



**Renato Barbosa de Oliveira**

**Estudo Teórico da Localização de Carga em  
Boratos Homo-Metálicos de Ferro e  
Manganês**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do  
Departamento de Física da PUC-Rio como parte dos requisitos parciais  
para obtenção do grau de Mestre em Física.

**Orientador(a) : Maria Matos**

**AGOSTO 2005**



Renato Barbosa de Oliveira

# Estudo Teórico da Localização de Carga em Boratos Homo-Metálicos de Ferro e Manganês

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de  
Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de  
Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão  
Examinadora abaixo assinada.

**Prof(a). Maria Matos** Orientadora  
Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. João Carlos Fernandes**  
Instituto de Física/Universidade Federal Fluminense

**Prof(a). Joice Pereira Terra e Souza**  
Departamento de Matéria Condensada e Espectroscopia/Centro Brasileiro  
de Pesquisas Físicas

**Prof. Welles Antonio Martinez Morgado**  
Departamento de Física/PUC-Rio

**José Eugênio Leal**  
Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico/PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de agosto 2005

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

## Renato Barbosa de Oliveira

Graduou-se em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em 2003.

### Ficha Catalográfica

Oliveira, Renato Barbosa de

Estudo Teórico da Localização de Carga em Boratos Homo-Metálicos de Ferro e Manganês / Renato Barbosa de Oliveira; orientador: Maria Matos. – Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Física, 2005 .

89 f. ; 30 cm

1. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui referências bibliográficas.

1. Física - Teses. 2. Métodos semi-empíricos . 3. Oxo-Boratos Metálicos . 4. I. Matos, Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

À Elsa Gerber Figueira de Melo (*in memoriam*) e Delfina Figueira de  
Melo Nevares, por seus préstimos inestimáveis.

# Agradecimentos

À Pontifícia Universidade Católica por me propiciar um ambiente de carinho e tão enriquecedor.

Aos meus amigos, pela forma com que as ações sempre são reveladas.

À minha orientadora Maria Matos, pela dedicação sem a qual este trabalho não alcançaria sua forma final.

Às meninas, Márcia, Nélia, Giza e Majô pelo privilégio de estarem sempre comigo.

Ao professor Marco Cremona pelo empréstimo da CPU que executou parte dos cálculos eHT.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

Ao professor Greg Landrum pela disponibilização do pacote YAEHMOP; e igualmente aos responsáveis pelo desenvolvimento do software PowderCell, W.Kraus e G.Nolze;

À Natureza, que apresenta suas faces novas sempre tão brilhantes...

e finalmente,

...à Maria Teresa Figueira de Mello Nevares por não me permitir desviar do caminho.

## Abstract

Oliveira, Renato Barbosa de ; Matos, Maria **Theoretical Study of Charge Localization on Iron and Manganese Homometallic Oxo-Borates.**

Rio de Janeiro, 89p. Master's Thesis – Departament of Physics, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

It is shown a theoretical study of the electronic structure of the homometallic warwickites  $Fe_2OBO_3$  e  $Mn_2OBO_3$  . It is well observed that in these compounds there happens charge localization at room temperature in metallic sites of octahedral coordination. Distinct ordering mechanisms are behind each of the materials. It can be explained by the Jahn-Teller (JT) effect on  $Mn_2OBO_3$  and probably by eletrostatic repulsions on  $Fe_2OBO_3$  . In this work we have used the extended Hückel Theory (eHT) to study the monoclinic phase of both materials. Density of States' and band's structure calculations are performed for the cristal structure and for some defined sub-units. It is done a detailed study on the bond order of metal-oxygen for octahedral sub-units. Our results show that, in the manganese warwickite, the shortening of two octahedral axes lead to the appearance of a large energy gap of inside the  $e_g$  band, indicating the presence of JT effect for  $Mn^{3+}$ . For the iron warwickite the great resemblance on the eletronic structure and the absence of a significant  $t_{2g}$  gap in all metal sites, indicates eletronic equivalence among them, and an unfavorable situation for the JT effect in  $Fe_2OBO_3$  . It is also shown that the use of high-spin configuration along with the eHT method, is best suitable for predicting a correct oxidation state for the metal in  $Mn_2OBO_3$  and a sharper charge localization on  $Fe_2OBO_3$  .

## Keywords

Física - Teses; Métodos semi-empíricos; Oxo-Boratos Metálicos; Matos, Maria; Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física; Título.

