



LA SUPERFICIE Si(100)-2x1 COMO DIENÓFILO EN UNA REACCIÓN TIPO DIELS-ALDER

Maynard J. Kong*, Andrew V. Teplyakov**, Stacey F. Bent***

(* *Pontificia Universidad Católica del Perú, Sección Química.
Apto 1761. Lima, Perú.*

(** *University of Delaware, Department of Chemistry and Biochemistry.
Newark (DE 19716), EEUU.*

(*** *Stanford University, Department of Chemical Engineering.
Stanford (CA 94305), EEUU.*

Resumen

Se estudió la adsorción de 1,3-butadieno y de 2,3-dimetil-1,3-butadieno sobre una superficie monocristalina de Si(100)-2x1 bajo condiciones de máximo vacío (ultra-high vacuum, UHV) observándose que, a temperatura ambiente, cada dieno reacciona mediante una cicloadición [4+2] sobre el dímero Si₂ de esta superficie. El producto de esta reacción ha sido comparado con el aducto formado en una reacción Diels-Alder, con el dímero superficial Si₂ actuando como dienófilo. Esta reacción, a la que llamaremos del tipo Diels-Alder, ha sido estudiada bajo distintas condiciones de temperatura. El aducto Diels-Alder fue sometido luego a reacciones térmicas.

La formación de este aducto fue detectada por espectroscopía infrarroja de reflexión múltiple interna (multiple internal reflection infrared spectroscopy, MIR-IRS), espectrometría de desorción térmica (thermal desorption spectrometry), y confirmada luego al estudiar la estructura fina cerca al límite de ionización por absorción de rayos X (near-edge X-ray absorption fine structure - NEXAFS) de la especie adsorbida. En este último estudio, para 2,3-dimetil-1,3-butadieno, también se determinó el ángulo (41°) entre el plano de la superficie Si(100) y el plano que contiene los orbitales π del aducto formado.

Por otro lado, al repetir la reacción tipo Diels-Alder sobre la superficie enfriada a temperaturas criogénicas (100 K), se observa más bien una adsorción física sobre la superficie, y no la reacción detectada a tempe-

ratura ambiente. Estos resultados de dependencia térmica de la reacción sugieren que hay una barrera de activación para la quimisorción a baja temperatura.

Esta reacción tipo Diels-Alder no es reversible sobre la superficie Si(100)-2x1 pues, al activar térmicamente la superficie, no ocurre la desorción molecular del dieno precursor en fase gas, sino que el aducto se descompone, formando carbono e hidrógeno adsorbidos sobre la superficie.

INTRODUCCIÓN

A presión atmosférica, el silicio cristaliza (a-Si) formando una red cúbica centrada en la cara (fcc) ^[1]. En este cristal, la superficie externa que se propaga a lo largo del plano cristalográfico [001] se denomina *la superficie Si(100)*. Debido a su gran importancia tecnológica, sobretodo en la industria de la microelectrónica, ésta superficie ha sido objeto de una serie de estudios, incluyendo la de su reactividad química frente a hidrocarburos.

La estructura cristalina de la red es interrumpida y alterada al llegar a la superficie externa Si(100). Todos los átomos de silicio son tetravalentes, pero a diferencia de los átomos en el interior de la red cristalina, los átomos de la superficie no cuentan con suficientes elementos de coordinación. Cada átomo de silicio superficial se coordina sólo a dos átomos subyacentes, quedando dos de sus orbitales sin enlazar. El resultado es una superficie termodinámicamente muy inestable. Para disminuir esta energía, la superficie experimenta una *reconstrucción* o rearrreglo estructural. Cada átomo de silicio superficial forma un enlace con otro vecino superficial, formándose así un *dímero* Si₂ ^[2]. Esta reconstrucción se produce de manera concertada a lo largo de toda la superficie, formándose dominios constituídos por hileras ordenadas y paralelas de los dímeros Si₂. Esta superficie reconstruída se denota por *Si(100)-2x1*.

Pese a esta reconstrucción de la superficie, cada átomo del dímero Si₂ todavía posee un electrón desapareado. Por su simetría y reactividad, este dímero con dos electrones desapareados ha sido comparado con un enlace π débil ^[3], con un mayor carácter sp³ que sp². Debido a ello se ha descrito la reactividad del dímero superficial en términos comparables a la química de hidrocarburos insaturados. Así, por ejemplo, se sabe que

enlaces aislados de $C=C$ o $C\equiv C$ reaccionan con el dímero Si_2 vía una cicloadición [2+2]^[4].

Ante tal tipo de reacción, surge la pregunta si es que un dieno conjugado reaccionaría por este mismo mecanismo [2+2] o alternativamente, tal como ocurre con hidrocarburos, preferiría una cicloadición simétrica y concertada [4+2], más conocida como la reacción Diels-Alder. La posibilidad de que el dímero Si_2 reaccione como un dienófilo en una reacción de este tipo ha sido propuesto por investigadores^[5,6] que efectuaron cálculos teóricos, demostrando la factibilidad de esta vía de reacción. En el presente artículo se describe cómo, empleando las técnicas de *espectroscopía IR de reflexión múltiple interna* (multiple internal reflection Fourier-transform IR spectroscopy, MIR-FTIR), análisis de la *estructura fina cerca al límite de ionización por absorción de rayos X* (near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS), y *espectrometría de desorción térmica* (thermal desorption spectrometry), se llegó a demostrar experimentalmente que esta reacción es efectivamente posible sobre una superficie. Cabe anotar que este estudio está basado únicamente en la caracterización del producto final de la reacción y no en la identificación de intermediarios o mecanismos de la reacción.

