los cúmulos estudiados; esto nos dará información sobre la naturaleza de los enlaces formados. Para ello, se realizaron análisis de la población de Mulliken para todos los cúmulos puros y mixtos de dos a seis átomos constituyentes con el fin de conocer la naturaleza de la hibridación (Raghavachari, 1988, p. 2219). Con el fin de efectuar comparaciones de hibridación más confiables entre átomos con distinta carga, se realiza una renormalización de las poblaciones de Mulliken para obtener un total de cuatro electrones de valencia por átomo; por ejemplo, en el cúmulo de Ge<sub>2</sub> (figura 1c), la hibridación es:

Átomo	Hibridación	Carga
1	S <sup>0.06</sup> p <sup>4.74</sup>	-0,81
2	S <sup>1.94</sup> p <sup>1.25</sup>	+0,81

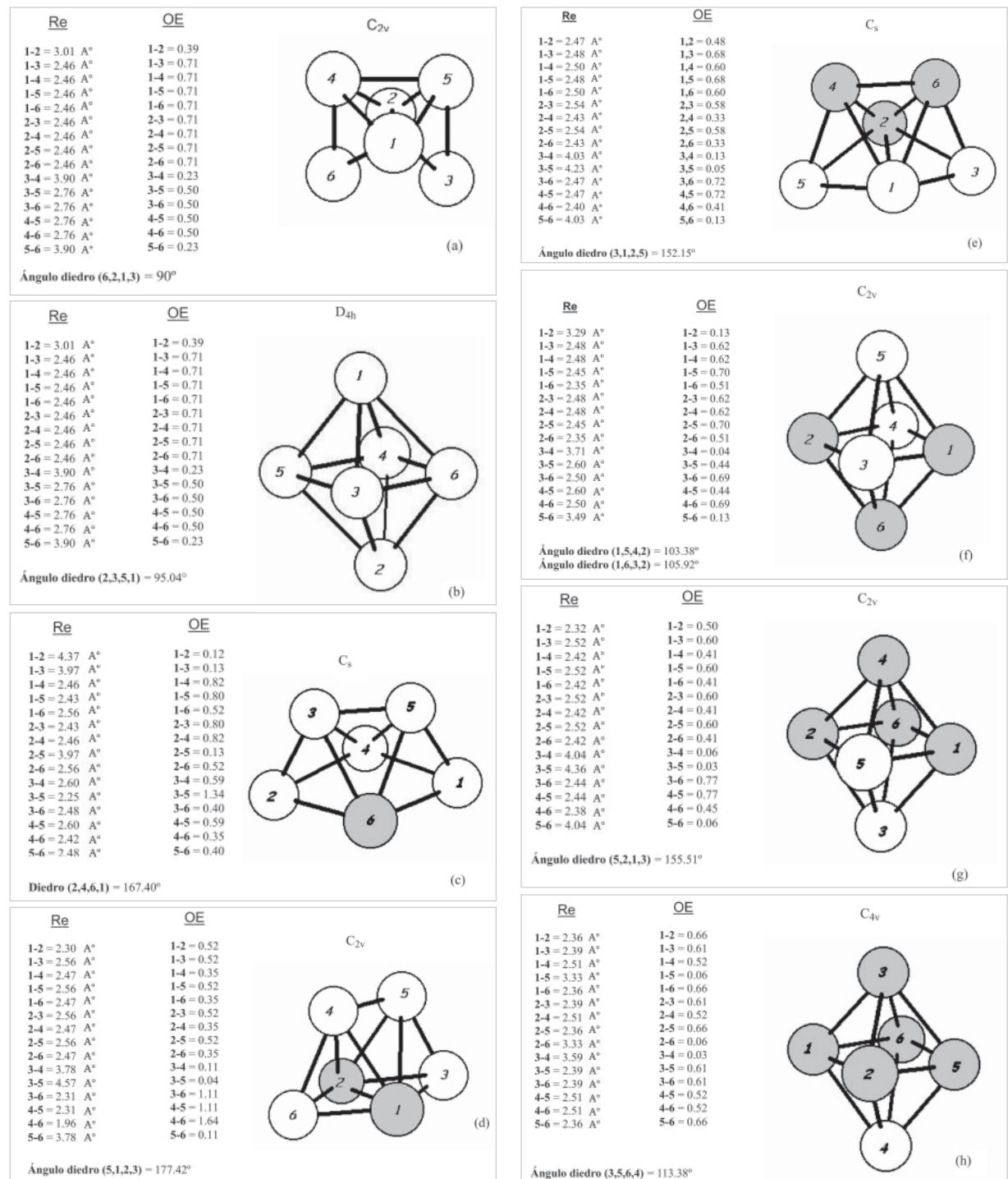


Figura 5. Cúmulos de 6 átomos constituyentes

Para renormalizar la hibridación del germanio #1 de carga negativa, restamos los electrones transferidos del orbital *s* al *p* de la población electrónica del orbital atómico *p*:

$$2 - 0,06 = 1,94 \text{ electrones transferidos al orbital } p$$

$$4,74 - 1,94 = 2,8 \text{ electrones para el orbital } p$$

$$4 - 2,8 = 1,2 \text{ electrones para el orbital } s$$

por lo que la hibridación renormalizada del átomo #1 es  $s^{1,2}p^{2,8}$ .

Por un proceso inverso podemos renormalizar la hibridación del germanio #2 de carga positiva. Primero se suma los electrones transferidos del orbital *s* al *p* a la población electrónica del orbital atómico *p*:

$$2 - 1,94 = 0,06 \text{ electrones transferidos al orbital } p$$

$$1,25 + 0,06 = 1,31 \text{ electrones para el orbital } p$$

$$4 - 1,31 = 2,61 \text{ electrones para el orbital } s$$

por lo que la hibridación renormalizada del germanio #2 es  $s^{2,61}p^{1,31}$

En la tabla 1-B se muestran los resultados de las hibridaciones de los distintos átomos que forman a los cúmulos estudiados. Además, para saber qué tanto se acercan estas hibridaciones a la forma  $sp^3$ , se calcularon las hibridaciones de sistemas tetraédricos puros  $Si(SiH_3)_4$ ,  $Ge(GeH_3)_4$  y mixtos de  $Si(GeH_3)_4$  y  $Ge(SiH_3)_4$  como patrones de referencia. Solamente se consideraron las hibridaciones de los átomos centrales de las moléculas tetraédricas — se asume que éstas moléculas representan la mínima unidad estructural de la malla cristalina del diamante — además a éstos sistemas también se

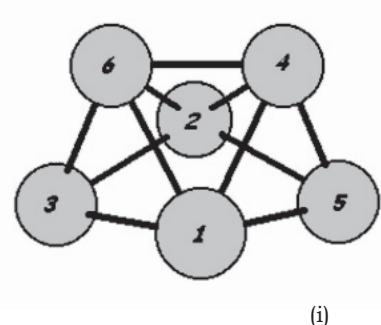
### Re

1-2 = 2.39 A°
1-3 = 2.39 A°
1-4 = 2.43 A°
1-5 = 2.39 A°
1-6 = 2.43 A°
2-3 = 2.39 A°
2-4 = 2.43 A°
2-5 = 2.39 A°
2-6 = 2.43 A°
3-4 = 3.90 A°
3-5 = 4.04 A°
3-6 = 2.34 A°
4-5 = 2.34 A°
4-6 = 2.40 A°
5-6 = 3.90 A°

### OE

1-2 = 0.73
1-3 = 0.70
1-4 = 0.41
1-5 = 0.70
1-6 = 0.41
2-3 = 0.70
2-4 = 0.41
2-5 = 0.70
2-6 = 0.41
3-4 = 0.05
3-5 = 0.07
3-6 = 0.84
4-5 = 0.84
4-6 = 0.56
5-6 = 0.05

$C_{2v}$



$$\text{Ángulo diedro } (3,2,1,5) = 154.75^\circ$$

Figura 6. Cúmulos de 6 átomos constituyentes

Tabla 1-B.

Hibridación renormalizada de los cúmulos puros de silicio a nivel semiempírico PM3(tm).

Tamaño del cúmulo	Localización	Grupo puntual	Atomos	Hibridación
$Si_2$	4.1a	$D_{ih}$	1,2	$s^{1,48}p^{2,52}$
$Si_3$	4.2a	$C_{2v}$	1,3 2	$s^{1,96}p^{2,04}$ $s^{1,73}p^{2,27}$
$Si_4$	4.3a	$D_{2h}$	1,4 2,3	$s^{2,05}p^{1,94}$ $s^{1,79}p^{2,21}$
$Si_5$	4.4a	$D_{3h}$	1,3,4 2,5	$s^{1,91}p^{2,09}$ $s^{1,90}p^{2,10}$
$Si_6$	4.5a	$C_{2v}$	3,4,5,6 1,2	$s^{1,95}p^{2,05}$ $s^{1,87}p^{2,13}$
	4.5b	$D_{4h}$	3,4,5,6 1,2	$s^{1,95}p^{2,05}$ $s^{1,87}p^{2,13}$

Tabla 2.

