

4

Resultados

Neste capítulo, encontra-se a apresentação dos resultados e análise da estrutura eletrônica para as warwickitas de ferro Fe_2OBO_3 e manganês Mn_2OBO_3 .

4.1 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

4.1.1 Estrutura de Bandas/Densidade de Estados 3D

Nesta primeira parte, são mostrados os resultados dos cálculos da estrutura eletrônica de ambos os compostos. Faz-se uma análise da estrutura de bandas e densidade de estados (DE), total e projetada, e aponta-se uma importante diferença entre os materiais.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram a estrutura de bandas para os materiais. A direção Z considerada corresponde à direção \vec{c} do cristal, e foi escolhida por ser a direção de crescimento das tiras de octaedros para formar as fitas. Por

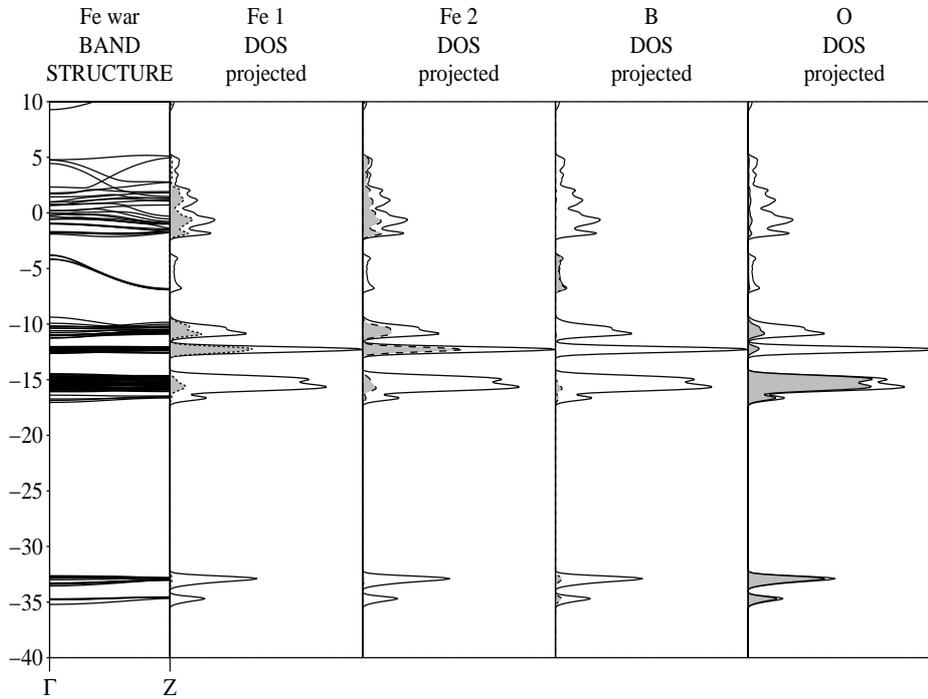


Figura 4.1: Estrutura de Bandas e DOS para a warwickita de Fe - o nível de Fermi para o estado fundamental de spin zero é : $-12,079\text{eV}$

outro lado, as interações entre células são mais fortes nessa direção, uma vez que a célula unitária é achatada com c pequeno (veja tabela 3.1 e figura 3.1).

Na figura 4.1 mostra-se a estrutura de bandas para a warwickita de ferro. A densidade de estados projetada nos átomos Fe(1), Fe(2), O, B, conforme definida na eq. 2.26 corresponde à área destacada em cinza na curva de densidade de estados total (DOS)

Começando pelos níveis inferiores, observa-se que as bandas são formadas quase exclusivamente por orbitais dos átomos de oxigênio. Esses níveis estão

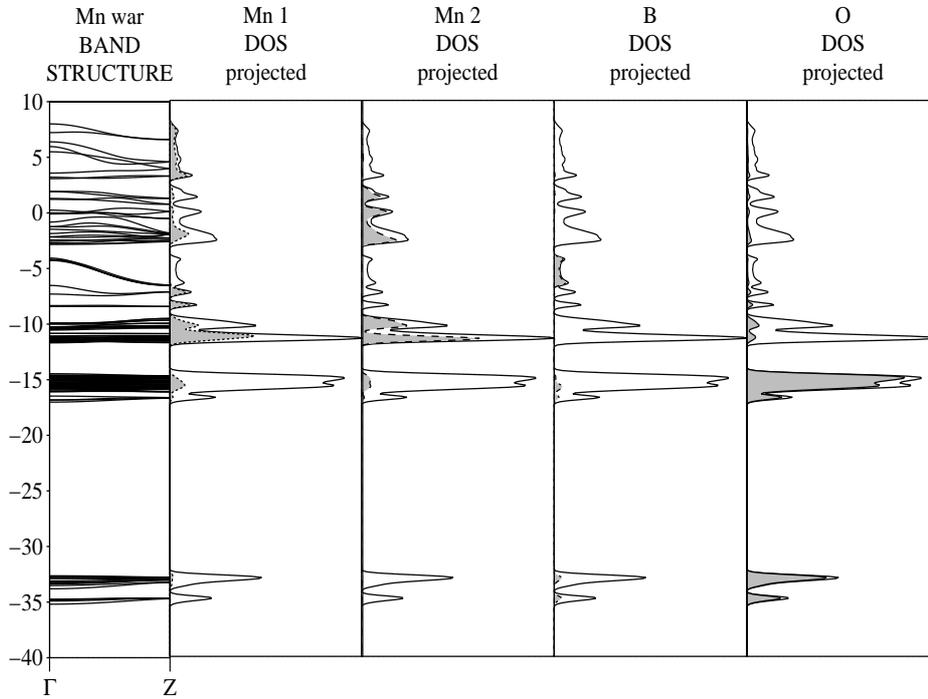


Figura 4.2: Estrutura de Bandas e DOS para a warwickita de Mn - o nível de Fermi para o estado fundamental de spin zero é : -11,18eV