Konecny y Doren^[6] consideraron dos vías alternativas, [2+2] vs [4+2] (por ejemplo, véase Fig. 1 para 1,3-butadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno), y calcularon cuál de ellas sería termodinámicamente más favorable. Dichos cálculos predijeron que la adición [4+2], tanto de 1,3-ciclohexadieno, 1,3-butadieno como de 2,3-dimetil-1,3-butadieno sobre el dímero Si_2 , sería muy exotérmica. En el caso del 1,3-ciclohexadieno, también se predijo que la vía [4+2] sería más exotérmico (casi en 15 kcal/mol) que la vía [2+2]. La misma tensión anular en el producto de la adición [2+2] hace de este camino el menos preferido, a menos que ello conlleve a la ruptura del único enlace remanente entre Si-Si.

En el mismo artículo^[6], Konecny y Doren calcularon un espectro vibracional teórico para el aducto Diels-Alder, supuesto producto entre el dieno conjugado y el dímero Si_2 actuando como dienófilo. Dado que ya existían estos espectros teóricos para el aducto, en experimentos separados se depositaron 1,3-butadieno y 2,3-dimetil-1,3-butadieno sobre superficies de Si(100)-2x1 bajo dos condiciones de temperatura: superficies suficientemente frías (100 K), que no provean la activación térmica para iniciar esta reacción, y superficies a temperatura ambiente (300 K), don-

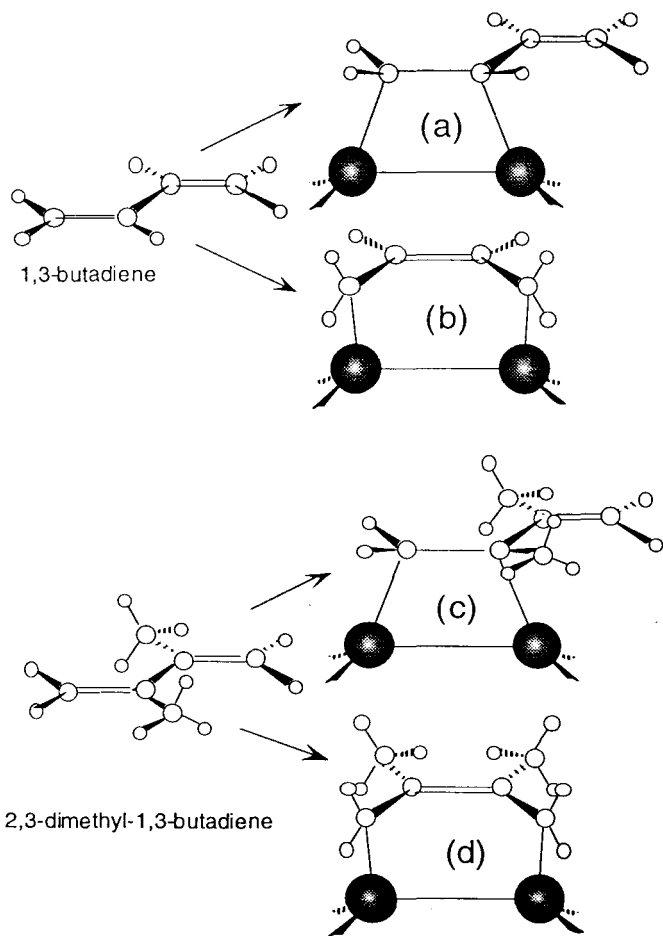


Fig. 1 Posibles aductos que se forman en la reacción de butadienos conjugados con la superficie de Si(100)-2x1: a) y c) corresponden a los productos de cicloadiciones [2+2], b) y d) corresponden a los productos de cicloadiciones [4+2].

de la activación es suficiente para la formación de algún producto luego de la adsorción. En cada caso, se empleó la espectroscopía IR para estudiar, experimentalmente, el espectro vibracional de los dienos adsorbidos sobre la superficie. También se recurrió a la espectroscopía de absorción electrónica NEXAFS, no sólo para confirmar los resultados preliminares determinados en los espectros de vibración, sino para hallar la orientación misma del aducto formado sobre la superficie de Si(100).

PARTE EXPERIMENTAL

La propia naturaleza de los experimentos exigió el uso de tres cámaras de reacción distintas, cada una dotada de diferentes instrumentos analíticos. Se trabajó siempre bajo condiciones de máximo vacío (*ultra-high vacuum*, UHV, o vacío ultra-alto), manteniendo la presión base por debajo de 2.0×10^{-9} torr.