Hibridación renormalizada de los cúmulos puros de germanio a nivel semiempírico PM3(tm)

Tamaño del cúmulo	Localización	Grupo puntual	Atomos	Hibridación
$Ge_2$	4.1c	$D_{ih}$	1 2	$s^{1,2}p^{2,8}$ $s^{2,69}p^{1,31}$
$Ge_3$	4.2d	$C_{2v}$	1,3 2	$s^{1,49}p^{2,51}$ $s^{2,91}p^{1,09}$
$Ge_4$	4.3e	$C_s$	1 2,3,4	$s^{1,88}p^{2,12}$ $s^{1,97}p^{2,03}$
$Ge_5$	4.4f	$C_{2v}$	3 1,4 2,5	$s^{2,83}p^{1,17}$ $s^{1,77}p^{2,23}$ $s^{1,75}p^{2,25}$
$Ge_6$	4.5i	$C_{2v}$	3,5 1,2 4,6	$s^{1,88}p^{2,12}$ $s^{1,97}p^{2,03}$ $s^{1,98}p^{2,02}$

**Tabla 3.**  
Hibridación renormalizada de cúmulos mixtos de silicio-germanio de dos a seis átomos constituyentes.

Tamaño del círculo	Número de átomos de germanio				
	1	2	3	4	5
2	1,2 $s^{1.48}p^{2.52}$				
3	1,3 $s^{2.11}p^{1.89}$	1,3 $s^{1.66}p^{2.34}$			
	2 $s^{1.53}p^{2.47}$	2 $s^{2.55}p^{1.45}$			
4	1,4 $s^{2.21}p^{1.79}$	1,3 $s^{2.44}p^{1.56}$	1 $S^{1.83}p^{2.17}$		
	2 $s^{1.50}p^{2.50}$	2,4 $s^{1.46}p^{2.54}$	2 $S^{1.68}p^{2.32}$		
	3 $s^{1.79}p^{2.21}$		3 $s^{2.59}p^{1.41}$		
5	1,3,4,5 $s^{1.75}p^{2.25}$	3 $s^{1.61}p^{2.39}$	1 $S^{1.93}p^{2.07}$	4 $s^{2.70}p^{1.30}$	
	2 $s^{1.22}p^{2.78}$	4,5 $s^{2.31}p^{1.69}$	2 $s^{2.51}p^{1.49}$	1,2,3 $s^{1.77}p^{2.23}$	
		1,2 $s^{1.50}p^{2.50}$	3,4 $s^{1.61}p^{2.39}$	5 $s^{1.93}p^{2.07}$	
6	1,2 $s^{2.28}p^{1.72}$		(e)*1 $s^{1.49}p^{2.51}$		
	3,5 $s^{1.99}p^{2.01}$	1,2 $s^{1.46}p^{2.54}$	2 $s^{1.45}p^{2.55}$		
	4 $s^{1.87}p^{2.13}$	3,5 $s^{2.38}p^{1.62}$	3,5 $s^{2.50}p^{1.50}$	1,2 $s^{1.63}p^{2.37}$	1,2,5,6 $s^{1.86}p^{2.14}$
	6 $s^{1.29}p^{2.71}$	4,6 $s^{0.93}p^{3.07}$	4,6 $s^{1.58}p^{2.42}$	3,5 $s^{2.62}p^{1.38}$	3 $s^{1.89}p^{2.11}$
			3,4,5 $s^{1.57}p^{2.43}$	4,6 $s^{2.29}p^{1.71}$	4 $s^{1.65}p^{2.35}$
			6 $s^{1.61}p^{2.39}$		

\*(e), (f) representan a los cúmulos de la figura 4.5 (e) y (f).

le aplicó el criterio de renormalización anteriormente mencionado. Sorpresivamente, las hibridaciones obtenidas fueron solamente de  $s^{0.23}p^{3.77}$ ,  $s^{1.91}p^{2.08}$ ,  $s^{0.47}p^{3.53}$  y  $s^{1.74}p^{2.26}$  respectivamente, muy diferentes del valor ideal  $sp^3$ .

En las tablas 1-B, 2 y 3 se observan hibridaciones fuera de lo común, por ejemplo el círculo de  $Ge_5$ , cuya hibridación del átomo #3, figura 4(f), es  $s^{2.83}p^{1.17}$ , lo cual resulta sorpresivo. Sin embargo, esto es sólo un artificio debido al proceso de renormalización que se utilizó. Este átomo presenta inicialmente una carga positiva de  $0.97e$  con una hibridación  $s^{1.93}p^{1.1}$ , resultando que nos indica que sólo los electrones p participan en el enlace. Por lo tanto, es mejor considerar a todas las hibridaciones de éste tipo como hibridaciones muy cercanas a la forma  $s^2p^2$ , es decir, en estos enlaces casi no hay hibridación y los átomos forman enlaces pero sin hibridarse, conservando así sus orbitales casi atómicos. De hecho, la mayoría de los címulos puros y mixtos de silicio-germanio presentaron ésta última forma de hibridación y formas intermedias del tipo  $sp^3-s^2p^2$ .

Por la misma naturaleza del proceso de mezclado en los címulos mixtos de silicio y germanio, es posible que las hibridaciones tengan un margen de error

mayor que las hibridaciones de los címulos puros. Esto también se aplica a los patrones calculados de  $Si(GeH_3)_4$  y  $Ge(SiH_3)_4$ . La dificultad de analizar las hibridaciones de los címulos mixtos yace en que debemos interpretarlas de acuerdo al tipo de átomo(s) directamente unido al átomo por estudiar; por ejemplo, el círculo  $SiGe_2$ , figura 2(c), donde los átomos 1 y 3 (ambos de germanio) presentan una hibridación  $s^{1.66}p^{2.34}$ , debemos compararlo con la hibridación  $s^{1.74}p^{2.26}$  del patrón  $Ge(SiH_3)_4$ . Desde éste punto de vista, las hibridaciones de los átomos 1 y 3 son ligeramente cercanas a una hibridación tetraédrica  $sp^3$ ; pero con respecto a la hibridación  $s^{1.92}p^{2.08}$  del patrón  $Ge(GeH_3)_4$ , están muy alejados del mismo. Por otra parte, la hibridación del átomo #2 central de silicio es de  $s^{1.53}p^{2.47}$ . Este resultado debe compararse con el patrón  $Si(GeH_3)_4$  de hibridación  $s^{0.47}p^{3.53}$ . Como se observa la hibridación del silicio central puede considerarse fundamentalmente  $s^2p^2$ .

Aplicando el proceso anterior a los címulos estudiados en este trabajo se encontró que los címulos puros de germanio de 4 y 6 átomos constituyentes presentaron las hibridaciones más cercanas a la forma  $s^{1.92}p^{2.08}$  (estructura tetraédrica del  $Ge(GeH_3)_4$ ) y en menor medida el círculo puro de germanio de 5 átomos constituyentes. De todos los címulos mixtos solamente unos cuantos presentaban átomos con hi-

Cúmulo mixto	Número del átomo de germanio	hibridación
SiGe <sub>2</sub>	1,3	S <sup>1,66</sup> p <sup>2,34</sup>
SiGe <sub>3</sub>	1 4	S <sup>1,83</sup> p <sup>2,17</sup> S <sup>1,80</sup> p <sup>2,20</sup>
SiGe <sub>4</sub>	5 1,2,3	S <sup>1,93</sup> p <sup>2,07</sup> S <sup>1,77</sup> p <sup>2,23</sup>
SiGe <sub>5</sub>	3 1,2,5,6	S <sup>1,89</sup> p <sup>2,11</sup> S <sup>1,86</sup> p <sup>2,14</sup>

bridaciones muy próximas a los patrones tetraédricos correspondientes. Estos fueron los átomos de germanio de los siguientes cúmulos:

Los átomos de silicio en estos cúmulos mixtos tenían hibridaciones del tipo s<sup>2</sup>p<sup>2</sup> y en general los demás cúmulos mixtos de Si<sub>n</sub>Ge<sub>m</sub> mostraron hibridaciones s<sup>2</sup>p<sup>2</sup> e intermedios sp<sup>3</sup>-s<sup>2</sup>p<sup>2</sup>; siendo los átomos #4 y #6 de silicio del cluster Si<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub> los que mostraron una hibridación más cercana a la tetraédrica en comparación con los átomos de silicio de los demás cúmulos.

#### Calor de formación

**Tabla 4.**  
Calor de formación en kcal/mol para cúmulos de Si-Ge puros y mixtos de dos hasta seis átomos constituyentes.

Tamaño del Cúmulo	Número de Átomos de Germanio en el Cúmulo						
	0	1	2	3	4	5	6
2	135,730	107,399	95,148				
3	152,769	139,823	101,710	95,559			
4	158,716	133,375	105,091	87,831	77,366		
5	169,136	123,059	82,879	85,854	35,549	62,144	
6	155,629 <sup>a</sup>	103,282	66,766	50,626 <sup>e</sup>	18,029	16,898	14,796
	155,629 <sup>b</sup>			50,333 <sup>f</sup>			

a, b, e, f Representan el ΔHf de la estructura indicada en la fig 3.5 (a), (b), (e), (f) respectivamente.

**Tabla 5.**  
Potencial de ionización en eV para cúmulos de Si-Ge puros y mixtos de dos hasta seis átomos constituyentes.

Tamaño del Cúmulo	Número de Átomos de Germanio en el Cúmulo						
	0	1	2	3	4	5	6
2	8,776	9,018	8,220				
3	8,233	8,573	9,079	8,607			
4	8,100	8,623	8,767	9,609	10,249		
5	8,439	8,306	8,589	9,532	10,016	9,703	
6	8,334 <sup>a</sup>	8,486	8,897	8,800 <sup>e</sup>	9,247	10,315	10,533
	8,335 <sup>b</sup>			8,983 <sup>f</sup>			

a, b, e, f Representan el potencial de ionización (PI) de la estructura indicada en la fig 3.5 (a), (b), (e), (f) respectivamente.

En la tabla 4 se reportan los valores del calor de formación ( $\Delta H_f$ ) en kcal/mol para los cúmulos puros y mixtos de silicio y germanio.

#### Potencial de ionización

En la tabla 5 se reporta el potencial de ionización (PI) en eV para los cúmulos de 2 a 6 átomos constituyentes. Esta propiedad electrónica se obtuvo empleando el **teorema de Koopmans** (Turner, 1974, p. 135; Lowe, 1993, p. 335; Levine, 1978, p. 355).

En la figura 7 se aprecia en forma general, una tendencia a aumentar el PI conforme aumenta el número de átomos de germanio en el cúmulo. Solamente en los cúmulos Ge<sub>4</sub> y Ge<sub>6</sub> el PI es máximo. En los cúmulos de 2, 3 y 5 átomos constituyentes, curiosamente los PI máximos correspondieron a cúmulos mixtos formados por un sólo átomo de silicio.

