

O NITROGÊNIO NOS DIAMANTES DO TIPO Ia. UM MODELO.

Nilso Barelli

Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho".

Instituto de Química de Araraquara

Caixa Postal, 174

14800 - Araraquara, SP

RESUMO

Nos diamantes do tipo Ia, a impureza de nitrogênio é suposta estar segregada em "plaquetas" paralelas aos planos (100) do diamante. Elliot⁽¹⁾ e Lang⁽⁴⁾ propuseram modelos para explicar esta configuração. Um novo modelo é proposto neste trabalho.

ABSTRACT

The nitrogen impurity in diamond type Ia. A model - We have proposed a new model for the nitrogen impurity platelets in diamond type Ia.

Introdução

O diamante em sua formação incorporou a impureza de nitrogênio na forma substitucional. Depois de formado, o diamante permaneceu submetido a temperaturas suficientemente elevadas para que a impureza migrasse sob a forma de "plaquetas", e os cristais com maior porcentagem de nitrogênio nesta forma é que afloraram à crosta terrestre.

A impureza de nitrogênio determinada por Kaiser e Bond⁽³⁾ e confirmada por Lighthoulers e Dean⁽⁵⁾ e demonstrada como sendo responsável pela absorção à 1280 cm^{-1} do espectro infravermelho, teve um modelo proposto por Elliot⁽¹⁾ para explicar a configuração dessa impureza segregacionada em forma de "plaquetas" paralelas aos planos (100) do diamante, fig.1

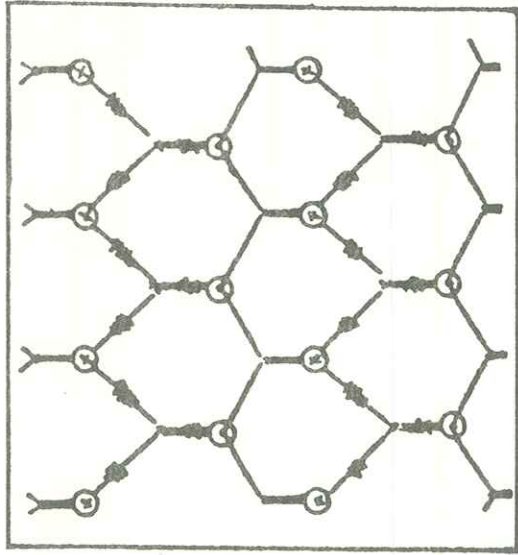


Fig. 1- Possível arranjo dos átomos de nitrogênio em camadas paralelas à (100), visto numa projeção (011). Átomos com ponto

estão no plano da figura. Átomos com cruz $\sqrt{2}a$ abaixo e acima do plano ($a = \text{espaçamento interplanar} = 1/4 \text{ parâmetro}$). Os átomos de nitrogênio estão com círculos. Vê-se o arranjo das camadas N - C - N - com eletrons compartilhados (Elliot, 1960).

Neste modelo, nota-se que o nitrogênio é tetravalente e num tal estado de valência deveria haver o sinal para magnético (EPR), o qual entretanto não é observado na maioria dos diamantes do tipo Ia.

Lang⁽⁴⁾ sugeriu um outro modelo para a impureza nessa configuração, fig. 2.

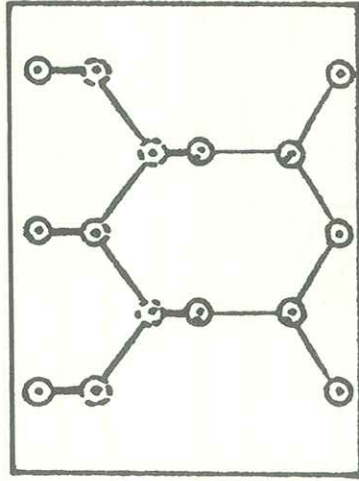


Fig. 2 - Possível arranjo dos átomos de nitrogênio em placas paralelas à (100). Círculos cheios, C no plano. Círculos interrompidos C situado à $a_0 / 2\sqrt{2}$ acima ou abaixo do plano. Círculos com ponto N no plano (Lang, 1964).