Para los estudios de espectroscopía IR de reflexión múltiple interna, así como los de espectrometría de desorción térmica, se empleó una primera cámara en las instalaciones de la Universidad de Nueva York (NYU). Se contó con un espectrómetro de masas, y un sistema de espectroscopía IR con transformada de Fourier (FTIR) dispuesta para unas 20-25 reflexiones internas de la luz IR, no polarizada y proveniente de un espectrómetro Mattson 4020 Galaxy. El haz de luz fue reflejado sobre una serie de espejos planos de aluminio, transmitido a través de las ventanas (BaF_2) de la cámara y, finalmente, enfocado mediante un espejo parabólico sobre un detector de HgCdTe enfriado con nitrógeno líquido. Los espectros IR, promediados en 2500 barridas, fueron recolectados a una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se limitan a la región entre $4000\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, y $4000\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ a 100 K.

La muestra de silicio, un cristal (Herrick) cortado a lo largo de su orientación cristalográfica (001), tenía forma de un trapecoide con sus bordes formando un ángulo interno de 45° , y sus dimensiones eran de 50 mm (largo) \times 20 mm (ancho) \times 1 mm (espesor). La muestra fue suspendida de una montadura dentro de la cámara. Los contactos en esta montadura permitían enfriar la muestra hasta 100 K (añadiendo nitrógeno líquido) o calentarla hasta 1000 K (mediante una resistencia eléctrica). La superficie Si(100)- 2×1 fue preparada por una secuencia que incluía su limpieza mediante el bombardeo con un haz ionizado de gas argón, seguido por un proceso de homogeneización (ordenamiento) de la superfi-

cie al calentarla entre 925-1000 K, su pasivación mediante la deposición de una película de monohidruro de silicio por exposición gaseosa de disilano (Si_2H_6) mientras la superficie se enfriaba en el intervalo de 870-600 K. Luego de verificar la presencia de esta película pasivada del monohidruro de silicio, observando el espectro IR propio de una superficie hidrogenada de Si(100)-2x1, el hidrógeno fue removido por desorción térmica a 780 K mediante la evolución de H_2 . En una segunda cámara se verificó la limpieza (por espectroscopía electrónica Auger) y el orden (por difracción de electrones de baja energía) de la superficie monocristalina Si(100)-2x1, repitiendo el mismo procedimiento con que se preparó la superficie en la primera cámara.

En una tercera cámara, ubicada frente a la línea de luz U1 en una estación del sincrotrón (National Synchrotron Light Source) en el laboratorio nacional de Brookhaven (Brookhaven National Laboratory), se empleó un intenso haz de luz polarizada y de alta energía (rayos X) para los estudios de la absorción electrónica NEXAFS. Los espectros de esta absorción electrónica fueron registrados cerca al límite de ionización (unos 290 eV) de carbono desde el nivel K (C 1s), entre 280-320 eV. Para detectar estas transiciones electrónicas, se contaron los electrones Auger de emisión secundaria, luego de retardarlos con un voltaje de -200 V. La resolución del monocromador del sincrotrón fue de 0.4 eV.

En cuanto a los butadienos empleados, se usó 1,3-butadieno (gas de Matheson, 99.99%), 1,3-butadieno-(2,3)- d_2 (gas de CDN Isotopes, 99.2%), y 1,3-butadieno-(1,1,4,4)- d_4 (gas de Cambridge Isotopes). Estos gases fueron empleados directamente, sin mayor purificación de por medio. 2,3-dimetil-1,3-butadieno (líquido de Aldrich, 99%) fue purificado por repetidos ciclos del congelamiento de su líquido, evacuación de su vapor, seguido de su fusión espontánea a temperatura ambiente. Su vapor sería introducido luego a la cámara. Se disolvió cis-polibutadieno (Aldrich) en CCl_4 y la mezcla fue depositada sobre KBr, donde se evaporó el solvente. La dosificación de los hidrocarburos introducidos a la cámara fue cuantificada en Langmuirs (L), unidad equivalente a 10^{-6} torr x s.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los espectros IR, tanto para la serie de compuestos de 1,3-butadieno (Fig. 2) como para la serie de 2,3-dimetil-1,3-butadieno (Fig. 3), entre las adsorciones a temperatura ambiente y criogénica son esencialmente dis-