#### Afinidad electrónica

En la tabla 6 se muestran los valores de la afinidad electrónica (AE) de cúmulos puros y mixtos de 2 a 6 átomos constituyentes, obtenidas también mediante el teorema de Koopmans.

En el caso de los cúmulos de la figura 8 se observa que conforme aumenta el número de átomos de germanio en el respectivo cúmulo, la AE también se incrementa gradualmente, presentando los valores máximos los cúmulos de germanio puro; excepto para los cúmulos de 2 y 3 átomos constituyentes, donde los máximos correspondieron a los cúmulos Si<sub>2</sub> y SiGe<sub>2</sub> respectivamente. Solamente los cúmulos de 3, 4 y 6 átomos constituyentes siguen una ruta aproximadamente paralela al PI respectivo. Para el cúmulo de 2 átomos, la composi-

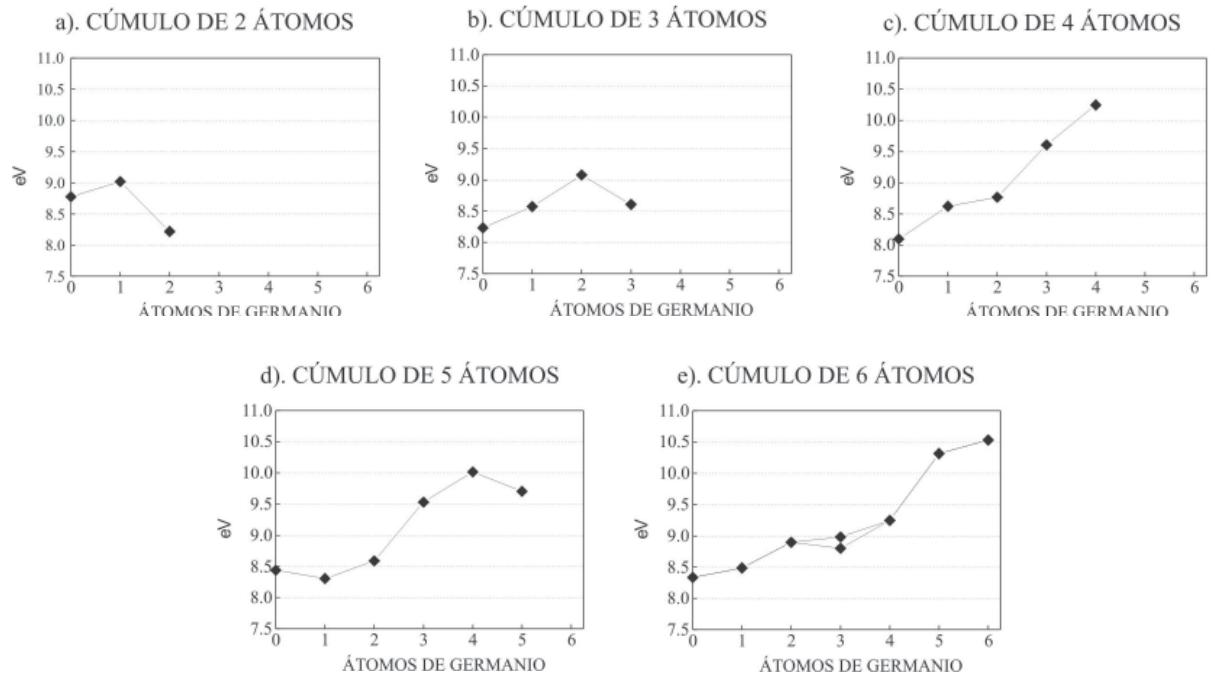


Figura 7. Potencial de ionización en eV para cúmulos puros y mixtos de SinGem desde dos hasta seis átomos constituyentes.

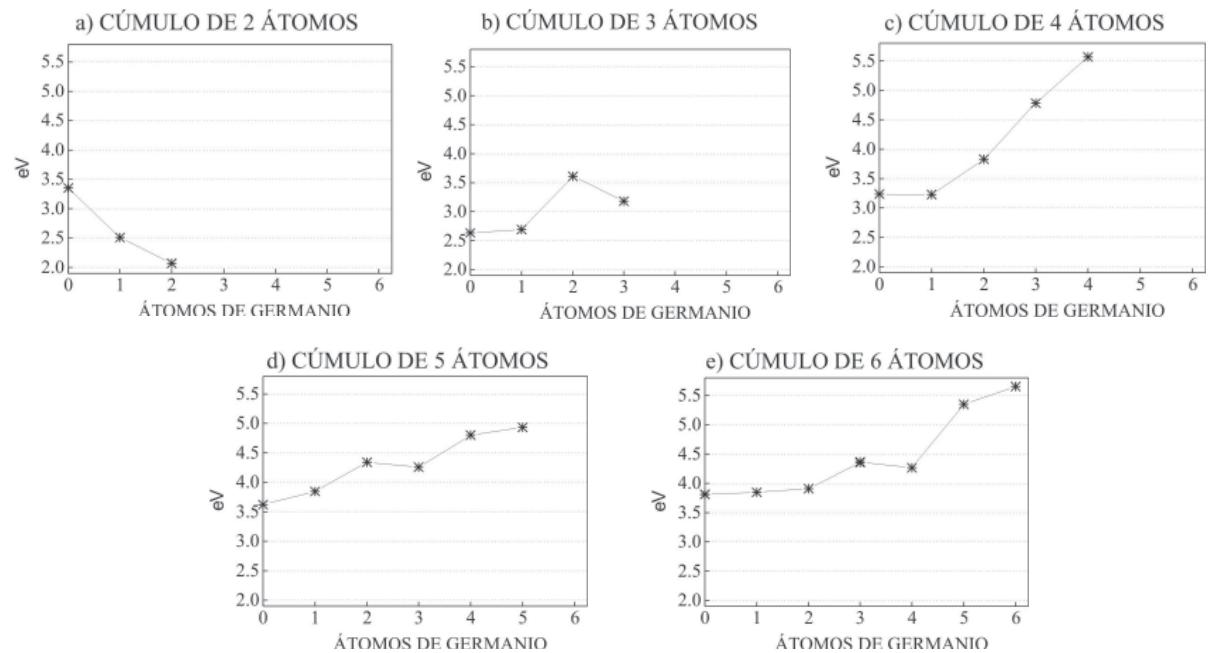


Figura 8. Afinidad electrónica en eV para cúmulos puros y mixtos de SinGem desde dos hasta seis átomos constituyentes.

Tabla 6.

Afinidad electrónica en eV para cúmulos de Si-Ge puros y mixtos de dos hasta seis átomos constituyentes.

Tamaño del Cúmulo	Número de Átomos de Germanio en el Cúmulo						
	0	1	2	3	4	5	6
2	3,353	2,511	2,070				
3	2,634	2,691	3,611	3,181			
4	3,234	3,226	3,829	4,781	5,567		
5	3,622	3,846	4,341	4,258	4,802	4,936	
6	3,812 <sup>a</sup> 3,809 <sup>b</sup>	3,906	3,907	4,353 <sup>e</sup> 4,365 <sup>f</sup>	4,265	5,348	5,654

a, b, e, f Representan la afinidad electrónica (AE) de la estructura indicada en la fig 3.5 (a), (b),(e),(f) respectivamente

Tabla 7.

Dureza (gap HOMO - LUMO) en eV para cúmulos de Si-Ge puros y mixtos de dos hasta seis átomos constituyentes

Tamaño del Cúmulo	Número de Átomos de Germanio en el Cúmulo						
	0	1	2	3	4	5	6
2	5,423	6,507	6,150				
3	5,599	5,882	5,468	5,425			
4	4,866	5,397	4,938	4,828	4,682		
5	4,817	4,460	4,247	5,274	5,214	4,767	
6	4,522 <sup>a</sup> 4,526 <sup>b</sup>	4,581	4,990	4,447 <sup>e</sup> 4,617 <sup>f</sup>	4,982	4,967	4,879

a, b, e, f Representan la dureza ( $\eta$ ) de la estructura indicada en la fig 4.5 (a), (b),(e),(f) respectivamente.

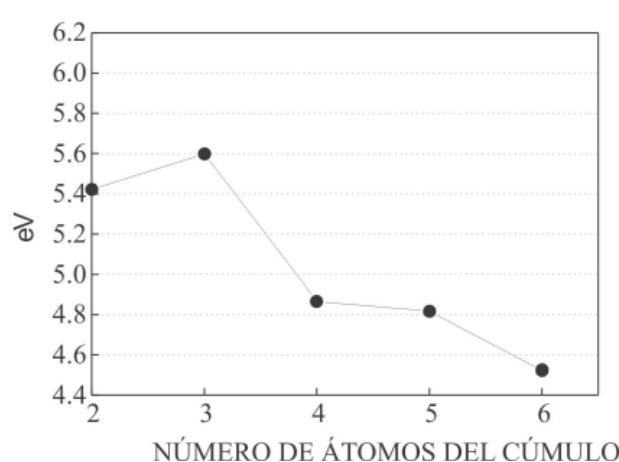


Figura 9. Dureza ( $\eta$ ) en eV para cúmulos puros de silicio de dos a seis átomos constituyentes

ción SiGe presentó el máximo PI, no así la AE, que resultó ser de un valor intermedio. En el cúmulo de 5 átomos constituyentes, la composición  $\text{SiGe}_4$  obtuvo el máximo valor de PI — pero el segundo valor en AE — siendo el  $\text{Ge}_5$  el que mostró el máximo valor en AE.