## Resumo

Oliveira, Renato Barbosa de ; Matos, Maria **Estudo Teórico da Localização de Carga em Boratos Homo-Metálicos de Ferro e Manganês**. Rio de Janeiro, 89p. Tese de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Apresenta-se neste trabalho um estudo teórico da estrutura eletrônica das warwickitas homometálicas  $Fe_2OBO_3$  e  $Mn_2OBO_3$ . Nesses materiais observou-se experimentalmente uma localização de cargas em sítios metálicos de coordenação octaédrica em temperatura ambiente. Este ordenamento se dá de maneira distinta em cada um dos compostos, e pode ser explicado por efeito Jahn-Teller (JT) na warwickita de manganês e uma possível repulsão eletrostática em  $Fe_2OBO_3$ . Neste trabalho, utilizamos o método de Hückel estendido (eHT) para estudar a estrutura eletrônica dos dois compostos, em fase monoclinica. Cálculos de banda e densidade de estados são feitos na estrutura cristalina e diversas sub-unidades. É feito um estudo detalhado da ordem de ligação metal-oxigênio em sub-unidades octaédricas. Os resultados mostram que, na warwickita de Mn, o encurtamento de dois eixos octaédricos leva ao aparecimento de uma grande lacuna de energia dentro da banda  $e_g$ , indicando a presença de efeito JT em  $Mn^{3+}$ . Na warwickita de Fe, a grande semelhança na estrutura eletrônica e ausência de uma lacuna  $t_{2g}$  significativa nos sítios cristalinos distintos indica equivalência eletrônica dos mesmos e situação desfavorável para efeito JT no composto. Mostra-se também que o uso da configuração de alto spin no método eHT, é o mais adequado à descrição da estrutura eletrônica em ambos os casos, levando a uma correta descrição dos estados de oxidação do metal em  $Mn_2OBO_3$  e uma maior localização de cargas em  $Fe_2OBO_3$ .

## Palavras-chave

Física - Teses; Métodos semi-empíricos; Oxo-Boratos Metálicos; Matos, Maria; Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física; Título.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>A Teoria de Orbitais Moleculares</b>	<b>21</b>
2.1	A Equação de Schroedinger . . . . .	21
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	22
2.3	O Modelo do Elétron Independente . . . . .	23
2.4	O Método Variacional . . . . .	25
2.5	Combinação Linear de Orbitais Atômicos . . . . .	26
2.6	As Equações de Roothaan . . . . .	26
2.7	O Método de Hückel Estendido . . . . .	28
2.7.1	O Método de Hückel . . . . .	28
2.7.2	O Método de Hückel Estendido - eHT . . . . .	29
2.7.3	O Método eHT Aplicado a Sistemas Cristalinos . . . . .	31
2.8	Distribuição Eletrônica . . . . .	33
2.8.1	População de Mulliken . . . . .	33
2.8.2	Densidade de Estados . . . . .	34
2.8.3	COOP . . . . .	35
2.8.4	As Configurações de Alto-Spin (SA) . . . . .	36



<b>3</b>	<b>Descrição do Material</b>	<b>38</b>
3.1	Oxo-Boratos Metálicos . . . . .	38
3.2	Sub-Unidades Estruturais . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>44</b>
4.1	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados . . . . .	44
4.1.1	Estrutura de Bandas/Densidade de Estados 3D . . . . .	44
4.1.2	Estrutura de Bandas/Densidades de Estados 1D . . . . .	53
4.2	Monômeros . . . . .	56
4.2.1	Metais de Transição em Campos Octaédricos . . . . .	56
4.2.2	A Quebra da Simetria Octaédrica e as Ocupações Eletrônicas 59	
4.2.3	Relocando Octaedros . . . . .	60
4.2.4	A Distribuição de Carga . . . . .	67
4.2.5	Ordens de Ligação Metal-Oxigênio . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Discussão</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>Apêndices</b>	<b>82</b>
7.1	Apêndice A - Coordenadas Cristalográficas . . . . .	82
7.2	Apêndice B - Monômeros Transladados / Tabelas de Distâncias	84

## Lista de Figuras

- 1.1 Ludwigita / Warwickita - Os números estão indicando os sítios distintos para cada composto, e os círculos pequenos indicam os átomos de boro de valência +3 responsáveis pela união das fitas. . . . . 20
- 3.1 A célula primitiva e a primeira Zona de Brillouin (em azul) para as warwickitas  $Fe_2OBO_3$   $Mn_2OBO_3$  em fase monoclinica. Mostram-se algumas direções importantes no cristal. . . . . 41
- 3.2  $Fe_2OBO_3$  /  $Mn_2OBO_3$  - A célula unitária monoclinica para as warwickitas. Pode-se ver em violeta os átomos metálicos, em verde os átomos de oxigênio, e em azul os átomos de boro. 43
- 4.1 Estrutura de Bandas e DOS para a warwickita de Fe - o nível de Fermi para o estado fundamental de spin zero é : -12,079eV 45
- 4.2 Estrutura de Bandas e DOS para a warwickita de Mn - o nível de Fermi para o estado fundamental de spin zero é : -11,18eV 46
- 4.3 Projeções nos orbitais dos oxigênios - o nível de Fermi para o estado diamagnético (spin zero) é : -12,08eV. Mostra-se a contribuição dos oxigênios ligados e não ligados a B. . . . . 47