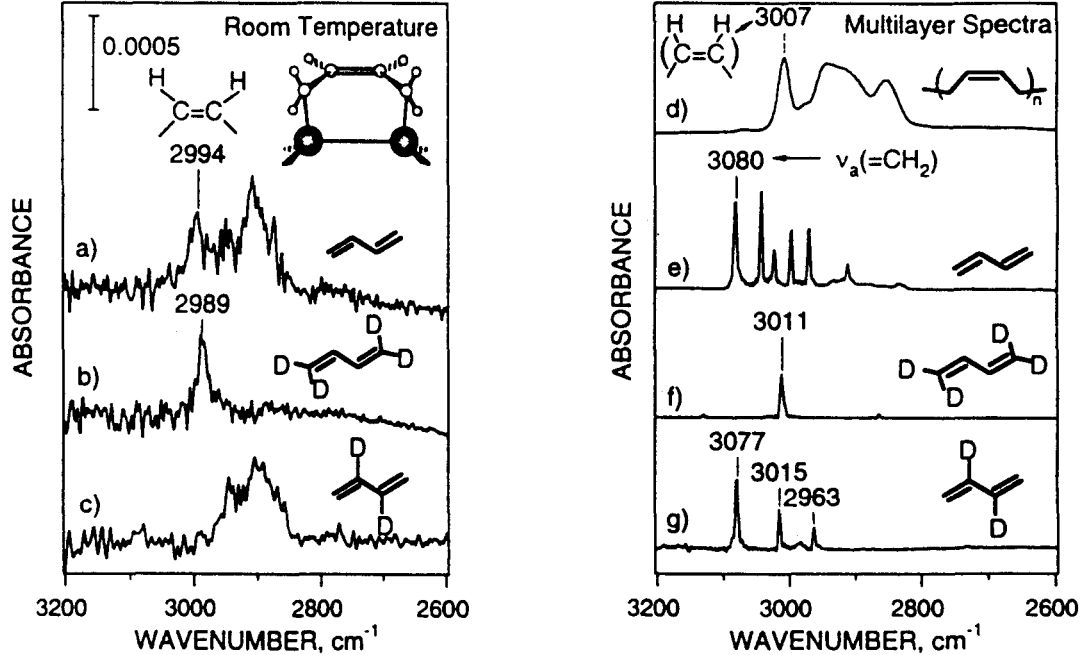


Fig. 2 Espectros IR de una serie de 1,3-butadienos adsorbidos sobre Si(100)-2x1 al depositar: a) 1 L de 1,3-butadieno a 300 K; b) 1 L de 1,3-butadieno-(1,1,4,4)-d₄ a 300 K; c) 1000 L de 1,3-butadieno-(2,3)-d₂ a 300 K; d) polibutadieno; e) múltiples capas (1000 L) de 1,3-butadieno a 100 K; f) múltiples capas (1000 L) de 1,3-butadieno-(1,1,4,4)-d₄ a 100 K; g) múltiples capas (1000 L) de 1,3-butadieno-(2,3)-d₂ a 100 K.

tintas. Con ello se observa que los dienos conjugados reaccionan a temperatura ambiente, siendo necesaria la identificación de los productos de la reacción. Puede observarse también que mientras los espectros para las adsorciones sobre superficies frías muestran absorciones del grupo vinilo terminal ($=CH_2$) cerca de 3080 cm^{-1} (Fig. 2f) y 3090 cm^{-1} (Fig. 3a), tales absorciones están ausentes en los espectros tomados a temperatura ambiente (Fig. 2a y 3c). En su lugar, para los 1,3-butadienos se observan absorciones a 2994 (Fig. 2a) y 2989 (Fig. 2b) cm^{-1} que corresponden a vinilos internos ($CH=CH$) dentro del anillo del aducto Diels-Alder. En cuanto a los espectros IR de 2,3-dimetil-1,3-butadieno adsorbido a temperatura ambiente, se comparó el espectro obtenido experimentalmente (Fig. 3c) con aquel calculado por Konecny y Doren ^[6]. Se muestra gran concordancia entre ambos espectros.

Para 2,3-dimetil-1,3-butadieno, la formación del aducto Diels-Alder sería confirmada luego mediante el análisis de estructuras finas cerca al límite de ionización por absorción de rayos X (NEXAFS). Además, esta técnica permitiría también determinar la orientación del aducto formado respecto a la superficie de Si(100). Aquí también se compararon los espectros de absorción NEXAFS para dos condiciones de superficie Si(100)-2x1: a temperatura criogénica de 100 K (Fig. 4 a y b), que no cuenta con suficiente energía térmica para activar reacción alguna, y a temperatura ambiente de 300 K (Fig 4c), donde ya se observó alguna reacción, supuestamente la de Diels-Alder.

Mientras que los espectros NEXAFS a 100 K (Fig. 4 a y b) muestran todas las transiciones $C(1s)\rightarrow\pi^*$ (a 284.0, 284.8, 286.8 y 287.6 eV) esperadas para 2,3-dimetil-1,3-butadieno, el dieno conjugado sin reaccionar, el espectro a 300 K (Fig. 4c) muestra tan sólo una transición $C(1s)\rightarrow\pi^*$ que, además, ocurre a otra energía de transición, 285.2 eV. Este último espectro corresponde al del aducto Diels-Alder, y se interpreta como la existencia de un doble enlace $C=C$, no conjugado, dentro de un nuevo ambiente químico. Todos los espectros NEXAFS mostrados en Fig. 4 corresponden a un ángulo de incidencia rasante de 20° para el haz de fotones respecto a la superficie Si(100). Para obtener la orientación del doble enlace $C=C$ del aducto respecto a la superficie, se repitieron los experimentos de absorción NEXAFS, a temperatura ambiente, para distintos ángulos de incidencia ($\theta = 90^\circ, 50^\circ, 40^\circ, 30^\circ$ y 20°) del haz de fotones.