Entretanto o modelo de Lang parece não estar capacitado a explicar a forte absorção ao infravermelho que caracteriza a impureza de nitrogênio em forma de placas, pois a ligação N-N

deste modelo não deve absorver na mesma frequência da ligação C - N. Apesar da aceitação geral do conceito da configuração em "plaquetas" para a impureza de nitrogênio, o arranjo dos átomos nessas "plaquetas permanece especulativo

Considerando-se que nos diamantes do tipo I, a absorção ao ultravioleta se dá com energia menor que nos diamantes do tipo II, o que indica que a transição eletrônica é menos energética nos diamantes do primeiro tipo, poder-se-ia supor que o nitrogênio apresenta-se trivalente que é seu estado normal de valência. Neste estado de valência este átomo contém dois elétrons não compartilhados, os quais lhe dão o caráter básico e são responsáveis pela formação de complexos com metais.

O Modelo

Neste novo modelo proposto, fig. 3, cada átomo de nitrogênio estaria situado no vértice de um tetraédro e o centro deste estaria preenchido pelos orbitais sp^3 dos elétrons não compartilhados.

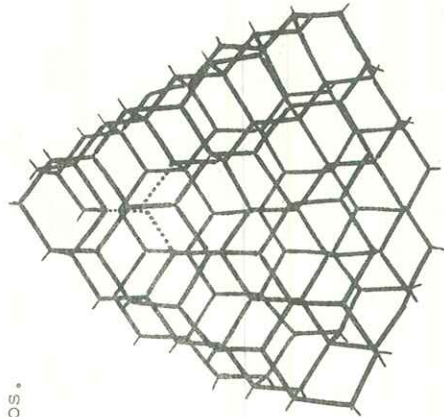


Fig. 3 - Possível arranjo dos átomos de nitrogênio no retículo

do diamante. Na parte superior vê-se os 4 orbitais sp^3 dos nitrogênios que preenchem a lacuna do tetraedro. Os átomos de N estão nos vértices do tetraedro.

Os outros orbitais sp^3 do nitrogênio estariam ligados por sua vez aos carbonos do retículo do diamante, não ocorrendo portanto a ligação N - N. Este modelo talvez explicasse as propriedades anômalas observadas nos diamantes do tipo Ia.

A birrefringência anômala, considerada por Poindexter (6) como uma fenômeno de piezobirrefringência, poderia ser resultante de uma compressão na rede do diamante, que por sua vez seria originada pela repulsão devido a proximidade dos orbitais que ocupam o centro do tetraedro. O aumento do parâmetro reticular Kaiser e Bond (3), proporcional ao aumento da concentração de nitrogênio, poderia ser causado também pela repulsão dos orbitais.

A existência de somente ligações C - N, poderia explicar o fato da concentração de nitrogênio relacionar-se exclusivamente com o pico à 1280 cm^{-1} do infravermelho, que advém desta ligação.

As plaquetas observadas por Evans e Phaal (2) poderiam originar-se pela concentração das vacâncias tetraédricas ao longo dos planos (100). Do mesmo modo, a difração anômala, somente observada em diamantes do tipo Ia, seria provocada pelo acúmulo eletrônico no centro do tetraedro, uma vez que são os elétrons que difratam os raios-X.

Conclusão

Em tal modelo é necessário que o nitrogênio assuma

uma hibridização intermediária entre sp^3 e sp^2 , para ser estável do ponto de vista energético, como acontece com o composto orgânico anilina. Sendo a ligação C-N de 1,47 Å isto propõe - cionará um maior afastamento entre os orbitais dos eletrons não compartilhados que ocupam o centro do tetraedro, o que poderá facilitar este tipo de hibridização não definido.

Pode-se pensar ainda que estes orbitais apresentam uma certa densidade eletrônica (como consequência da repulsão) do lado oposto ao centro do tetraedro, ao longo da direção [111].

Estas vacâncias tetraédricas poderiam também ser os sítios dos elementos que se encontram em micro quantidades como impurezas no retículo do diamante tipo Ia.

BIBLIOGRAFIA

1. Elliot, R. J. - Speculation on the centers formed by nitrogen in diamond. Proc. Phys. Soc. 76, 787 - 791 (1960)
2. Evans, T. e Phaal, C. - Imperfections in type I and type II diamond. Proc. Roy. Soc. Lond. A 270, 538 - 552 (1962).
3. Kaiser, W. e Bond, W. L. - Nitrogen, a major impurity in common type I diamond. Phys. Rev. 115, 857-863 (1959)
4. Lang, A. R. - A proposed structure for nitrogen impurity platelets in diamond - Proc. Phys. Soc. 84, 871 - 876 (1964)
5. Lighthowers, E. C. e Dean, P.J. - Measurement of nitrogen concentrations in diamond by photon activation analysis and optical absorption. Diamond Research 1964, 21-25 (1964)
6. Poindexter, E. - Piezobirefringence in diamond. Amer. Mineral 40, 1032 - 1054 (1955)