4.4	Projeções nos orbitais dos oxigênios - o nível de Fermi para o estado diamagnético (spin zero) é : -11,180eV. Mostra-se a contribuição dos oxigênios ligados e não ligados a B. . . . .	48
4.5	DE projetada nos átomos de metal nos compostos de ferro e manganês - os níveis de Fermi para o $Fe_2OBO_3$ : -12,08eV , para o $Mn_2OBO_3$ : -11,18eV. Nas figuras 4.6 e 4.7 mostra-se em detalhe a região contendo o nível de Fermi, e os orbitais d dos metais . . . . .	49
4.6	Bandas d para a estrutura cristalina (3D) do composto de ferro - Região em torno da energia de Fermi : -12,08eV . . . . .	51
4.7	Bandas d para a estrutura cristalina (3D) do composto de manganês - Região em torno da energia de Fermi : -11,18eV. Observe o descolamento de quatro bandas $e_g$ , acima de -9,0eV, que pertencem exclusivamente ao sítio 1 como pode ser visto no painel central para a DE projetada em Mn(1). O pico mais intenso em torno de -11,5eV corresponde a banda $t_{2g}$ . O pico de metade da intensidade logo acima, pertence a banda $e_g$ , e pode-se ver que não existe separação considerável entre as bandas $t_{2g}$ e $e_g$ . . . . .	52
4.8	A estrutura de bandas para a fita unidimensional de ferro - Para essa sub-estrutura a energia de Fermi = -12,08eV . . . .	54
4.9	A estrutura de bandas para a fita unidimensional de manganês - Para essa sub-estrutura a energia de Fermi = -11,18eV . . .	55
4.10	Orientação das regiões de alta densidade eletrônica para os orbitais 3d. . . . .	57

4.11 A quebra da simetria octaédrica . . . . .	59
4.12 <b>Os monômeros</b> - Em cima (à esquerda) os monômeros 1 e 2 de $Fe_2OBO_3$ e abaixo os monômeros de $Mn_2OBO_3$ . A estrutura mais a direita é uma idealização, uma estrutura octaédrica regular com a função de localizar os níveis $t_{2g}$ e $e_g$ - todos os monômeros estão projetados no plano xy de acordo com o sistema de eixos apresentado . . . . .	63
4.13 Monômeros de ferro - À esquerda o sítio 1 e à direita o sítio 2 - No estado de oxidação +3 existe um elétron por nível. Para o estado +2, o elétron extra ocupa o nível $t_{2g}$ mais baixo. . . .	64
4.14 Monômeros de manganês - À esquerda o sítio 1 e à direita o sítio 2 - A configuração $Mn^{2+}$ ocorre somente no sítio 2, e consiste numa ocupação de 5 elétrons de spins paralelos, um em cada nível eletrônico . . . . .	65
4.15 Curvas de MOOP's para os quatro monômeros - a linha tracejada indica a mudança de comportamento, ligante/anti-ligante em torno de -14eV; acima, encontram-se os níveis $t_{2g}$ e $e_g$ de caráter anti-ligante. . . . .	73

## Lista de Tabelas

3.1	$Mn_2OBO_3$ / $Fe_2OBO_3$ . . . . .	39
3.2	Parâmetros empíricos para cálculos eHT . . . . .	42
4.1	Monômeros - Tabela de Distâncias - Distâncias Médias (em Å) - Em destaque em cor azul os átomos de oxigênio que se encontram mais próximos ao eixo z em cada sub-estrutura - (veja a figura 4.12) . . . . .	61
4.2	As cargas - os números em parênteses indicam a carga (configuração eletrônica) usada no cálculo. Os valores em azul foram obtidos com um aplicativo escrito em C# que, usando a teoria vbs determina as cargas para os íons metálicos . . . .	68
4.3	MOOP's médios para os monômeros em simulação para diversos estados de carga . . . . .	72
7.1	$Mn_2OBO_3$ . . . . .	82
7.2	$Fe_2OBO_3$ . . . . .	83
7.3	O monômero de ferro transladado e orientado - (Å) . . . . .	84
7.4	O monômero de manganês transladado e orientado - (Å) . . . .	85
7.5	As distâncias metal-oxigênio para o Fe - sítio 1. (Å) . . . . .	85
7.6	As distâncias metal-oxigênio para o Fe - sítio 2. (Å) . . . . .	86

7.7	As distâncias metal-oxigênio para o Mn - sítio 1. ( $\text{\AA}$ ) . . . . .	86
7.8	As distâncias metal-oxigênio para o Mn - sítio 2. ( $\text{\AA}$ ) . . . . .	87
7.9	As Coordenadas Cartesianas para $Fe_2OBO_3$ (em $\text{\AA}$ ) . . . . .	88
7.10	As Coordenadas Cartesianas para $Mn_2OBO_3$ (em $\text{\AA}$ ) . . . . .	89