2,3-Dimethyl-1,3-butadiene/Si(100)-2x1

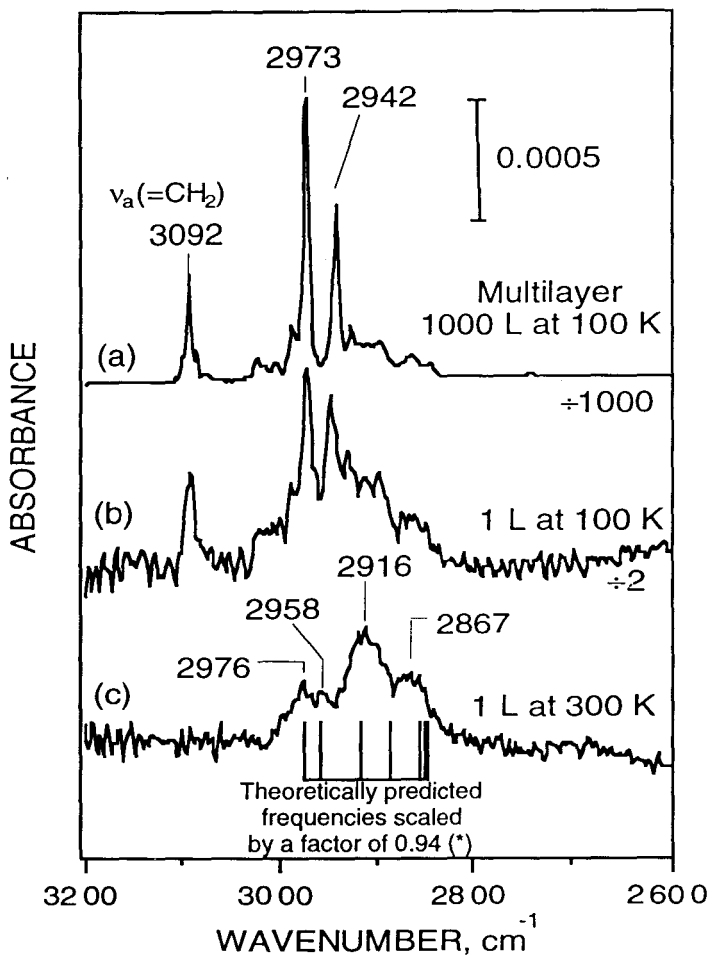


Fig. 3 Espectros IR de una serie de 2,3-dimetil-1,3-butadienos adsorbidos sobre Si(100)-2x1 al depositar: a) múltiples capas a 100 K; b) 1 L a 100 K; c) 1 L a 300 K. Las barras próximas al espectro c) representan parte del espectro teórico calculado por Konecny y Doren¹⁶¹.

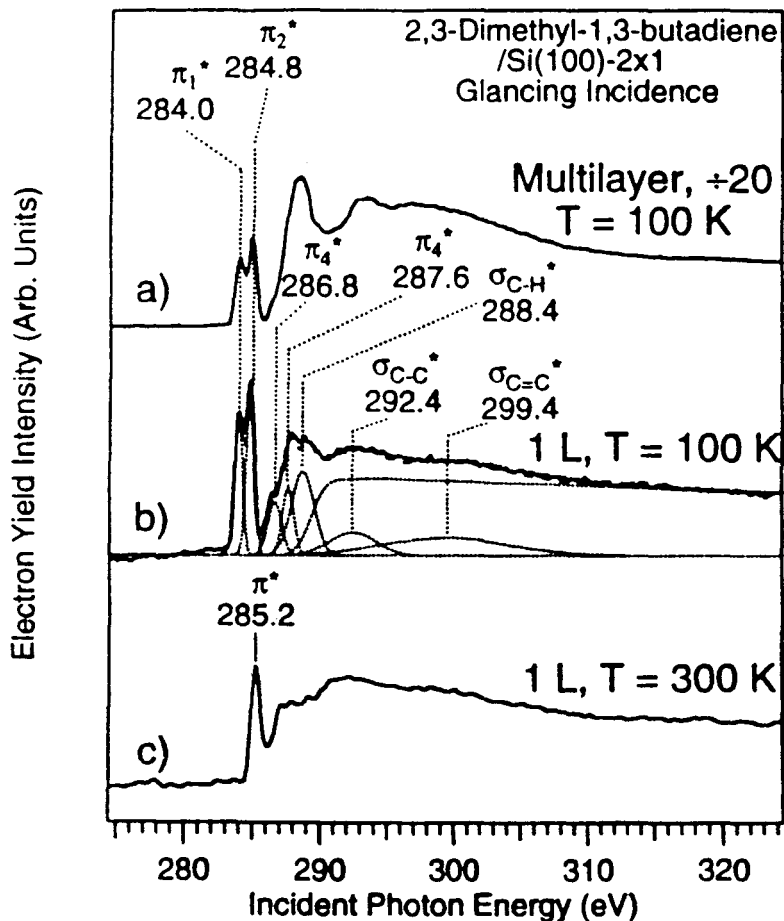


Fig. 4 Espectros de absorción NEXAFS para a) la fisisorción a 100 K de múltiples capas de 2,3-dimetil-1,3-butadieno; b) la fisisorción a 100 K al recubrir menos que una capa (exposición de 1 L) de 2,3-dimetil-1,3-butadieno; c) la quimisorción a temperatura ambiente al recubrir menos que una capa (exposición de 1 L) de 2,3-dimetil-1,3-butadieno sobre Si(100)-2x1. Todos los espectros corresponden al haz de luz incidiendo en forma rasante a $\theta = 20^\circ$.