abaixo de -30eV. Em ambos os compostos (ver fig4.2), observa-se um gap da ordem de 14eV, cujo nível superior corresponde ao início da banda que tem principal contribuição oriunda dos níveis 2p dos mesmos átomos de oxigênio (veja também fig 4.3 e 4.4), na faixa de energia em torno -17,5eV. Nota-se também uma pequena contribuição dos átomos metálicos (Fe/Mn) nessa banda.

Em seguida, um pequeno gap conduz a uma faixa muito importante para ambas as estruturas. Estamos entrando na banda que contém o nível de

Fermi, $-12,8\text{eV}$ para Fe_2O_3 e $-11,18\text{eV}$ para Mn_2O_3 . Esses valores correspondem a um estado fundamental diamagnético (spin zero) onde o procedimento aufbau (ocupação dupla por orbital) é utilizado. Mais adiante veremos como tratar o problema de spin não nulo.

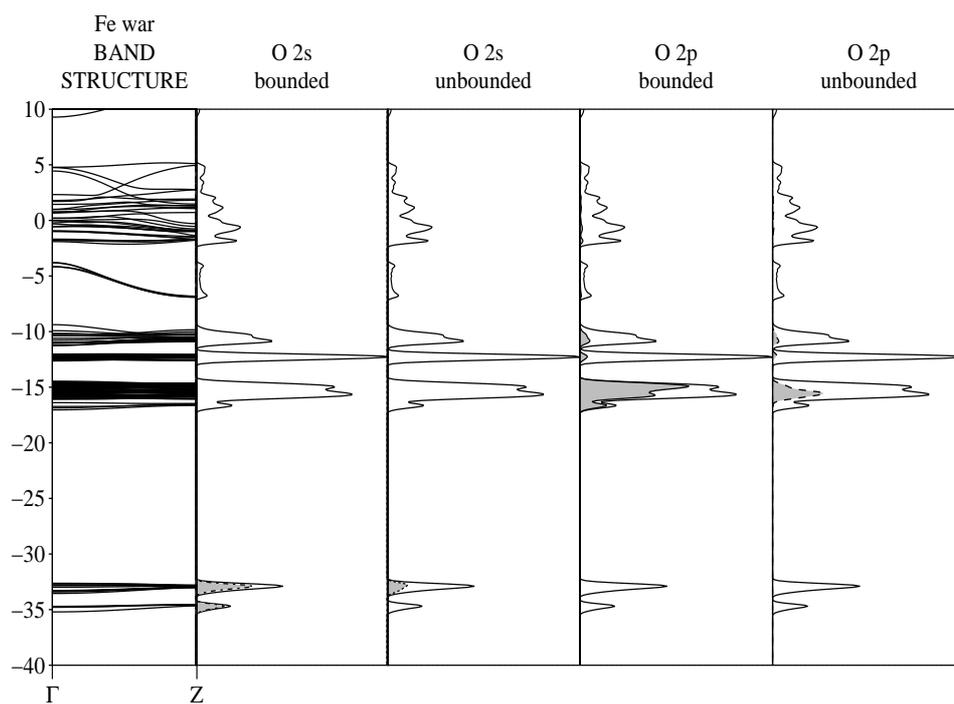


Figura 4.3: Projeções nos orbitais dos oxigênios - o nível de Fermi para o estado diamagnético (spin zero) é : $-12,08\text{eV}$. Mostra-se a contribuição dos oxigênios ligados e não ligados a B.

Nessa banda os orbitais cristalinos têm maior contribuição advinda dos orbitais dos metais, como se vê da DE(densidade de estados) projetada (figs. - 4.1 e 4.2). Mais à frente, mostrar-se-á que que esses orbitais cristalinos são

principalmente orbitais atômicos 3d dos íons metálicos. Podem ser vistas nas figuras 4.1 e 4.2 uma diferença marcante entre os compostos na faixa de -5eV a -10eV, onde se percebe que, no caso do Mn_2OBO_3 , duas bandas estreitas se destacam do grupo que se situa abaixo de -10eV. Mais tarde discutiremos com mais detalhes as consequências advindas destas particularidades.

