

Estudo da Polarizabilidade da Região de Recobrimento da Ligação Química para o Caso dos Calcogenetos de Alcalinos Terrosos.

Gian C. S. Duarte (IC)*, Renaldo T. Moura Jr. (PG), Oscar L. M. Malta (PQ)

Departamento de Química Fundamental-UFPE. Recife (PE). CEP: 50.740-540. Fone: 2126-8440 *gianss@gmail.com

Palavras Chave: Polarizabilidade, Ligação Química, Covalência

Introdução

Uma proposta na qual a região de recobrimento seja considerada como uma distribuição de cargas do tipo “plasmon localizado” – Plasmon da região de recobrimento da ligação química – levou, recentemente, a questões sobre a possibilidade de absorção e espalhamento inelástico de radiação pela região de recobrimento, especificamente¹. Foram encontradas, recentemente, relações entre a polarizabilidade da região de recobrimento e o grau de covalência de uma ligação química. Na tentativa de obter uma melhor compreensão dos conceitos de plasmon e polarizabilidade de recobrimento para o caso especial do estado sólido, foi desenvolvida uma abordagem teórica que permite a obtenção de parâmetros de interesse (distância de ligação (R), integral de recobrimento (ρ), constante de força (k), variação de energia (ΔE)) de forma que os efeitos da rede cristalina sejam considerados. Os sistemas analisados foram os calcogenetos de alcalinos terrosos do tipo AB (A=Be, Mg, Ca e B=O, S, Se). O objetivo deste trabalho é o estudo dos conceitos de polarizabilidade e plasmon da região de recobrimento da ligação química. Propõe-se que essas são propriedades da ligação química que podem ser utilizadas para a caracterização, quanto ao grau de covalência, de materiais no estado sólido.

Resultados e Discussão

Os parâmetros R, ρ , k e ΔE foram obtidos com o método B3LYP//6-311+G(d), onde um aglomerado de átomos (um íon calcogeneto e seus íons ligantes alcalinos terrosos) foi tratado de forma quântica e uma malha de pontos que mimetiza a rede cristalina é tratada como cargas pontuais.

Com base nos parâmetros R, ρ , k e ΔE , é possível obter as propriedades da polarizabilidade α_{PR} e do plasmon E_p da região de recobrimento da ligação química. A figura 1 ilustra a região de recobrimento para uma ligação química A–B.

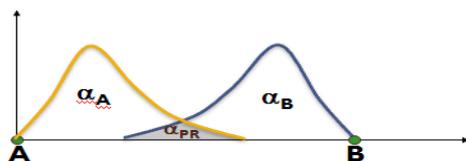


Figura 1. Polarizabilidade da Região de recobrimento, α_{PR} .

A tabela 1 condensa os resultados obtidos para a distância de ligação (R em Å), integral de recobrimento (ρ), constante de força (K em dyn.cm), diferença de energia entre o estado excitado e fundamental (ΔE em eV), polarizabilidade da região de recobrimento (α em Å³) e a energia do plasmon (E_p em eV).

Tabela 1. Parâmetros moleculares obtidos para os calcogenetos de alcalinos terrosos

	R	ρ	k	ΔE	α_{PR}	E_p
BeO	1,90	0,49	2,62	7,81	0,81	11,4
MgO	2,11	0,48	2,94	5,80	1,26	10,5
CaO	2,40	0,41	2,52	4,67	1,54	9,55
BeS	2,10	0,76	12,8	0,60	30,6	6,82
MgS	2,60	0,66	1,81	5,56	3,77	7,06
CaS	2,84	0,61	1,85	4,27	5,00	6,61
BeSe	2,23	0,71	26,1	1,33	13,7	9,96
MgSe	2,73	0,60	1,63	5,54	3,54	6,97
CaSe	2,96	0,56	1,68	4,19	4,71	6,55

Observa-se, na tabela 1, que, sistematicamente, a integral de recobrimento decresce com o aumento da distância de ligação. Observa-se, também, que, fixado o calcogeneto, o α_{PR} aumenta com o aumento do número atômico do alcalino terroso. Os sistemas BeS e BeSe não seguem essa tendência, provavelmente devido à suas geometrias tetraédricas. Estes resultados indicam que a covalência do material pode ser caracterizada através do α_{PR} . Observa-se ainda que a energia prevista para o plasmon localizado apresenta valores na faixa de 5 – 15 eV, região de energia referente à transições inter e intra-banda, efeitos de plasmon coletivo e de éxciton.

Conclusões

A polarizabilidade da região de recobrimento da ligação química pode ser considerada uma ferramenta de caracterização de materiais quanto ao seu grau de covalência. A energia prevista para o plasmon localizado na região de recobrimento da ligação química apresenta valores na faixa de 5 – 15 eV.

Agradecimentos

RENAMI ; INAMI

¹ O. L. Malta, Chem. Phys. Lett. 406 (2005) 192.