Los resultados de la dependencia angular de esta serie de espectros NEXAFS se muestran en Fig. 5. En todas ellas se observa una única transición $C(1s) \rightarrow \pi^*$ a 285.2 eV. Lo único que cambia, de espectro a espectro, es la intensidad de absorción para esta estructura. Tomando como patrón la intensidad de absorción correspondiente al ángulo de incidencia normal 90° , $I_{\pi^*}(90^\circ)$, se calculó para cada ángulo de incidencia el cociente de dividir esta intensidad patrón, $I_{\pi^*}(90^\circ)$, entre la intensidad del ángulo en cuestión, $I_{\pi^*}(\theta)$. Dicho cociente, $I_{\pi^*}(90^\circ) / I_{\pi^*}(\theta)$, se correlacionó con la expresión de Stohr-Outka (ver cuadro superior en Fig. 5). De esta forma se determinó el ángulo α entre el plano que contiene el enlace $C=C$ y el plano de la superficie Si(100). Dichos valores arrojaron un valor promedio de α cercano a 41° ($\pm 2^\circ$), el cual es consistente con ángulos que pueden obtenerse empleando modelos geométricos para el aducto Diels-Alder propuesto.

También se estudió el comportamiento térmico del aducto Diels-Alder sobre esta superficie. En la figura 6 se muestra, al respecto, una serie de espectros de desorción térmica. A diferencia de la reacción Diels-Alder conocida en química orgánica, *esta reacción no es reversible sobre la superficie Si(100)*. El aducto formado por la adsorción de 2,3-dimetil-1,3-butadieno sobre Si(100)-2x1, a temperatura ambiente, fue calentado linealmente a 1 K/s, de 300-900 K (Fig. 6 d y e). Los únicos fragmentos detectados en fase gaseosa tenían masas $m/e = 82$ (a 715 K) y 2 (a 780 K), que fueron asignados a las del dieno precursor y a la evolución de hidrógeno molecular, respectivamente. Sin embargo, la cantidad del dieno liberado en la desorción resulta muy baja respecto a la cantidad depositada, o respecto a la cantidad de H_2 liberado. Puesto que había indicios de que la mayor parte del carbono del aducto permanecía sobre la superficie luego del tratamiento térmico, se procedió a analizar la superficie mediante espectroscopía electrónica Auger después del tratamiento térmico; luego, la superficie fue expuesta a hidrógeno atómico, y esta superficie hidrogenada fue estudiada por espectroscopía IR. En ambos casos, sobre la superficie se detectó carbono que no fue removido por desorción.

Este comportamiento térmico se explica como una preferencia por la deshidrogenación del aducto (donde la ruptura de enlaces C-H ofrece una barrera de activación menor) sobre su desorción térmica molecular (donde la ruptura de enlaces Si-C presenta una energía de activación mayor) en el caso de la superficie Si(100). A diferencia de esta superficie, estudios posteriores de la reacción tipo Diels-Alder sobre superficies de