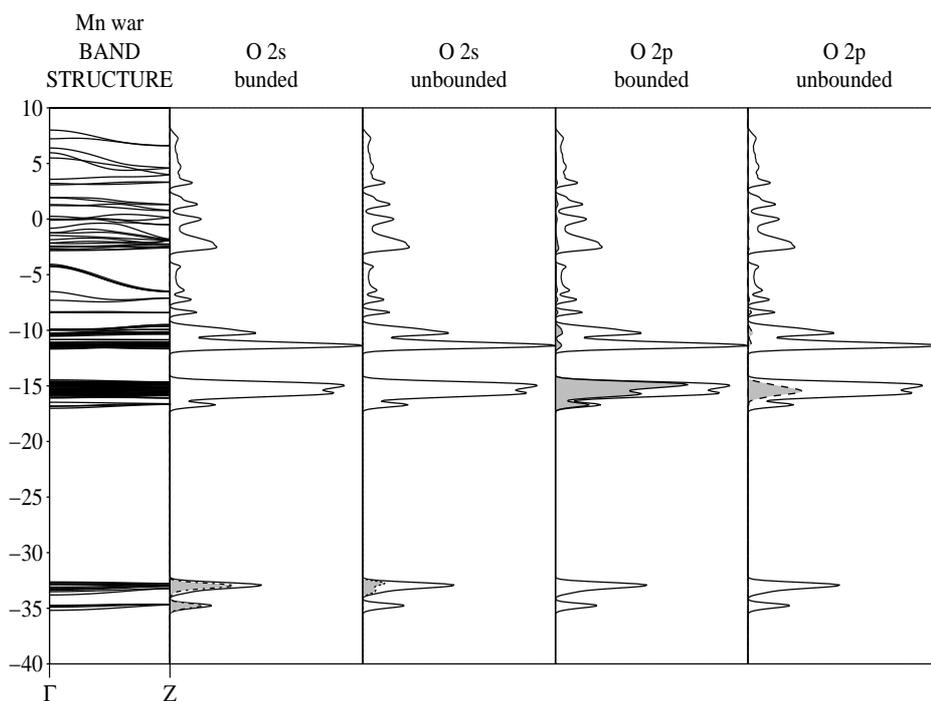


Figura 4.4: Projeções nos orbitais dos oxigênios - o nível de Fermi para o estado diamagnético (spin zero) é : -11,180eV. Mostra-se a contribuição dos oxigênios ligados e não ligados a B.

A banda em torno de -5eV pertence quase exclusivamente aos átomos de boro, como se vê na DE projetada.

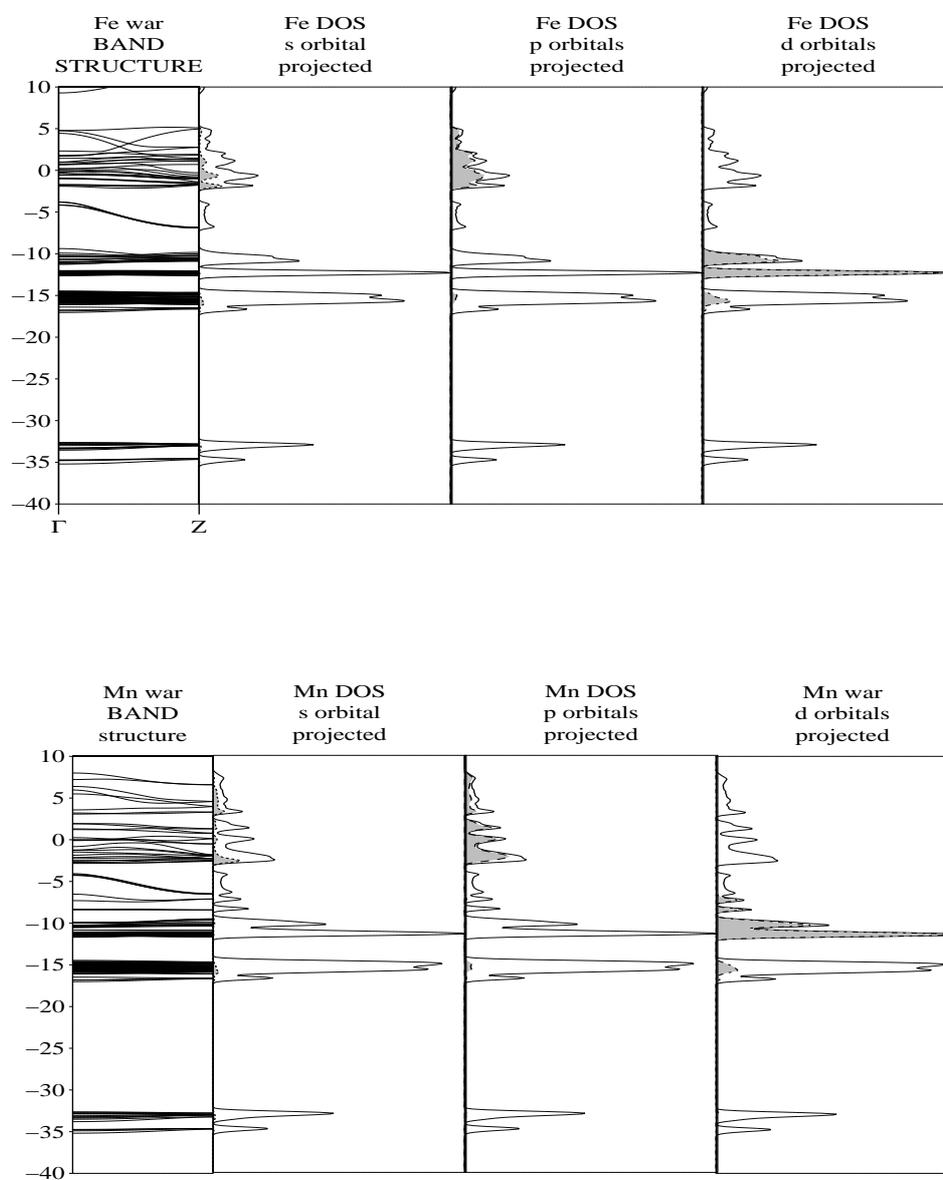


Figura 4.5: DE projetada nos átomos de metal nos compostos de ferro e manganês - os níveis de Fermi para o Fe_2OBO_3 : $-12,08\text{eV}$, para o Mn_2OBO_3 : $-11,18\text{eV}$. Nas figuras 4.6 e 4.7 mostra-se em detalhe a região contendo o nível de Fermi, e os orbitais d dos metais

Acima da banda do boro, podemos perceber o aparecimento de bandas compostas por orbitais atômicos dos metais e um pouco do oxigênio. Veremos que estes são os orbitais 4s e 4p do ferro e manganês.