#### Band gap o Dureza Absoluta (gap HOMO - LUMO)

En la tabla 7 se muestran los resultados de la dureza ( $\eta$ ) de todos los cúmulos considerados en este trabajo. Desde el punto de vista de los funcionales de la densidad, la dureza se define como (Parr, 1987, p. 189):

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_z = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_z \cong \frac{1}{2} (I - Ae)$$

por lo que es proporcional al *band gap* de un sólido, y en los cúmulos mixtos a la separación entre el HOMO y el LUMO (Lowe, 1993, p. 335; Levine, 1978, p. 245). Esta separación HOMO-LUMO en el sistema finito, converge al *band gap* del sólido correspondiente al crecer el sistema.

$$\eta = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_{\text{HOMO}})$$

Como se observa en las figuras 9 y 10 tanto en los cúmulos puros de silicio como los de germanio, la dureza disminuye conforme aumenta el tamaño del cúmulo, desde luego no en forma lineal.

En la figura 11 se aprecia que de acuerdo a la composición  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  para cada tamaño de cúmulo, la dureza presenta distintos valores y no siguen una tendencia determinada; por ejemplo, los máximos de dureza en todos los cúmulos correspondieron a los mixtos  $\text{SiGe}$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Si}_3\text{Ge}$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_3$ ,  $\text{Si}_4\text{Ge}_2$  y  $\text{Si}_2\text{Ge}_4$ , mientras que los cúmulos que mostraron un mínimo de dureza fueron  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Ge}_3$ ,  $\text{Ge}_4$  y los cúmulos mixtos  $\text{Si}_3\text{Ge}_2$  y  $\text{Si}_3\text{Ge}_3$ .

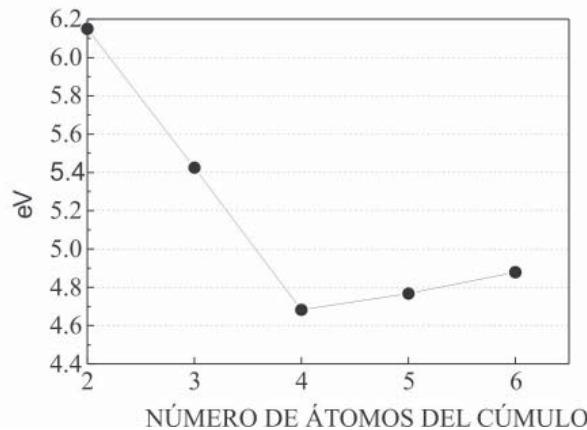


Figura 10. Dureza ( $\eta$ ) en eV para cúmulos puros de germanio de dos hasta seis átomos constituyentes

En el límite, cuando el número total ( $n$ ) de átomos que conforman un cúmulo se acerca al bullo del cristal, la dureza tiende al *band gap* del bullo.

Generalmente, los cristales de Si y Ge, así como todos los materiales semiconductores se caracterizan por un *band gap* pequeño, pero nunca cero y éste aumenta con la fuerza de los enlaces como se ve en la tabla 8. En ésta se observa que todos los cristales poseen la estructura cúbica del diamante, además la coordinación es tetraédrica y los enlaces son esencialmente covalentes. En la tabla 9 se muestran materiales semiconductores constituidos por otros elementos de la tabla periódica. Comparando esta última tabla con los valores de dureza de la tabla 7, se nota claramente que la mayoría de los cúmulos estudiados caen dentro del rango de los materiales semiconductores. El cúmulo de  $\text{Si}_3\text{Ge}_3$  (figura 5e) presentó el menor valor de dureza — 4,4 eV — tan solo ligeramente inferior al *band gap*

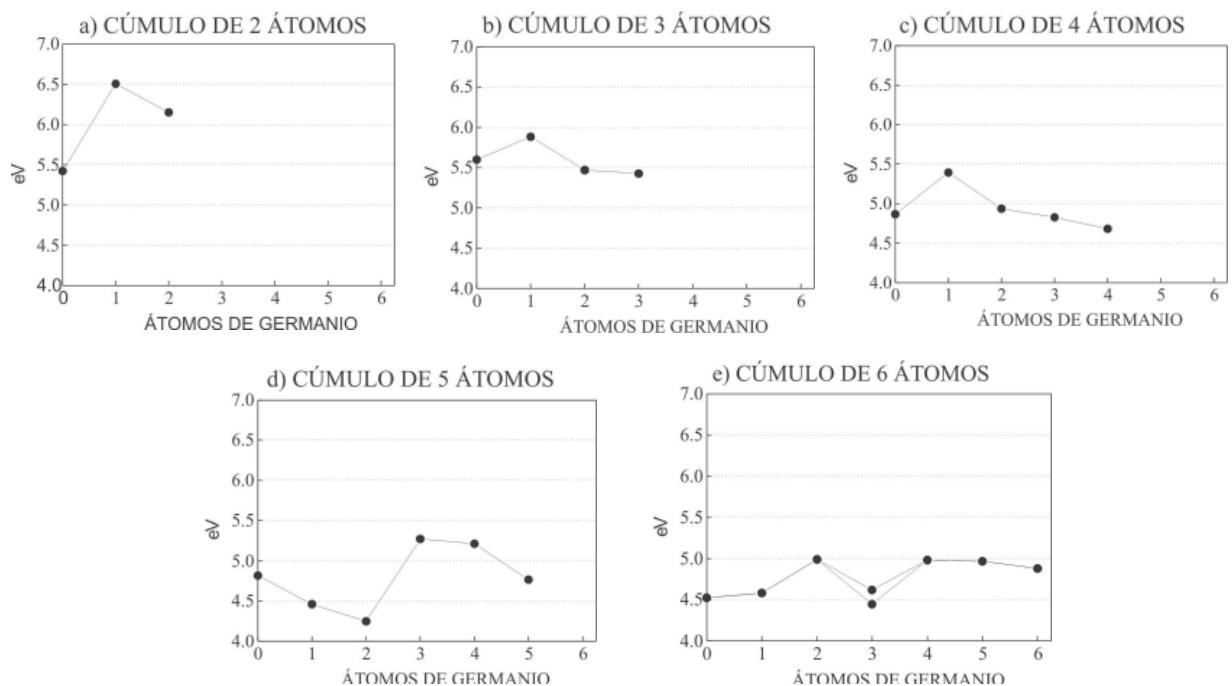


Figura 11. Dureza ( $\eta$ ) en eV para cúmulos puros y mixtos de SinGem desde dos hasta seis átomos constituyentes.

**Tabla 8.**  
Band gap de cristales semiconductores<sup>77</sup>

Cristal	Band gap (eV)
Diamante	10.6
Silicio	2.34
Germanio	1.44
Estaño gris	0.16

**Tabla 9.**  
Band gap de otros materiales semiconductores<sup>77</sup>

Material	Band gap (eV)
AlP	6,0
GaP	5,6
CdS	5,0
AlAs	4,6
AlSb	3,0
GaAs	2,7
InP	2,5
GaSb	1,4
InAs	0,7
InSb	0,4

**Tabla 10.**  
Electronegatividad en eV para cúmulos de Si-Ge puros y mixtos de dos hasta seis átomos constituyentes.

Tamaño del Cúmulo	Número de Átomos de Germanio en el Cúmulo						
	0	1	2	3	4	5	6
2	6,064	5,765	5,145				
3	5,434	5,632	6,345	5,894			
4	5,667	5,924	6,298	7,195	7,908		
5	6,031	6,076	6,465	6,895	7,409	7,320	
6	6,073 <sup>a</sup>	6,196	6,402	6,576 <sup>e</sup>	6,756	7,832	8,093
	6,072 <sup>b</sup>			6,674 <sup>f</sup>			

a, b, e, f Representan la electronegatividad ( $\chi$ ) de la estructura indicada en la fig 4.5 (a), (b), (e), (f) respectivamente.

del bulto de AlAs; por lo que éste cúmulo, así como los que caen dentro del rango de materiales semiconductores, es posible que presenten semi-conducción.

#### Electronegatividad

En este trabajo se utilizó la electronegatividad de Mulliken ( $\chi$ ) que, se define como un promedio del HOMO y LUMO de una molécula, a saber:

$$\chi = \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{HOMO}} + \varepsilon_{\text{LUMO}})$$

o como un promedio del PI y AE de una molécula (Parr, 1987, p. 124).

Se sabe que la electronegatividad del átomo de germanio es mayor que la del silicio, por lo que se espera que conforme aumente el número de átomos de germanio en un cúmulo de silicio, la  $\chi$  sea mayor.

En la tabla 10 se reportan las electronegatividades de los cúmulos puros y mixtos de silicio y germanio, de 2 hasta 6 átomos constituyentes. En la figura 12 se observa que, en general, conforme aumenta el número de átomos de germanio en un cúmulo de silicio, la  $\chi$  aumenta. Existen ciertas excepciones a esta tendencia, como el caso del cúmulo de 2 átomos constituyentes, donde al aumentar el número de átomos de germanio la  $\chi$  del cúmulo disminuye, siendo mayor en el cúmulo  $\text{Si}_2$  y menor en el  $\text{Ge}_2$ . También se encuentran máximos en la curva de electronegatividades para los cúmulos mixtos  $\text{SiGe}_2$  y  $\text{SiGe}_4$ .

#### Energía de disociación de enlace por átomo

En éste trabajo utilizamos la energía de disociación de enlace por átomo definida como:

$$\text{De}/n = \frac{1}{n} (nE_0 - E_n)$$

donde:

n = número de átomos en el cúmulo,  
 $E_0$  = energía de un sólo átomo,  $E_n$  = energía del cúmulo de n átomos constituyentes.

