

3

Descrição do Material

3.1 Oxo-Boratos Metálicos

A família dos oxo-boratos compreende, entre outras, as warwickitas e as ludwigitas. Esses materiais apresentam propriedades físicas interessantes, como mencionado na introdução, e suas características ópticas e magnéticas estimulam o estudo de sua estrutura eletrônica. Neste capítulo, apresenta-se a estrutura cristalina dos compostos Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 . A tabela 3.1 resume as principais características cristalográficas dos materiais[2, 14].

Para as ludwigitas, a fórmula química estrutural é $M'_2M''O_2BO_3$; as warwickitas têm fórmula estrutural $M'M''OBO_3$ onde, em ambos os casos, M' e M'' são metais, e a estrutura cristalina pode ser ortorrômbica ou monoclinica. Os parâmetros de rede a , b e c na ludwigita são próximos de 12Å, 9Å e 3Å, enquanto que na warwickita temos 9Å, 9Å e 3Å respectivamente, sendo portanto células achatadas. Além disso se M' é igual a M'' o composto é dito homometálico, e M é em geral um metal de transição.

Tabela 3.1: Mn_2OBO_3 / Fe_2OBO_3

		Mn_2OBO_3	Fe_2OBO_3
a	Å	9,2866(7)	9,2503(3)
b	Å	9,5333(10)	9,3835(3)
c	Å	3,2438(7)	3,1688(1)
	β	90,757(7)	90,220(1)
Vol. Cel. Uni.		287,2(1) Å ³	275,1(0) Å ³

A figura 3.2 no final deste capítulo corresponde à célula unitária onde se vê em roxo os átomos metálicos, em amarelo os átomos de oxigênio e em azul os de boro. Pode-se ver no centro, em diagonal (compare com a figura (1)), os quatro sítios cristalográficos distintos, dois sítios centrais e dois laterais.

Nesses materiais, o metal de transição se encontra no centro de um octaedro com átomos de oxigênio nos vértices. Nas ludwigitas esses octaedros se juntam por arestas formando tiras de três e cinco unidades, dando origem a paredes em zig-zag ao longo do eixo \vec{c} e apresentam quatro sítios cristalográficos distintos (fig1). Nas warwickitas os octaedros se juntam também por arestas, mas em tiras de quatro unidades com dois sítios cristalográficos distintos (fig1), formando fitas que crescem ao longo do eixo \vec{c} da célula unitária. Nas warwickitas e nas ludwigitas, as fitas ou planos são unidos por átomos de boro que formam ligação covalente forte com três oxigênios, em uma sub-unidade planar BO_3 [25]. Nas ludwigitas a razão metal:boro é 3:1 enquanto nas warwickitas é de 2:1. Quanto ao estado de oxidação, o oxigênio apresenta carga -2; o boro tem carga +3; e os íons metálicos têm carga +2

(M') ou $+3$ (M''), sendo por isso os oxo-boratos denominados compostos de valência mista. Ainda quanto ao estado de oxidação dos metais, encontramos os elétrons em configuração de SA nas warwickitas com : $Fe^{3+}=5/2=Mn^{2+}$ e $Fe^{2+}=2=Mn^{3+}$.

As propriedades físicas das ludwigitas e warwickitas [1, 2, 12, 14, 26], já mencionadas no Cap.1, mostraram uma forte característica de baixa dimensionalidade, evidenciada por comportamento magnéticos variados em função da temperatura.

Após a síntese, a caracterização desses compostos por análise de raios-x forneceu as coordenadas cristalográficas para a warwickita de manganês [2] e para a warwickita de ferro [14]. Com auxílio do software PCW-Powder Cell, as coordenadas dos átomos na célula unitária foram reestabelecidas. Para uma discussão mais detalhada veja os Apêndices A e B.

A célula unitária de ambos os compostos possui 28 átomos, portanto quatro unidades da fórmula correspondendo a oito átomos do metal de transição. Neste trabalho estudar-se-á a fase monoclinica da warwickita de ferro cujas características encontram-se na Tabela 3.1.

Nestes materiais a célula unitária é idêntica à célula primitiva, e é uma célula monoclinica. No método de Hückel estendido, para o cálculo da estrutura eletrônica são necessárias as coordenadas atômicas bem como um conjunto de pontos \vec{k} , pertencentes a primeira zona de Brillouin. Para obter a estrutura de bandas, usamos um conjunto de 192 vetores \vec{k} , que buscam preencher uniformemente a primeira Zona de Brillouin, mostrada na figura 3.1, onde se pode ver algumas direções especiais para o cristal. O cálculo da densidade de estados e seus derivados (carga, COOP, COOP total) é feito