Faremos a seguir uma análise da DE projetada nos diferentes orbitais de cada átomo.

Começamos com os átomos de oxigênio cujas DE projetadas podem ser vistas nas figuras 4.3 e 4.4. Identifica-se na célula unitária (fig. 3.2) dois tipos distintos de átomos de oxigênio : os que estão ligados a átomos de boro e os que fazem ligação somente com os átomos metálicos. Como se vê das figuras 4.3 e 4.4, a composição da banda em torno de -17,5eV, composta por orbitais 2p de oxigênio, tem contribuição majoritária dos oxigênios ligados a boro, devido ao fato de a proporção de átomos ligados e não ligados ser de 3:1. Pode-se ver também que no desdobramento do nível em torno de -35eV, formam-se duas bandas estreitas e desta vez a porção inferior é composta exclusivamente pelos orbitais dos oxigênios ligados. Pode-se inferir que este desdobramento se dá pela interação dos níveis 2s do oxigênio com os níveis do boro.

Em seguida, fazemos as projeções da DE nos orbitais 4s,4p,3d dos metais e na figura 4.5 observa-se que na faixa de -13eV a -7eV encontra-se a banda 3d dos compostos, que será analisada a seguir.

As figuras 4.6 e 4.7 mostram mais detalhadamente a faixa de energia de -5eV a -20eV. Para o composto de ferro observa-se igual contribuição dos orbitais 3d em ambos os sítios para a formação das bandas t_{2g} e e_g . Na projeção da contribuição total dos orbitais 3d, observa-se que a banda e_g não é exclusivamente formada pelos orbitais do metal, tendo sido mostrado anteriormente

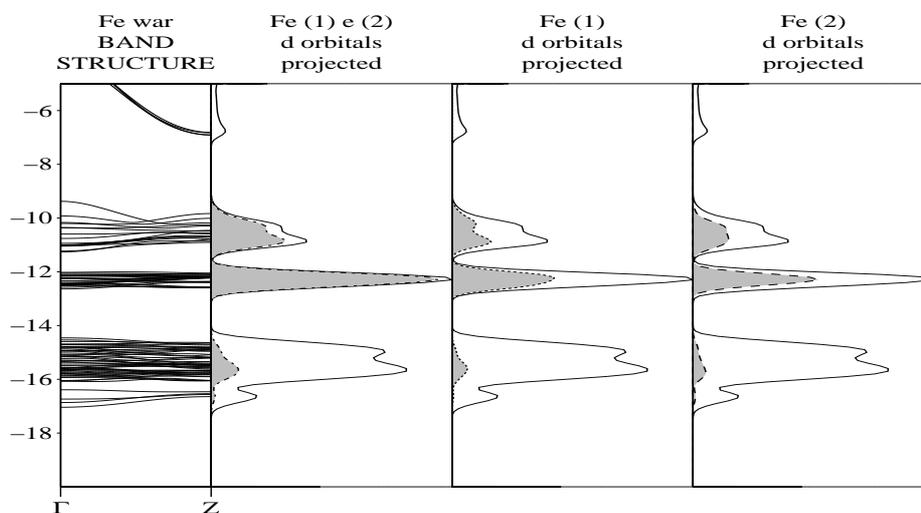


Figura 4.6: Bandas d para a estrutura cristalina (3D) do composto de ferro - Região em torno da energia de Fermi : -12,08eV

que esta contribuição adicional está ligada aos orbitais 2p dos oxigênios. Observe que existe uma pequena separação entre as bandas t_{2g} e e_g (veja seção 4.2.1) sendo esta separação mais evidente para o composto de ferro. Veremos mais adiante que essa característica está ligada à separação $t_{2g}-e_g$ provocada pelo campo cristalino octaédrico em torno dos orbitais atômicos dos metais; por conveniência, essas bandas recebem os mesmos nomes: t_{2g} (mais estável) e e_g (maior energia). No composto de ferro pode-se ver a banda t_{2g} na faixa de -12eV a -12,7eV e a banda e_g na faixa de -9eV a -11,1eV. No composto de manganês (fig. 4.7), destacam-se duas diferenças importantes:

- os níveis t_{2g} e e_g acima de -12eV sofrem um alargamento mais acentuado, sendo que na banda e_g duas bandas se destacam deste mesmo