**Tabla 11.**  
Energía de disociación de enlace por átomo( $\text{De}/n$ ).

Tamaño del cúmulo	Cúmulos de silicio puro kcal/mol	Cúmulos de germanio puro kcal/mol
	eV	eV
2	95,29	4,13
3	112,23	4,87
4	123,27	5,34
5	129,09	5,60
6	136,81	5,93
		112,15
		4,86

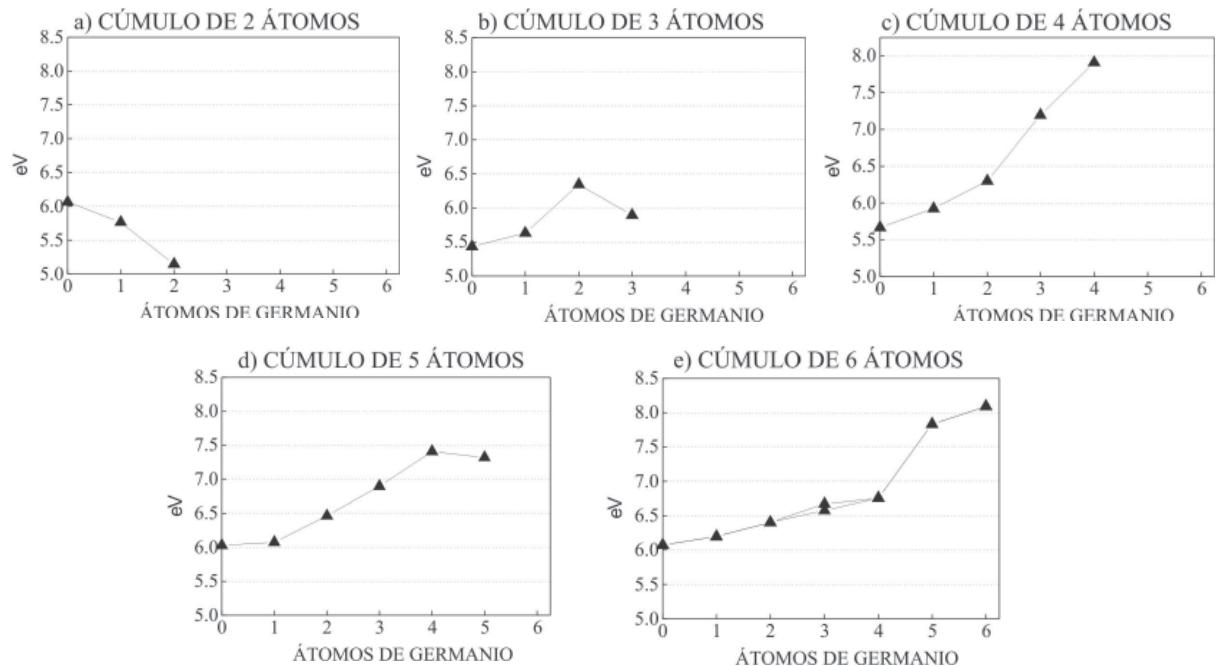
Figura 12. Electronegatividad ( $x$ ) en eV para cúmulos puros y mixtos de SiGeMn desde dos hasta seis átomos constituyentes.

Tabla 12.

De/n teórico (a distintos niveles de teoría) y experimental para cúmulos de silicio puro reportado por Raghavachari.

Cúmulo de Si	De/n teórico en eV			De/n en eV experimental
	HF	MP4	MP4 escalonada	
Si <sub>2</sub>	0,76	1,32	1,58	1,62
Si <sub>3</sub>	1,01	2,14	2,57	3,7 - 3,9
Si <sub>4</sub>	1,51	2,68	3,21	-
Si <sub>5</sub>	1,48	2,78	3,34	-
Si <sub>6</sub>	1,69	3,04	3,65	-

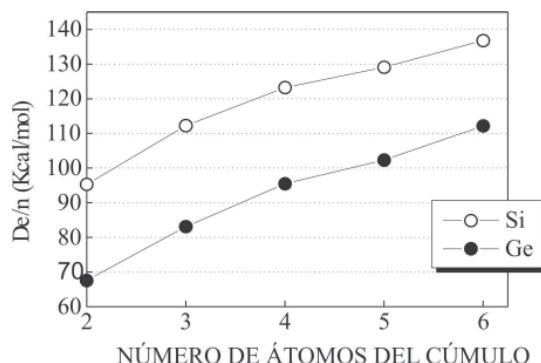


Figura 13. Energía de disociación de enlace por átomo (De/n) en kcal/mol para cúmulos puros de silicio y germanio de dos hasta seis átomos constituyentes.

La De/n es un parámetro que nos revela la estabilidad relativa de los cúmulos tratados en este trabajo. En la tabla 11 se muestran los datos obtenidos de la energía de disociación de enlace por átomo (De/n) en kcal/mol y en eV para todos los cúmulos puros de silicio y germanio. En la figura 13 se observa la forma de las dos curvas de los cúmulos puros de silicio y germanio. Cualitativamente la forma de las dos curvas concuerdan muy bien con las curvas correspondientes reportadas por Raghavachari (Raghavachari, 1986, p. 5672 ; Raghavachari, 1988, p. 2219) y Pacchioni (Pacchioni, 1986, p. 3301).

Las curvas muestran un rápido incremento en la estabilidad de los cúmulos de Si y Ge conforme aumenta el número de átomos constituyentes y es posible que para cúmulos mayores de 6 átomos, la De/n ya no cambie mucho. En el límite, cuando n→bulto, la De/n tiende a la energía cohesiva del cristal correspondiente. Los valores

Tabla 13.

De/n teórico y experimental para cúmulos de germanio puro reportado por Pacchioni<sup>2</sup>.

Cúmulo de germanio	De/n teórico en kcal/mol	De/n exp. en kcal/mol
Ge <sub>2</sub>	21,0	30,5
Ge <sub>3</sub>	29,4	51,7
Ge <sub>4</sub>	36,1	60,1
Ge <sub>5</sub>	32,2	64,4
Ge <sub>6</sub>	34,1	68,7

Tabla 14.

Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ): Kn $\rightarrow$ Kn-1 + K

Tamaño del cúmulo	Cúmulos de silicio puro		Cúmulos de germanio puro	
	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV
2	191,61	8,31	135,57	5,88
3	146,63	6,36	114,95	4,98
4	157,72	6,84	133,55	5,79
5	153,25	6,65	130,58	5,66
6	177,18	7,68	162,71	7,06

teóricos obtenidos de la De/n (tabla 11) de los cúmulos puros de Si y Ge presentan un error sistemático con respecto a los datos teóricos y experimentales reportados por Pacchioni y Raghavachari (tablas 12 y 13). Por ello, a pesar de esta discrepancia en los valores de De/n, las formas de las curvas cualitativamente sí concuerdan.

#### Energía de fragmentación

Con el fin de corroborar la gran estabilidad de los cúmulos puros de silicio de 4 y 6 átomos, así como los de Ge<sub>4</sub> y Ge<sub>6</sub>, se calculó la mínima energía necesaria para fragmentar un cúmulo determinado ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ) en especies más pequeñas. Esta es la energía necesaria para lograr el proceso: K<sub>n</sub>  $\rightarrow$  K<sub>n-1</sub> + K. Los datos obtenidos se muestran en las tablas 14 y 15.

Tabla 15.

Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ): Kn $\rightarrow$ Kn-1 + K para el cúmulo de 2 átomos constituyentes.

# átomos de germanio	Sale un silicio		sale un germanio	
	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV
0	191,61	8,31		
1	171,63	7,44	171,63	7,44
2			135,57	5,88

Tabla 17.

Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ): Kn $\rightarrow$ Kn-1 + K para el cúmulo de 4 átomos constituyentes.

# átomos de germanio	Sale un silicio		Sale un germanio	
	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV
0	157,72	6,84		
1	170,12	7,38	134,75	5,84
2	160,29	6,95	150,09	6,51
3	171,40	7,43	129,24	5,60
4			133,55	5,79

Tabla 18.

Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ): Kn $\rightarrow$ Kn-1 + K para el cúmulo de 5 átomos constituyentes.

# átomos de germanio	Sale un silicio		Sale un germanio	
	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV
0	153,25	6,65		
1	173,99	7,54	151,02	6,55
2	185,88	8,06	165,86	7,19
3	195,65	8,48	164,60	7,14
4	205,49	8,91	167,64	7,27
5			130,58	5,66

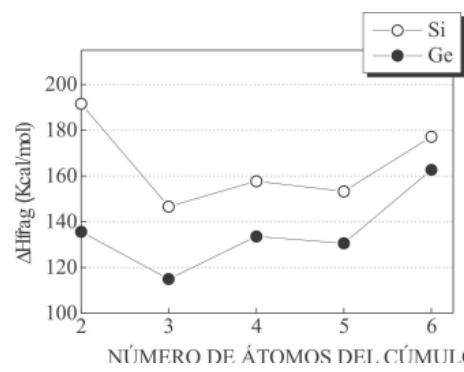


Figura 14. Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ) en kcal/mol para la reacción Kn $\rightarrow$ Kn-1 + K para cúmulos puros de silicio y germanio de dos hasta seis átomos constituyentes.

Tabla 16.

Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ): Kn $\rightarrow$ Kn-1 + K para el cúmulo de 3 átomos constituyentes.

# átomos de germanio	Sale un silicio		Sale un germanio	
	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV
0	146,63	6,36		
1	131,25	5,69	111,27	4,82
2	157,11	6,81	121,05	5,25
3			114,95	4,98

**Tabla 19.**  
Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ):  $\text{Kn} \rightarrow \text{Kn-1} + \text{K}$  para el cúmulo de 6 átomos constituyentes.

# átomos de germanio	Sale un silicio		Sale un germanio	
	kcal/mol	eV	kcal/mol	eV
0	177,18	7,68		
1	183,45	7,95	181,21	7,86
2	179,78	7,80	171,65	7,44
3	168,90 <sup>a</sup>	8,48	147,61 <sup>a</sup>	6,40
3	169,19 <sup>b</sup>	7,34	147,91 <sup>b</sup>	6,41
4	181,19	7,86	153,18	6,64
5	208,91	9,06	134,01	5,81
6			162,71	7,06

a y b estos valores corresponden a las estructuras indicadas en la fig 4.5 (e) y (f) respectivamente

**Tabla 20.**  
Cúmulos más estables al proceso de fragmentación.

Tamaño del cúmulo	Composición	$\Delta H$ de fragmentación		
		kcal/mol		eV
2	SiSi	191,61	sale un silicio	8,31
3	SiSiSi	146,63	"	6,36
4	SiSiSiSi	157,72	"	6,84
5	SiGeGeGeGe	167,64	sale un germanio	7,27
6	SiSiSiSiGe	181,21	"	7,86

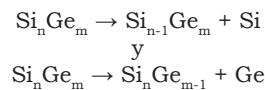
**Tabla 21.**  
Cúmulos menos estables al proceso de fragmentación.