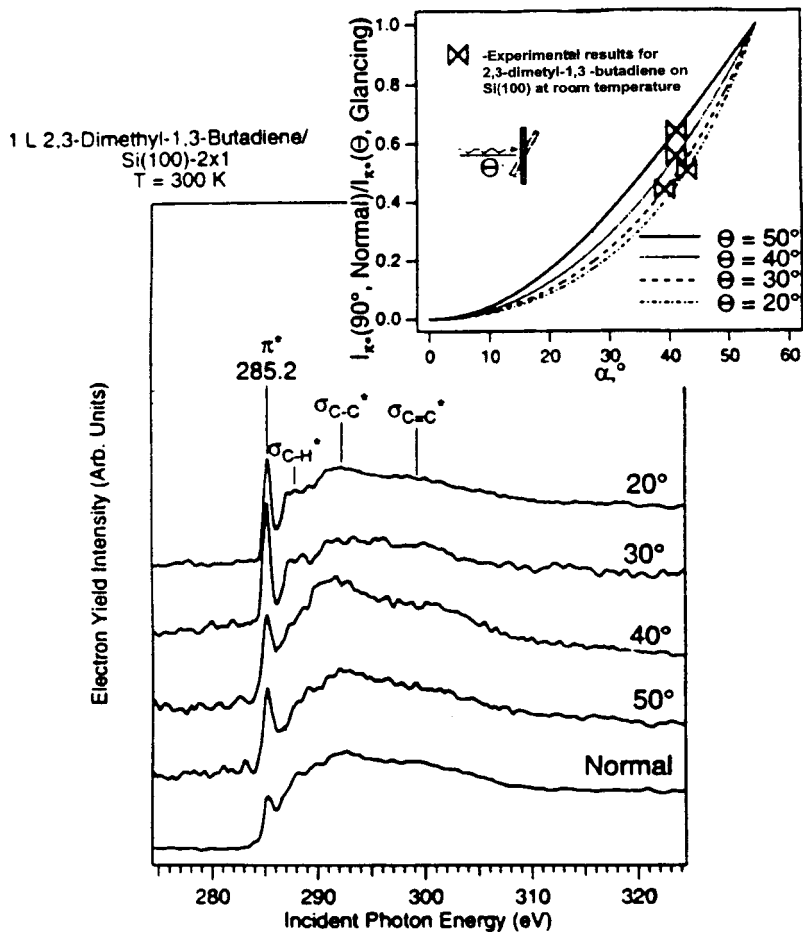


Fig. 5 Espectros de absorción NEXAFS para la quimisorción de 1 L de 2,3-dimetil-1,3-butadieno sobre la superficie Si(100)-2x1 a temperatura ambiente. Los espectros corresponden a distintos ángulos de incidencia ($\theta = 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ, 50^\circ$ y 90°) del haz de luz sobre la superficie. En el cuadro superior derecho se grafica el cociente $I_{\pi^*}(90^\circ)/I_{\pi^*}(\theta)$ vs. el ángulo α , donde $I_{\pi^*}(90^\circ)$ es la intensidad de absorción para el ángulo de incidencia normal 90° , $I_{\pi^*}(\theta)$ es la intensidad para $\theta = 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ y 50° , α es el ángulo entre el plano que contiene el enlace C=C y el plano de la superficie Si(100). Siguiendo la correlación Stohr-Outka graficada en este cuadro, se determinó un valor promedio de $\alpha = 41^\circ (\pm 2^\circ)$.

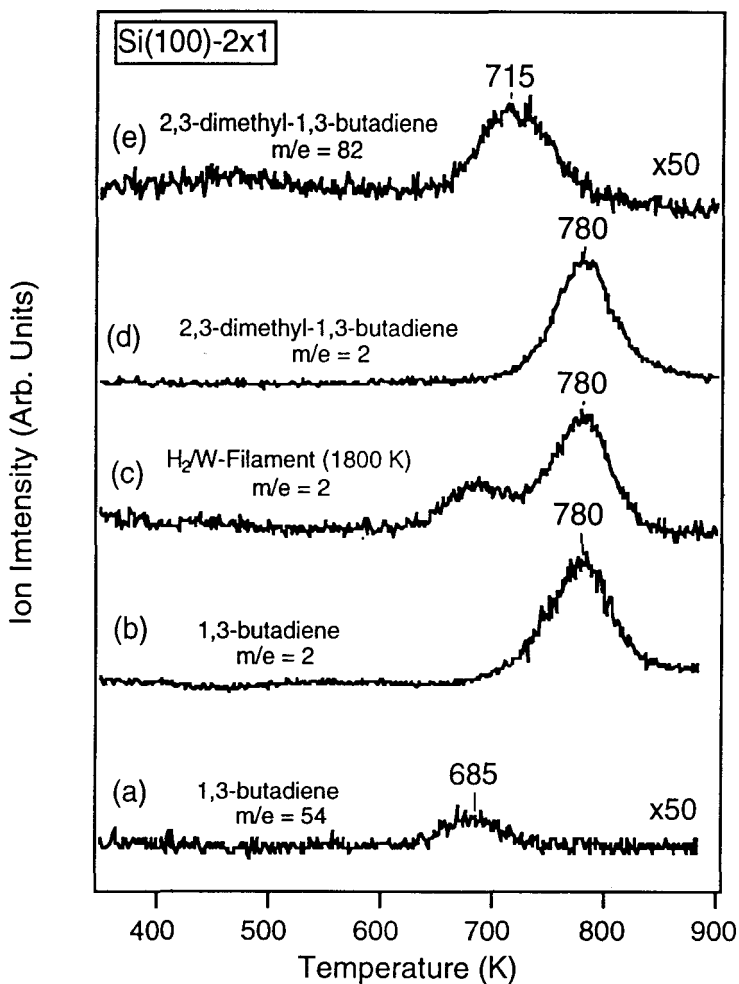


Fig. 6 Estudios de desorción térmica luego de la quimisorción de butadienos conjugados sobre Si(100)-2x1: a) fragmentos de $m/e = 54$ y b) $m/e = 2$ correspondientes a 1000 L de 1,3-butadieno depositados a temperatura ambiente; c) $m/e = 2$ luego de la deposición a temperatura ambiente de hidrógeno atómico producido al disociar (5000 L de) H₂; d) fragmentos de $m/e = 2$ y e) $m/e = 82$ (masa molecular) para la deposición de 1000 L de 2,3-dimetil-1,3-butadieno depositados a temperatura ambiente.

Ge(100)^[7] arrojarían resultados similares, en cuanto a la formación del aducto, pero donde *la reacción sí sería térmicamente reversible*. En todo caso, este aspecto irreversible de la reacción Diels-Alder sobre la superficie Si(100) mostró que las especies detectadas por espectroscopía IR y NEXAFS correspondían a especies adsorbidas directamente sobre la superficie Si(100), y no a películas depositadas sobre una primera capa. Es decir, se confirma que se ha formado una monocapa del aducto, y no múltiples reacciones Diels-Alder entre los mismos dienos conjugados que actuaron como precursores.