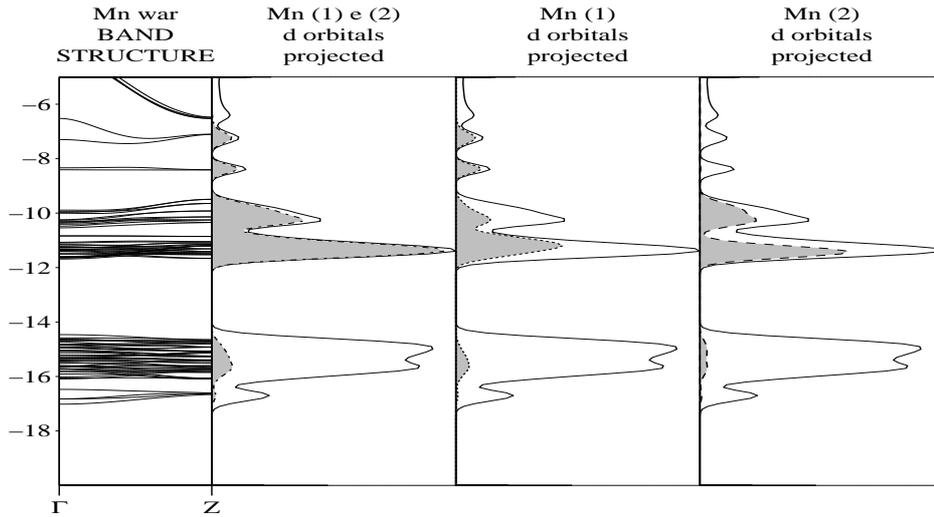


Figura 4.7: Bandas d para a estrutura cristalina (3D) do composto de manganês - Região em torno da energia de Fermi : $-11,18\text{eV}$. Observe o descolamento de quatro bandas e_g , acima de $-9,0\text{eV}$, que pertencem exclusivamente ao sítio 1 como pode ser visto no painel central para a DE projetada em Mn(1). O pico mais intenso em torno de $-11,5\text{eV}$ 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 .

grupo, uma em torno de $-8,2\text{eV}$ (com pequena dispersão) e outra em torno de $-6,5\text{eV}$ (apresentando dispersão mais acentuada), esta última chegando a se misturar com as bandas do boro.

- nota-se também na fig 4.7 que as duas bandas que se separaram, pertencem exclusivamente ao sítio 1, que corresponde aos dois sítios centrais de uma tira. Mais à frente vamos mostrar que isto é uma manifestação do efeito JT.

4.1.2 Estrutura de Bandas/Densidades de Estados 1D

Nesta seção serão descritas as estruturas de bandas para a fita unidimensional formada pelo empilhamento de tiras de quatro octaedros na direção \vec{c} .

Observa-se que as bandas têm disposição muito semelhante a da estrutura cristalina, mostradas nas figuras 4.1 e 4.2 com duas ressalvas : que a banda inferior entre -35eV e -30eV não apresenta um desdobramento em dois, uma vez que esta separação tem origem na interação com os átomos de boro, ausentes aqui; e que nas figuras 4.8 e 4.9 as bandas do B em torno de -5eV estão obviamente ausentes.

Nota-se também a grande semelhança entre as bandas metálicas nas estruturas 1D e 3D, especialmente os para os níveis 3d. Isto sugere fraca interação entre as fitas, e esta situação é favorável para a existência de efeitos de baixa dimensionalidade. Sendo assim, estas estruturas são modelos adequados para descrever a estrutura eletrônica do material cristalino, com evidentes vantagens oriundas de uma simplificação do sistema.

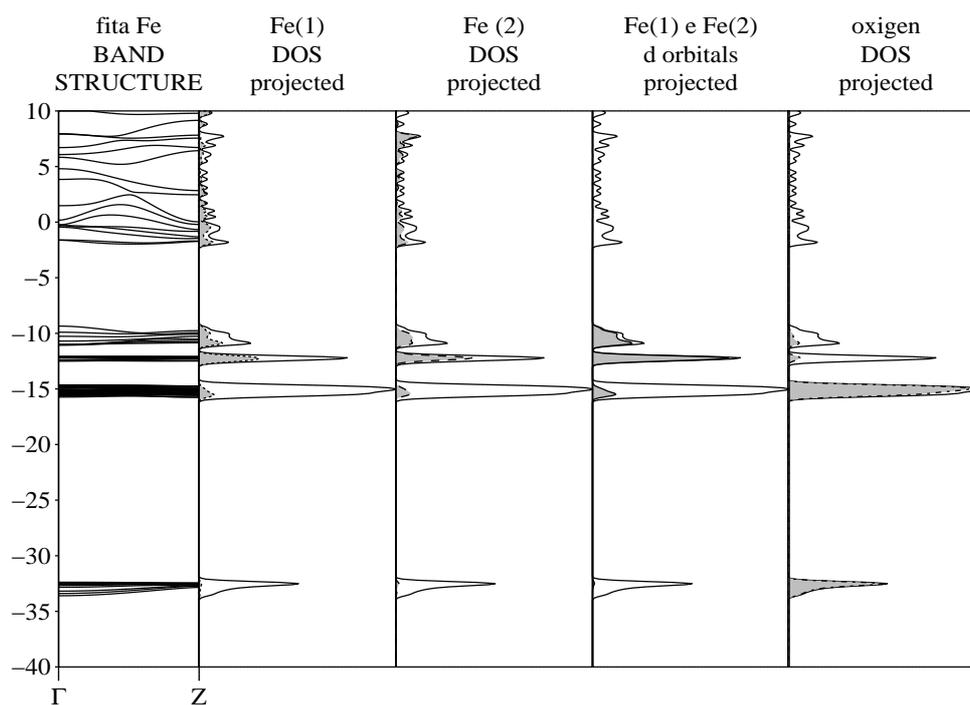


Figura 4.8: A estrutura de bandas para a fita unidimensional de ferro - Para essa sub-estrutura a energia de Fermi = -12,08eV