Tamaño del cúmulo	Composición	$\Delta H$ de fragmentación		
		kcal/mol		eV
2	GeGe	135,57	sale un germanio	5,88
3	SiSiGe	111,27	"	4,82
4	SiGeGeGei	129,24	"	5,60
5	GeGeGeGeGe	130,58	"	5,66
6	SiGeGeGeGe	134,01	"	5,81

tran en la tabla 14. En ésta se observa que el  $\Delta H_{\text{frag}}$  es siempre positivo, lo que indica que los cúmulos de Si y Ge puros son estables frente a la fragmentación. Como se observa en la figura 14, los cúmulos de  $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_6$ ,  $\text{Ge}_4$  y  $\text{Ge}_6$  fueron los que presentaron una mayor  $\Delta H_{\text{frag}}$  que el resto de los cúmulos. Este resultado es consistente con los experimentos de fragmentación reportados en la literatura, (Sugano, 1991, p. 103) donde los cúmulos de  $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_6$ ,  $\text{Ge}_4$  y  $\text{Ge}_5$  mostraron una menor *photofragmentation cross section*, así como una marcada abundancia en el espectro de masas.

Es necesario señalar que, comparando las formas de las curvas del  $\Delta H_{\text{frag}}$  de los cúmulos de Si y Ge (figura 14) con los reportados en la literatura, (Raghavachari, 1986, p. 5672) estas son cualitativamente muy buenas, en relación a que ambas muestran tendencias muy semejantes.

Como se menciono anteriormente, para grandes valores de n la De/n tiende a la energía cohesiva del bullo cristalino, siendo para el bullo de silicio de 4.63 eV/átomo. Se puede observar que el  $\Delta H_{\text{frag}}$  para el cúmulo de  $\text{Si}_4$  (4.3 eV) y el de  $\text{Si}_6$  (4.3 eV) reportados por Raghavachari están muy cercanos a la energía cohesiva del bullo de silicio, en cambio, nuestros resultados de  $\Delta H_{\text{frag}}$  se encuentran por arriba de los valores reportados por Raghavachari, inclusive por arriba de la energía cohesiva del bullo cristalino de silicio. Lo mismo sucede con el  $\Delta H_{\text{frag}}$  de los cúmulos de germanio puro. En las tablas 15 a 19 así como en la figura 15 se muestran las gráficas de  $\Delta H_{\text{frag}}$  vs número de átomos de germanio para los cúmulos mixtos de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  de 2 a 6 átomos constituyentes. Para el proceso de fragmentación de los cúmulos mixtos se tomaron en cuenta dos posibles vías, dependiendo del átomo que se expulsa en la fragmentación:



En las tablas 20 y 21 así como en la figura 16 se muestran los cúmulos que presentaron los máximos  $\Delta H_{\text{frag}}$  y por lo tanto, los más estables. Así mismo se graficaron los menos estables. Es curioso notar que los cúmulos puros de Si de 2, 3 y 4 átomos constituyentes fueron más estables que los correspondientes cúmulos mixtos, mientras que los cúmulos mixtos de 5 y 6 átomos constituyentes fueron más estables que los correspondientes cúmulos puros. Todos los cúmulos puros de Ge de 2 a 6 átomos constituyentes resultaron ser especies inestables al proceso de fragmentación, siendo más estables los correspondientes cúmulos mixtos. Resulta interesante observar que en todos los casos de fragmentación de cúmulos mixtos, el átomo que sale primero es el germanio, lo que se debe a que éste forma enlaces más débiles que el silicio. A pesar de que los cúmulos de Si y Ge de 5 átomos no son especies muy estables — como se corrobora en la espectroscopia de masas — el mezclado de los átomos de Si y Ge produce un cúmulo ( $\text{SiGe}_4$ ) de alta estabilidad, inclusive mayor que el cúmulo de  $\text{Si}_4$ . De igual manera, el cúmulo mixto  $\text{Si}_5\text{Ge}$  resulta ser más estable que los cúmulos puros de Si y Ge de 6 átomos constituyentes.

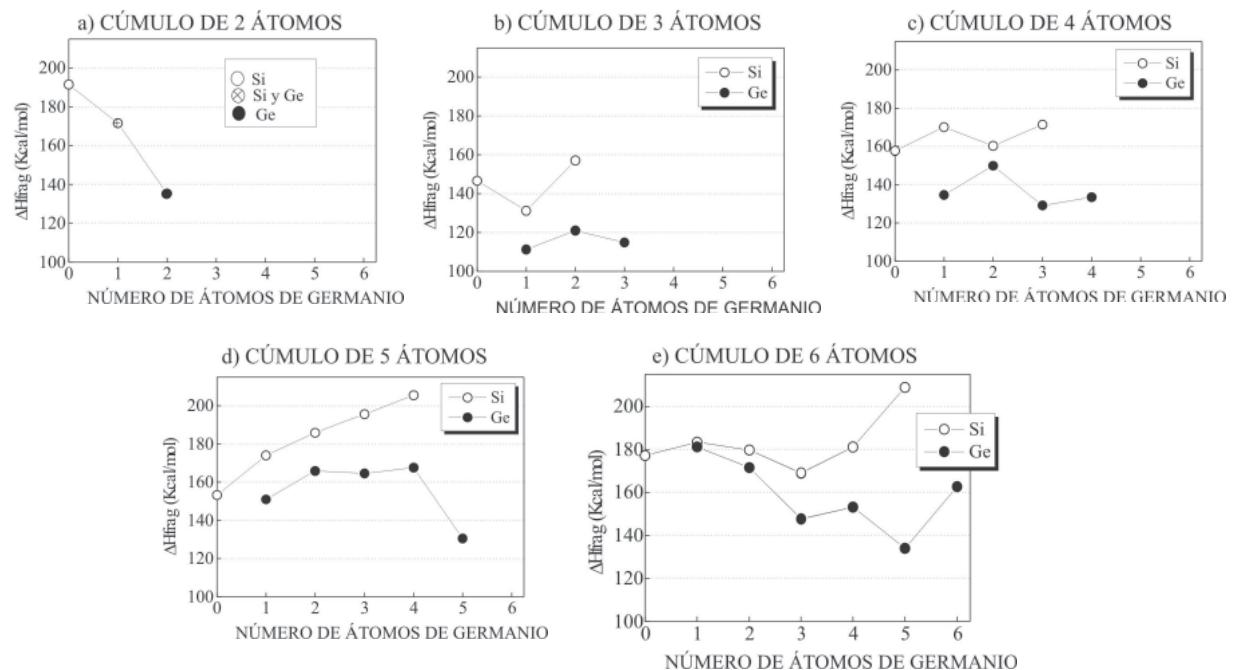


Figura 15. Energía de fragmentación ( $\Delta H_{\text{frag}}$ ) en kcal/mol para cúmulos puros y mixtos de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  desde dos hasta seis átomos constituyentes.

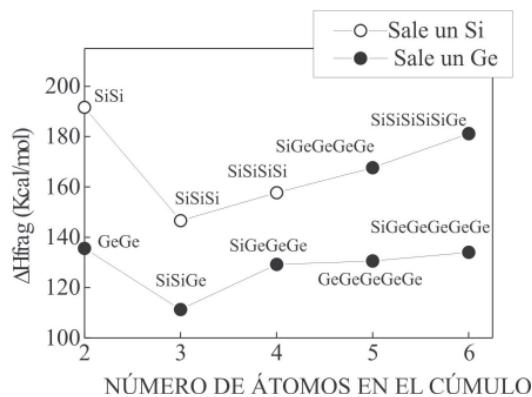


Figura 16. La línea superior representa a los cúmulos puros y mixtos de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$  más estables al proceso de fragmentación, mientras que la línea de abajo representa a los menos estables.

Es interesante observar en los cúmulos mixtos que sólo se necesita que haya un átomo distinto del resto para que la  $\Delta H_{\text{frag}}$  sea máxima; por ejemplo los cúmulos  $\text{SiGe}_2$ ,  $\text{SiGe}_4$  y  $\text{Si}_5\text{Ge}$ . Si se observa la figura 15, resulta curioso ver cómo varía la estabilidad de los cúmulos de composición  $\text{SiGe}_m$  de acuerdo al tamaño de los mismos; en otras palabras, si se analiza la figura 15e, el **cúmulo par** de 6 átomos constituyentes de composición  $\text{SiGe}_5$  resulta ser el cúmulo **más inestable** del grupo; pero con la salida de un átomo de Ge, el **cúmulo impar** formado,  $\text{SiGe}_4$ , resulta ser el **más estable** del grupo de 5 átomos constituyentes. Ahora bien, al fragmentar este cúmulo, sale un átomo de Ge formando el **cúmulo par** de 4 átomos de composición  $\text{SiGe}_3$  (figura 15c) y resulta ser el cúmulo **más inestable** del grupo de 4 átomos. Nuevamente, con la fragmentación de éste cúmulo y la salida de un átomo de Ge se forma el **cúmulo impar** de 3 átomos constituyentes de composición  $\text{SiGe}_2$  **más estable**. Aunque éste último no presenta un  $\Delta H_{\text{frag}}$  máximo, es la segunda especie más estable de su grupo. Por lo tanto, **la composición estable  $\text{SiGe}_m$  lo presentarán los cúmulos impares**, por lo menos hasta el tamaño de cúmulo considerado en este trabajo.

Tabla 22.

Frecuencias y modos normales de vibración de cúmulos puros y mixtos de 2 a 6 átomos constituyentes.