La reacción del tipo Diels-Alder resulta novedosa sobre una superficie monocristalina, y además de conocer más sobre la naturaleza covalente del dímero superficial Si₂ sobre Si(100)-2x1, es importante observar la presencia del doble enlace C=C del aducto como un grupo funcional capaz de fomentar el enlace y crecimiento de películas orgánicas posteriores. Esta reacción de Diels-Alder abre nuevas vías para la articulación entre películas orgánicas y bases de semiconductores inorgánicos, por ejemplo, para fines óptico-electrónicos, y merece ser estudiada tanto a nivel de superficies monocristalinas como de películas delgadas.

CONCLUSIONES

Los espectros de absorción vibracional IR (por reflexión múltiple interna) y el análisis de la estructura electrónica fina cerca al límite de ionización (por absorción de rayos X) muestran que los dienos estudiados se adsorben químicamente sobre la superficie Si(100)-2x1, a temperatura ambiente, mediante una cicloadición [4+2] comparable a la reacción de Diels-Alder, donde el dímero superficial Si₂ actúa como dienófilo. Este aspecto sugiere que una descripción covalente del dímero superficial Si₂ resulta apropiada. En cuanto al aducto formado, éste contiene un grupo funcional orgánico C=C que, eventualmente, podría participar en el crecimiento de películas orgánicas sobre la superficie de Si(100).

Tanto las mediciones por espectroscopía IR como por absorción NEXAFS, tomadas luego de exposiciones a 100 K, muestran que a bajas temperaturas, la adsorción de 2,3-dimetil-1,3-butadieno es predominantemente física y no química. No se observa el producto de la reacción Diels-Alder sino hasta exposiciones a temperaturas mayores (300 K). Esta diferencia en la activación de la reacción parece radicar en la disposición del dímero superficial. Se sabe que a bajas temperaturas estos dímeros

son asimétricos e inclinados, mientras que a temperatura ambiente, la energía térmica permite una disposición más simétrica, que sería favorable para el curso de una eventual cicloadición [4+2], simétrica y concertada, es decir, la reacción Diels-Alder propuesta.

Por otro lado, la energía de activación para la desorción molecular del dieno precursor del aducto Diels-Alder resulta mucho mayor que la energía de activación necesaria para romper enlaces C-H dentro del aducto. De ahí que, al aumentar la temperatura, el aducto prefiere descomponerse térmicamente antes que liberarse por desorción. Esto explica la irreversibilidad de la reacción tipo Diels-Alder sobre Si(100).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- The Chemical Rubber Company. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. Cleveland, 1998.
- [2]- (a) R.E. Schlier, H.E. Farnsworth. *J. Chem. Phys.* **1959** (30) 917.
(b) R.M. Tromp, R.J. Hamers, J.E. Demuth. *Phys. Rev. Lett.* **1985** (55) 1303.
(c) R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth. *Phys. Rev. B.* **1986** (34) 5343.
- [3]- R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth. *Surf. Sci.* **1987** (181) 346.
- [4]- (a) J. Yoshinobu, H. Tsuda, M. Onchi, M. Nishijama. *J. Chem. Phys.* **1959** (30) 917.
(b) C.C. Cheng, R.M. Wallace, P.A. Taylor, W.J. Choyke, J.T., Jr. Yates. *Appl. Phys.* **1990** (67) 3693.
(c) J. Yoshinobu, S. Tanaka, M. Nishijama. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993** (32) 1171.
(d) P.A. Taylor, R.M. Wallace, C.C. Cheng, W.H. Weinberg, M.J. Dressler, W.J. Choyke, J.T., Jr. Yates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** (114) 6754.
(e) A.J. Fisher, P.E. Blochl, G.A.D. Briggs. *Surf. Sci.* **1997** (374) 298.
(f) C. Huang, W.Widdra, W.H. Weinberg. *Surf. Sci.* **1994** (315) L953.
(g) H. Liu, R.J. Hamers. *J. Am. Chem. Soc.* **1997** (119) 7593.
- [5]- D.J. Doren, A.R. Brown, R. Konecny. *Mater. Res. Symp. Proc.* **1997** (448) 45.
- [6]- R. Konecny, D.J. Doren. *J. Am. Chem. Soc.* **1997** (119) 11098.
- [7]- A.V. Teplyakov, P. Lal, Y.A. Noah, S.F. Bent. *J. Am. Chem. Soc.* **1998** (120) 7377.

NOTA FINAL :

El presente artículo está ligado a cierta parte de mi trabajo de investigación doctoral (1994-1998) bajo el asesoramiento de la Dra. Stacey F. Bent en *New York University*, trabajo que también fue resumido en las publicaciones de *J. Am. Chem. Soc.* **1997** (119) 11100 y *J. Chem. Phys.* **1998** (108) 1, además de recibir comentarios favorables en una edición de *Chem. & Eng. News* **1997** (75) 4. Es para mí motivo de gran placer poder introducir algunos aspectos de esta investigación en la Revista *Química* (PUCP).