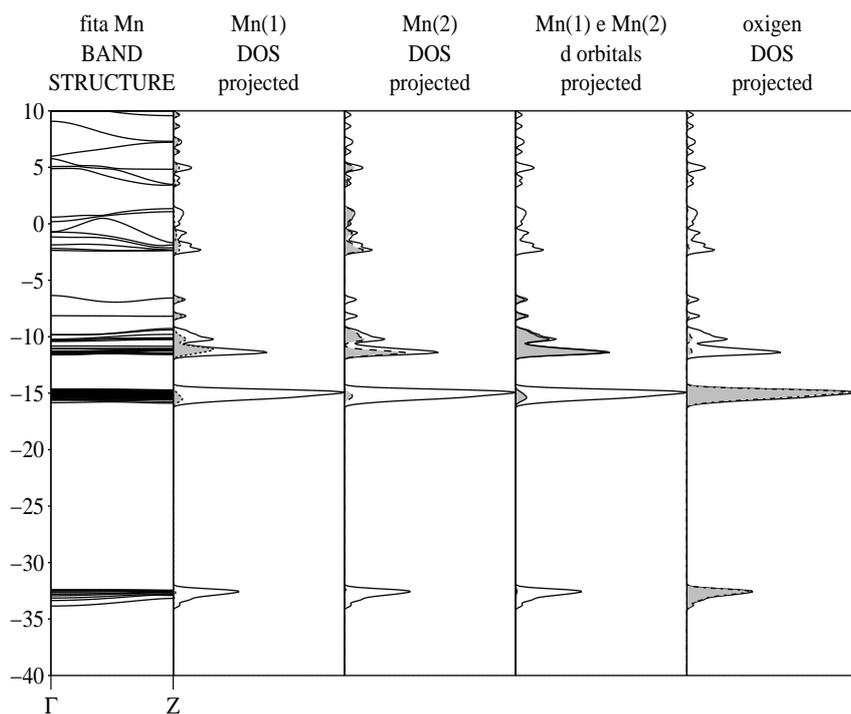


Figura 4.9: A estrutura de bandas para a fita unidimensional de manganês - Para essa sub-estrutura a energia de Fermi = -11,18eV

4.2 Monômeros

Como mencionado na introdução deste trabalho, o interesse nas warwickitas e ludwigitas reside no fato de serem materiais com estruturas de baixa dimensionalidade. A semelhança da estrutura eletrônica do cristal com a estrutura eletrônica das fitas unidimensionais foi mostrada anteriormente. Nesta seção estudamos detalhadamente a estrutura eletrônica das sub-unidades definidas como monômeros. Procura-se estabelecer uma relação entre a estrutura eletrônica e a estrutura geométrica de cada monômero dos dois compostos. Esse estudo é importante pois como foi visto, as propriedades físicas das warwickitas Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 estão fortemente ligadas à geometria dos octaedros nos diferentes sítios.

4.2.1 Metais de Transição em Campos Octaédricos

Os átomos dos metais de transição possuem seus elétrons de fronteira nos orbitais d. Esses orbitais são particularmente direcionais, isto é, suas funções de onda possuem orientação espacial definida. Os orbitais d são denominados $x^2 - y^2$, z^2 , xy , xz , yz . Os dois primeiros estão orientados na direção dos eixos coordenados, enquanto os três últimos têm orientação em direção ao centro dos lados do cubo circunscrito, como mostrado na figura (4.10).

Quando metais de transição estão no centro de um octaedro formado por íons negativos de oxigênio, a mútua repulsão entre elétrons d e os de oxigênio opera diferentemente nos cinco orbitais d. Suponhamos que os íons O^{2-} estejam nas faces do cubo representado na figura 4.10. Como os orbitais z^2 e $x^2 - y^2$ têm seus lobos apontando na direção dos íons, a repulsão eletrônica

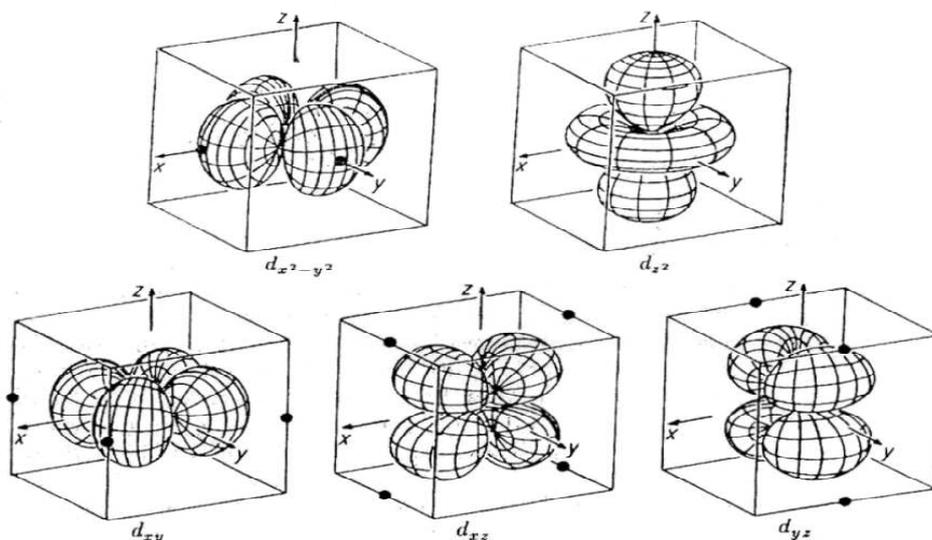


Figura 4.10: Orientação das regiões de alta densidade eletrônica para os orbitais 3d.