Tamaño del cúmulo	Composición	Grupo puntual	Frecuencias en cm <sup>-1</sup> y modos normales de vibración
<b>2</b>	Si <sub>2</sub> SiGe <sub>1</sub>	D <sub>ih</sub> C <sub>ih</sub>	<b>724,84</b> <b>264,00</b>
	Ge <sub>2</sub>	D <sub>ih</sub>	<b>305,89</b>
	Si <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	139,96(A1), 451,33(A1), <b>501,63(B1)</b>
<b>3</b>	Si <sub>2</sub> Ge	C <sub>2v</sub>	91,13(A1), 425(A1), <b>448,38(B1)</b>
	SiGe <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	250,32(B1), 259,69(A1), <b>448,83(A1)</b>
	Ge <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	218,09(B1), 256,62(A1), <b>367,93(A1)</b>
	Si <sub>4</sub>	D <sub>2h</sub>	123,60(B3u), 181,57(B2u), 313,31(Ag), 391,73(B3g), 475,44(B1u), <b>520,28(Ag)</b>
	Si <sub>3</sub> Ge	C <sub>2v</sub>	100,54(B2), 114,62(A1), 169,50(A1), 323,24(B1), 399,07(A1), <b>427,67(B1)</b>
<b>4</b>	Si <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	108,91(A1), 223,50(A2), 263,86(A1), 288,44(B2), 418,74(B1), <b>455,84(A1)</b>
	SiGe <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	42,07(A), 232,10(A), 253,95(A), 289,98(A), 326,59(A), <b>472,20(A)</b>
	Ge <sub>4</sub>	C <sub>s</sub>	181,62(A''), 181,74(A'), 247,81(A), 272,16(A''), 272,20(A'), <b>383,72(A')</b>
	Si <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	216,38(E''), 216,38(E''), 245,13(E''), 245,13(E''), 258,68(A'1), 347,99(E''), 347,99(E''), 371,83(A''2), <b>380,53(A'1)</b>
	Si <sub>4</sub> Ge	C <sub>4v</sub>	85,90(B1), 220,01(E), 220,01(E), 239(B1), 290,36(A1), 321,59(B2), 383,82(E), 383,84(E), <b>506,75(A1)</b>
	Si <sub>3</sub> Ge <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	208,99(A), 222,67(A), 259,61(A), 278,36(A), 299,60(A), 351,53(A), 379,17(A), 490,44(A), <b>524,28(A)</b>
<b>5</b>	Si <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	170,32(A), 207,08(A), 246,49(A), 252,47(A), 304,52(A), 316,72(A), 325,85(A), 442,71(A), <b>515,39(A)</b>
	SiGe <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	171,16(A), 171,20(A), 243,40(A), 243,48(A), 257,33(A), 285,76(A), 285,77(A), 382,11(A), <b>493,22(A)</b>
	Ge <sub>5</sub>	C <sub>2v</sub>	139,93(B2), 163,68(A1), 176,24(A2), 203,12(A1), 210,04(B1), 236,89(B2), 296,63(A1), 323,09(B1), <b>377,26(A1)</b>
	Si <sub>6</sub>	C <sub>2v</sub>	63,49(A1), 63,53(B1), 163,44(A2), 251,93(A1), 275,38(A1), 357,65(B1), 374,57(B2), 400,16(B2), 400,20(A2), 482,47(a1), 482,48(B1), <b>552,81(A1)</b>
		D <sub>4h</sub>	62,96(E1), 62,96(Eu), 163,42(B2u), 251,88(A1g), 275,07(B2g), 357,67(B1g), 374,44(A2u), 400,14(Eg), 400,14(Eg), 482,48(Eu), 482,48(Eu), <b>552,74(A1g)</b>
	Si <sub>5</sub> Ge	C <sub>s</sub>	109,81(A), 129,29(A''), 213,20(A), 248,07(A''), 311,17(A'), 322,23(A''), 331,35(A'), 348,72(A''), 372,82(A'), 430,83(A'), 523,21(A'), <b>546,11(A')</b>
<b>6</b>	Si <sub>4</sub> Ge <sub>2</sub>	C <sub>2v</sub>	139,40(A), 189,82(A), 230,77(A''), 243,39(A), 261,38(A''), 312,16(A'), 324,83(A'), 337,92(A''), 396,94(A), 462,50(A'), <b>501,73(A')</b>
	Si <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub>	C <sub>s</sub>	144,98(A''), 160,44(A), 195,97(A'), 257,47(A''), 262,31(A'), 282,36(A''), 324,56(A'), 341,93(A'), 360,01(A''), 430,34(A'), 516,49(A'), <b>527,63(A')</b>
		C <sub>2v</sub>	157,91(A1), 169,16(B2), 215,31(A1), 233,16(B1), 252,79(A1), 308,82(B1), 334(B2), 355,47(A2), 369,79(B1), 406,31(A1), 444,29(B2), <b>504,56(A1)</b>
	Si <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub>	C <sub>2v</sub>	164,01(A1), 167,23(A2), 196,58(B2), 256,55(A1), 266,63(B1), 281,04(A2), 285,49(B2), 289,48(B1), 292,40(A1), 399,46(A1), 479,23(A1), <b>495,82(B1)</b>
	SiGe <sub>5</sub>	C <sub>4v</sub>	152,43(B1), 174,45(E), 174,45(E), 184,42(B1), 210,99(A1), 254,43(B2), 301,95(E), 301,95(E), 352,90(E), 352,90(E), 377,93(A1), <b>476,28(A1)</b>
	Ge <sub>6</sub>	C <sub>2v</sub>	127,42(A1), 152(A2), 171,87(B2), 204,52(B1), 236,05(A1), 255,42(B1), 260,38(A2), 260,82(A1), 287,66(B2), 337,84(A1), 383,14(B1), <b>426,39(A1)</b>

Es necesario aclarar que dentro del cúmulo de 5 átomos constituyentes (figura 15d) existen los cúmulos mixtos Si<sub>3</sub>Ge<sub>2</sub> y Si<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub> que presentan un  $\Delta H_{frag}$  muy cercano al máximo (SiGe<sub>4</sub>) de 165,86 kcal/mol — tan solo 1,7 kcal/mol menos estable con respecto al SiGe<sub>4</sub>

— y 164,60 kcal/mol (3,04 kcal/mol menos estable) respectivamente. De la misma manera, el cúmulo de Si<sub>6</sub> (figura 15e) es tan solo 4,03 kcal/mol menos estable que el máximo encabezado por el cúmulo mixto Si<sub>5</sub>Ge.

### Frecuencias Vibracionales

En la tabla 22 se muestran las frecuencias vibracionales en ( $\text{cm}^{-1}$ ) y modos normales de vibración de los cúmulos estudiados en éste trabajo. Como puede observarse en la tabla, no se obtuvo ninguna frecuencia imaginaria, por lo que esto nos asegura que los cúmulos tratados en éste trabajo son en realidad mínimos globales de la hipersuperficie de la energía potencial.

Para los cúmulos puros de silicio las máximas frecuencias vibracionales — y por ende las mayores constantes de fuerza, que se pueden asociar a enlaces fuertes — siguen un comportamiento muy semejante a la curva de energía de fragmentación por átomo, y por lo tanto, las máximas frecuencias correspondieron a los cúmulos más estables de 4 y 6 átomos constituyentes. También se corroboró la estabilidad del cúmulo de 2 átomos. Por otro lado, en los cúmulos puros de germanio, las máximas frecuencias vibracionales correlacionaron mucho mejor con la curva de energía de disociación de enlace por átomo.

En cuanto a los modos normales de vibración, tanto en los cúmulos puros como en los mixtos, los modos de vibración tipo *bond-stretching*, *angle-bending* y la combinación de ambos, fueron los movimientos vibracionales más representativos de todos los cúmulos estudiados.

En los cúmulos mixtos de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$ , las máximas frecuencias vibracionales correspondieron al modo *bond-stretching*, siendo en general el átomo de silicio el que presentó una mayor amplitud de oscilación que cualquiera de los átomos de germanio.

### CONCLUSIONES

El proceso de mezclado de ambos elementos en la formación de los cúmulos mixtos **no influye marcadamente en la simetría de la estructura geométrica final**. Básicamente los cúmulos mixtos de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$ , así como los puros de Si y Ge, prefieren adoptar **geometrías tridimensionales más compactas** y esto sucede generalmente a partir de los cúmulos de 4 átomos constituyentes. A diferencia con los cúmulos de carbono, las **estructuras lineales resultaron ser altamente desfavorables** para los cúmulos puros y mixtos de Si y Ge, y no presentaron estructuras alternantes entre cadenas lineales y ciclos al cambiar de cúmulos pares a impares y viceversa.

Puesto que **no se encontraron frecuencias vibracionales imaginarias**, podemos estar seguros de que

los cúmulos obtenidos en este trabajo son en realidad **mínimos globales de la hipersuperficie de la energía potencial**.

El análisis del orden de enlace de Mulliken nos indica que son muy pocos los cúmulos puros y mixtos (solo los de 2 y 3 átomos constituyentes) que presentan **enlaces múltiples** y en menor medida el cúmulo mixto  $\text{Si}_3\text{Ge}$  (rombo plano). Todos los demás cúmulos mostraron **enlaces sencillos**.

Los cúmulos puros y mixtos de Si y Ge también presentaron estructuras electrónicas semejantes. Una evidencia de ello es el análisis de la población de Mulliken, el cual nos muestra que el enlace en estos cúmulos no involucra ninguna hibridación *sp* importante. Solamente unos cuantos cúmulos puros de Germanio ( $\text{Ge}_4$ ,  $\text{Ge}_5$  y  $\text{Ge}_6$ ) y mixtos ( $\text{SiGe}_3$ ,  $\text{SiGe}_4$  y  $\text{SiG}_5$ ) mostraron hibridaciones cercanas al  **$sp^3$**  y valores intermedios  **$sp^3 - sp^2$** . Pero en la gran mayoría de los cúmulos estudiados, la configuración electrónica de los átomos de Si y Ge se acercaron a la de los correspondientes átomos libres, es decir, **del tipo  $s^2p^2$** .