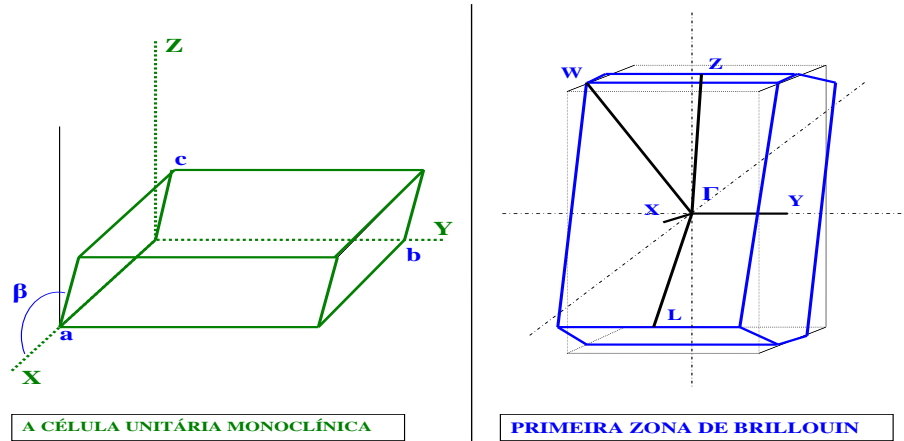


Figura 3.1: A célula primitiva e a primeira Zona de Brillouin (em azul) para as warwickitas Fe_2OBO_3 Mn_2OBO_3 em fase monoclinica. Mostram-se algumas direções importantes no cristal.

utilizando-se o mesmo conjunto.

Nos cálculos desta tese foram utilizados os parâmetros empíricos para ferro, manganês, oxigênio e boro normalmente empregados na literatura [29], que são mostrados na Tabela 3.2.

3.2 Sub-Unidades Estruturais

A análise geométrica do cristal, evidencia a existência de sub estruturas nestes materiais e neste trabalho consideraremos para estudo, as sub-estruturas

Tabela 3.2: Parâmetros empíricos para cálculos eHT

átomo	orbital	H_{ii} (eV)	ζ_{i1}	c_1	ζ_{i2}	c_2
B	2s	-15,2	1,3			
B	2p	-8,5	1,3			
Fe	4s	-9,10	1,90			
Fe	4p	-5,32	1,90			
Fe	3d	-12,6	5,35	0,5505	2,00	0,6260
Mn	4s	-9,75	1,80			
Mn	4p	-5,89	1,80			
Mn	3d	-11,67	5,15	0,5320	1,90	0,6929
O	2s	-32,3	2,275			
O	2p	-14,8	2,275			

descritas a seguir.

- **MONÔMERO** Consiste em um único octaedro, extraído diretamente do material. São seis átomos de oxigênio em torno de um átomo metálico central. Uma vez que existem dois sítios cristalográficos distintos, corresponde então a cada um deles um monômero.
- **TIRA DE OCTAEDROS** Corresponde à junção de quatro monômeros, e que neste material apresenta dois sítios cristalográficos distintos já referidos como de tipo 1 para os sítios centrais e tipo 2 para os laterais veja figura 1.
- **FITA DE OCTAEDROS** Esta estrutura apresenta baixa dimensionalidade. É formada pelo empilhamento de tiras, e pode ser considerada infinita na direção \vec{c} .

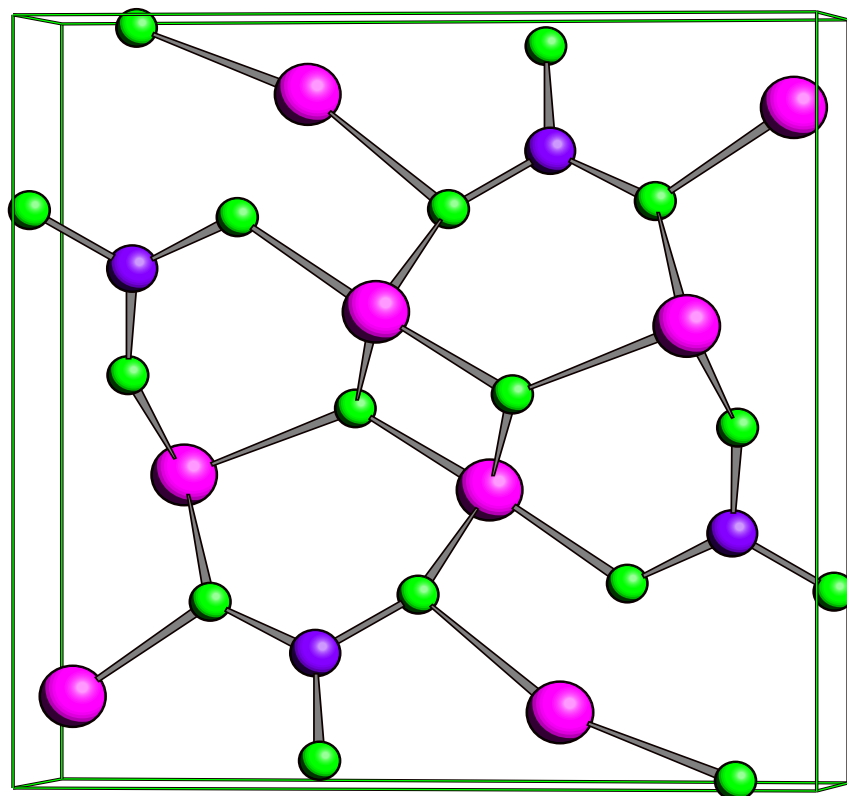


Figura 3.2: Fe_2OBO_3 / Mn_2OBO_3 - A célula unitária monoclinica para as warwickitas. Pode-se ver em violeta os átomos metálicos, em verde os átomos de oxigênio, e em azul os átomos de boro.