entre o elétron d e o elétron p é maior do que nos orbitais xy , xz e yz . Estes possuem seus lobos orientados em direções livres de oxigênio. Portanto, elétrons d em campo octaédrico preferem os orbitais xy , xz e yz . O efeito do campo octaédrico resulta no levantamento da degenerescência dos níveis atômicos d dando origem a dois grupos de níveis eletrônicos denominados t_{2g} e e_g ¹. Os níveis t_{2g} correspondem a mistura de orbitais de oxigênio com

¹Estes nomes são símbolos para as simetrias dos orbitais. A letra t indica um nível triplamente degenerado e os outros dois são os níveis e_g (e = duplamente degenerado, do alemão *entartet*)

os orbitais xy , xz e yz e têm energia mais baixa, uma vez que o efeito de repulsão é menor. Os níveis e_g correspondem a misturas com z^2 e $x^2 - y^2$ e têm energia mais alta. No octaedro regular esses níveis são degenerados. Adiante vamos verificar de que forma o efeito JT se relaciona com a quebra na degenerescência entre z^2 e $x^2 - y^2$.

A figura 4.11 ilustra o desdobramento t_{2g}, e_g dos níveis d em campo octaédrico. A energia de separação dos grupos Δ_0 , depende da intensidade da repulsão exercida pelos pares $Fe - O$. Uma diminuição do valor de Δ_0 está associada com o aumento de tamanho do octaedro, situação em que os elétrons ligantes se distribuem por um espaço maior de forma que a sua ação de repulsão sobre os orbitais t_{2g} e e_g é menos marcante.

Ao popularmos os níveis t_{2g} e e_g , admite-se que os três primeiros elétrons ocupem os orbitais t_{2g} , degenerados. Se acaso desejamos inserir um quarto elétron, este pode ocupar duplamente um dos níveis t_{2g} , ou então ter seu spin orientado como os anteriores e se posicionar em um dos níveis e_g . Basicamente, considerando que existe uma energia de emparelhamento para que este último elétron seja colocado em t_{2g} , aqui referenciada pela letra maiúscula P , este elétron seria desviado para os níveis e_g sempre que P fosse maior que Δ_0 . Por outro lado, segundo a regra de Hund, a configuração de spin alto em que todos os elétrons d têm spins paralelos, é energeticamente favorável. Experimentalmente [10, 12] observa-se que esse é o caso dos materiais considerados neste estudo. Suporemos então, nos cálculos, a configuração eletrônica de alto spin. Isto significa, no método eHT, popular os níveis d de modo diferente do usual, que usa o procedimento aufbau (2 elétrons por nível). A 4.11(a) mostra, como exemplo, a ocupação do monômero de Mn_{3+}

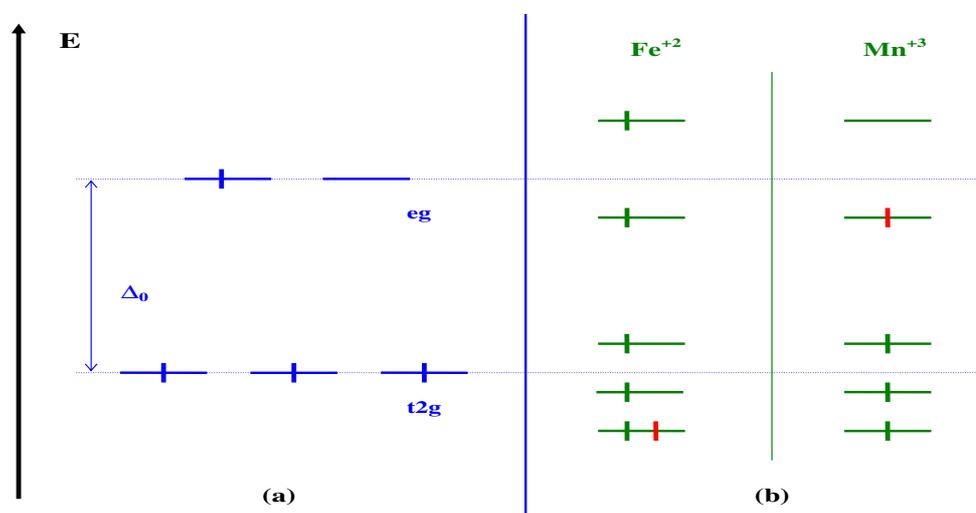


Figura 4.11: A quebra da simetria octaédrica

regular quando $P > \Delta_0$.

4.2.2 A Quebra da Simetria Octaédrica e as Ocupações Eletrônicas

No compostos Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 os octaedros se encontram distorcidos e isto faz com que a degenerescência interna dos níveis t_{2g} e e_g seja removida.

Na figura 4.11(b) mostra-se qualitativamente o desdobramento dos níveis t_{2g} e e_g e a ocupação dos mesmos para Fe^{2+} e Mn^{3+} na configuração de alto spin. As configurações de alto spin para Fe^{3+} e Mn^{2+} , ambos com cinco elétrons, são idênticas, e cada nível contém um único elétron.