Con respecto al **calor de formación, conforme aumenta el número de átomos de Ge en un cúmulo determinado, éste disminuye gradualmente**, correspondiendo los mínimos globales a los cúmulos puros de Ge, excepto para el cúmulo mixto  $\text{SiGe}_4$  de 5 átomos constituyentes, el cual mostró ser el mínimo global.

En forma general, **el potencial de ionización de un cúmulo determinado aumenta conforme se incrementa el número de átomos de Ge**. Solamente los cúmulos puros de Ge de 4 y 6 átomos constituyentes mostraron máximos valores de esta propiedad. En cambio los cúmulos mixtos de 2, 3 y 5 átomos constituyentes formados por un sólo átomo de Ge, fueron los que presentaron los máximos globales de esta propiedad fisicoquímica.

En forma semejante, **la afinidad electrónica de un cúmulo determinado aumenta conforme se incrementa el número de átomos de Ge**, siendo los cúmulos puros de  $\text{Ge}_4$ ,  $\text{Ge}_5$ ,  $\text{Ge}_6$ ,  $\text{Si}_2$  (la tendencia de la AE del  $\text{Si}_2$  es inversa a la de los demás cúmulos), y el mixto  $\text{SiGe}_2$  los que presentaron los máximos de esta cantidad.

La **dureza** (*gap HOMO – LUMO*) de los cúmulos puros de Si y Ge **disminuye gradualmente conforme aumenta el tamaño del cúmulo**, lo mismo sucede en los cúmulos mixtos, donde la dureza de un determinado **cúmulo decrece conforme aumenta el número de átomos de Ge**. Los máximos valores de

dureza siempre correspondieron a los **cúmulos mixtos de 2, 3 y 4 átomos constituyentes, formados por un sólo átomo de Ge**. También los cúmulos mixtos  $\text{Si}_2\text{Ge}_3$ ,  $\text{Si}_4\text{Ge}_2$  y  $\text{Si}_2\text{Ge}_4$  presentaron los máximos valores de esta propiedad.

En general, la **electronegatividad** de los **cúmulos puros** de Si y Ge **aumenta conforme aumenta el tamaño del cúmulo**. Esta tendencia también se observa en los cúmulos mixtos de  $\text{Si}_n\text{Ge}_m$ , donde esta **propiedad aumenta conforme se incrementa el número de átomos de Ge**, excepto para el cúmulo mixto de 2 átomos constituyentes, donde la tendencia fue inversa a la descripción anterior. Los máximos valores correspondieron a los cúmulos puros de  $\text{Ge}_4$  y  $\text{Ge}_6$ , a los cúmulos mixtos de 3 y 5 átomos constituyentes formados por un solo átomo de silicio y al cúmulo puro de  $\text{Si}_2$ .

Se obtuvieron muy buenas curvas de energía de disociación de enlace por átomo y de energía de fragmentación para los cúmulos puros de Si y Ge, que concuerdan cualitativamente con las reportadas en la literatura, afirmándose una vez más la gran **estabilidad de los cúmulos puros  $\text{Si}_4$ ,  $\text{Si}_6$ ,  $\text{Ge}_4$  y  $\text{Ge}_6$** , además de los cúmulos puros  $\text{Si}_2$  y  $\text{Ge}_2$  que también presentan alta estabilidad. A pesar de que experimentalmente (espectroscopía de masas) los cúmulos de  $\text{Si}_5$  y  $\text{Ge}_5$  no son abundantes, y por lo tanto poseen muy baja estabilidad, la **combinación de los elementos de Si y Ge producen 3 cúmulos mixtos muy estables**, ( $\text{Si}_3\text{Ge}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{Ge}_3$  y  $\text{SiGe}_4$ ) inclusive por arriba del cúmulo puro  $\text{Si}_4$ , presentando el  **$\text{SiGe}_4$**  el máximo global de la curva de energía de fragmentación. De la misma manera, el cúmulo mixto  $\text{Si}_5\text{Ge}_1$  es más estable que el correspondiente cúmulo puro  $\text{Si}_6$ .

El cúmulo mixto  $\text{SiGe}_5$  de seis átomos resultó ser el cúmulo más inestable del grupo; pero con la salida de un átomo de Ge, el cúmulo impar formado,  $\text{SiGe}_4$ , resulta ser el más estable del grupo de 5 átomos constituyentes. Al fragmentar este cúmulo, sale otro átomo de Ge formando el cúmulo par de 4 átomos de composición  $\text{SiGe}_3$  (figura 15c) y resulta ser el cúmulo más inestable del grupo de 4 átomos. Nuevamente, con la fragmentación de este cúmulo y la salida de un átomo de Ge se forma el cúmulo impar de 3 átomos de composición  $\text{SiGe}_2$  más estable. Aunque éste último no presenta un  $\Delta H_{\text{frag}}$  máximo, es la segunda especie más estable de su grupo. Por lo tanto, la **composición más estable, de fórmula general  $\text{SiGe}_m$ , lo presentarán los cúmulos impares**; por lo menos hasta el tamaño de cúmulo considerado en este trabajo.

Según los datos de energía de fragmentación, por ser el átomo de Ge el primero en salir de un cúmulo mixto determinado, se infiere que los **átomos de Ge forman los enlaces más débiles y los átomos de Si forman los enlaces más fuertes**.

Se obtuvieron las frecuencias y modos normales de vibración de todos los cúmulos tratados en este trabajo. Esto permite predecir los espectros de infrarrojo correspondientes. Parece existir una correlación entre las máximas frecuencias de los cúmulos puros de Si y Ge y la estabilidad del correspondiente cúmulo. En la mayoría de los cúmulos mixtos, **el átomo de Si presenta una mayor amplitud de oscilación que los átomos de Ge, principalmente en las frecuencias máximas**.

Por último, a manera de sugerencia, si se quisiera escoger a un sólo cúmulo mixto del total de cúmulos estudiados en éste trabajo, que de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas pudiera sintetizarse y con posibles aplicaciones tecnológicas futuras, éste sería el cúmulo  $\text{SiGe}_4$  de 5 átomos constituyentes, por varias razones:

- Es el mínimo en la curva del calor de formación dentro de su grupo.
- Es el máximo en la curva de energía de fragmentación, y por lo tanto el más estable dentro de su grupo.
- Presenta el máximo potencial de ionización de su grupo.
- Segundo lugar en afinidad electrónica de su grupo, tan sólo 0.13 eV menor al máximo.
- Presenta una dureza de sólo 0,77 eV por arriba del valor mínimo total obtenido, y queda englobado dentro de los materiales semiconductores, comparable al CdS y al GaP.
- Es el máximo en la curva de electronegatividad de su grupo.

## AGRADECIMIENTOS

JR agradece al CONACYT por apoyo mediante un proyecto de investigación para la compra de equipo de cómputo de alto rendimiento numérico. ZG agradece al CONACYT por una beca para la realización de su tesis de Maestría en la Facultad de Química de la Universidad de Guanajuato.

## REFERENCIAS

- Boyd, D. B. and Lipkowitz, X. B. (1982), *J. Chem. Edu.* 59, (4), 269.
- Burton, G. R.; Xu, C.; Arnold, C. C. and Neumark, D. M. (1996), *J. Chem. Phys.* 104, 2757.
- Dai, D. and Balasubramanian, K. (1992), *J. Chem. Phys.* 96, 8345
- Fournier, R.; Sinnott, S. B. and DePristo, A. E. (1992), *J. Chem. Phys.* 97, 4149
- Henglein, A. (1989), *Chem. Rev.* 89, 1861
- Kane, R. S.; Cohen, R. E. and Silbey, R. (1996), *J. Phys. Chem.* 100, 7928
- Kingcade, J. E.; Choudary, U. V., Jr. and Gingerich, K. A. (1979), *Inorg. Chem.* 18, 3094
- Kingcade, J. E.; Nagarathna-Naik, H. M.; Shim, I. and Gingerich, K. A. (1986), *J. Chem. Phys.* 90, 2838
- Koutecky, V. B. and Fantucci, P. (1991), *J. Chem. Rev.* 91, 1035-1108
- Lemire, G. W.; Bishea, G. A.; Heidecke, S. A. and Morse, M. D. (1990), *J. Chem. Phys.* 92, 121.
- Levine, I.N. (1978), *Quantum Chemistry*, second edition. Allyn and Bacon, Inc. E.U.
- Li, S.; Van Zee, R. J. and Weltner, W., Jr. (1994), *J. Chem. Phys.* 100, 7079
- Lowe, J.P. *Quantum Chemistry* (1993), second edition. Academic Press, Inc. E.U.
- Mayo, S. L.; Olafson, B. D. And Goddard, W. A. (1990), *J. Phys. Chem.* 94, (26), 8897.
- Pacchioni, G. and Koutecky, J. (1986), *J. Chem. Phys.* 84, 3301
- Parr, R.G. and Yang, W. (1987) *Density Functional Theory of Atoms, Molecules and Solids*. Oxford University Press. (E.U.).
- Raghavachari, K. (1985), *J. Chem. Phys.* 83, 3520
- Raghavachari, K. (1986), *J. Chem. Phys.* 84, 5672
- Raghavachari, K. (1988), *J. Chem. Phys.* 89, 2219
- Spartan 4.0, (1995) *Wavefunction, Inc.*, Irvine, Calif.(E.U.).
- Stewart, J. J. P. (1989), *J. Comp. Chem.*, 10, (2), 209
- Sugano, S. (1991), *Microclusters Phys.* Springer Verlag (Series in Materials Science 20) Germany, 87-103.
- Turner, A. G. (1974), *Methods in Molecular Orbital Theory*. Prentice-Hall, Inc. E.U.
- Yasuda, H.; Fujita, H. and Inoue, Y. J. (1992), *Mat. Sci. Lett.* 11, 187.