Observa-se que, para Fe^{2+} , com 5 elétrons up e um elétron down, o monômero distorcido pode ser estabilizado em relação ao não distorcido uma vez que o elétron extra (spin down) ocupa o níveis t_{2g} de mais baixa energia. Na quebra de degenerescência, este pode ser estabilizado em relação ao grupo t_{2g} regular. Se a distorção for capaz de estabilizar o monômero dessa forma, caracteriza-se o efeito Jahn-Teller. O análogo ocorre para Mn^{3+} , que tem a banda d incompleta, quando então o elétron estabilizante se localiza no nível e_g mais baixo. Note esse efeito estabilizante comparando as figuras 4.11(a) e (b). Por outro lado em Fe^{3+} e Mn^{2+} , com 5 elétrons na camada d, a estabilização descrita anteriormente não ocorre. Para esses, o ganho de energia devido aos níveis mais baixos de t_{2g} e e_g são compensados pela ocupação dos níveis superiores em cada um dos grupos.

4.2.3 Relocando Octaedros

Nesta parte do trabalho, discute-se a relocação dos octaedros. Em ambos os compostos, os octaedros se encontram orientados aleatoriamente em relação aos eixos cartesianos. Para a análise que se fará adiante, é preciso que os monômeros estejam orientados da maneira mais próxima possível da indicada na fig. 4.10. Isso facilita a identificação dos orbitais d. O processo tem início quando isolamos, transladamos, e orientamos cada um dos monômeros distintos. São no total oito, sendo óbvios quatro tipos distintos, dois para cada composto. Um pequeno pacote escrito em MAPLE é responsável por gerar as coordenadas para cada uma das quatro estruturas. O átomo metálico é movido para a origem carregando consigo os átomos de oxigênio. Em seguida uma rotação alinha o átomo de oxigênio mais distante do metal com

o eixo z positivo. As coordenadas obtidas se mostram no apêndice B.

Tabela 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)

| O | Fe(1) | Fe(2) | Mn(1) | Mn(2) |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 2 | 2.074 | 1.919 | 1.881 | 2.184 |
| 3 | 1.986 | 2.048 | 2.269 | 2.086 |
| 4 | 2.224 | 2.002 | 1.903 | 2.090 |
| 5 | 2.082 | 2.227 | 2.375 | 2.219 |
| 6 | 2.013 | 2.159 | 1.974 | 2.421 |
| 7 | 2.134 | 2.140 | 1.977 | 2.247 |
| D_{media} | 2.085 | 2.083 | 2.063 | 2.208 |

Em seguida, para futura análise, é construída uma estrutura idealizada, que consiste em um octaedro regular, que é obtido ao se tomar a distância média dos átomos de oxigênio ao átomo metálico, para cada monômero. Os valores obtidos são mostrados na tabela 4.1, onde se pode ver as distâncias dos metais aos átomos de oxigênio. Repare nos tamanhos médios equivalentes para os monômeros de ferro, e a diferença grande para os monômeros de manganês, enquanto o sítio 1 tem dimensões aproximadamente iguais aos sítios do ferro, o sítio 2 do manganês é maior que os outros três. O volume médio maior do octaedro de manganês no sítio 2 indica um maior afastamento dos átomos de oxigênio, denotando uma diferença estrutural marcante entre os dois sítios de Mn. Por outro lado, no composto de ferro,

não há diferença significativa nas distâncias médias de Fe(1) e Fe(2). Pode-se notar também que as distâncias Mn-O(3) e Mn-O(5), no monômero Mn(1) alinhadas ao longo de z, destacam-se das demais (veja tabelas no apêndice A). Essa diferença mostra que há nesse sítio, o estiramento característico de efeito JT em Mn^{3+} . O aumento da distância Mn-O deixa mais espaço para o orbital z^2 , diminuindo assim a interação metal-oxigênio. Para os outros quatro oxigênios tem-se a distância metal-ligante próxima de 1.9Å. Isso faz com que a interação $x^2 - y^2$ com os ligantes seja desestabilizada, aumentando assim a energia do segundo nível e_g .

A figura 4.12 mostra os quatro monômeros reais distintos, assim como o monômero regular; nela pode-se ter uma visão mais apropriada da distorção existente em cada um deles.

Nas figuras 4.13 e 4.14 mostra-se o resultado do cálculo eHT para a estrutura eletrônica dos monômeros de Fe(1), Fe(2), Mn(1) e Mn(2) (**repere nas distintas escalas em que se observam os desdobramentos**). Nos quatro casos, podemos ver o levantamento da degenerescência t_{2g} e e_g .

Para os monômeros de ferro, nos sítios 1 e 2 (fig. 4.13), destacam-se as seguintes características : em primeiro lugar, deve-se ressaltar que, examinando as funções de onda correspondentes aos três níveis t_{2g} , nota-se forte contribuição dos orbitais atômicos xy , xz e yz (em torno de -12eV). As misturas com outros orbitais d são permitidas pela distorção, devido à quebra de simetria octaédrica. O exame das funções de onda dos níveis e_g mostra uma forte contribuição de orbitais atômicos z^2 (energia mais baixa) e $x^2 - y^2$ (energia mais alta). Enquanto que z^2 tem os lobos orientados na direção de dois átomos de O, o orbital $x^2 - y^2$ tem seus lobos apontando para 4

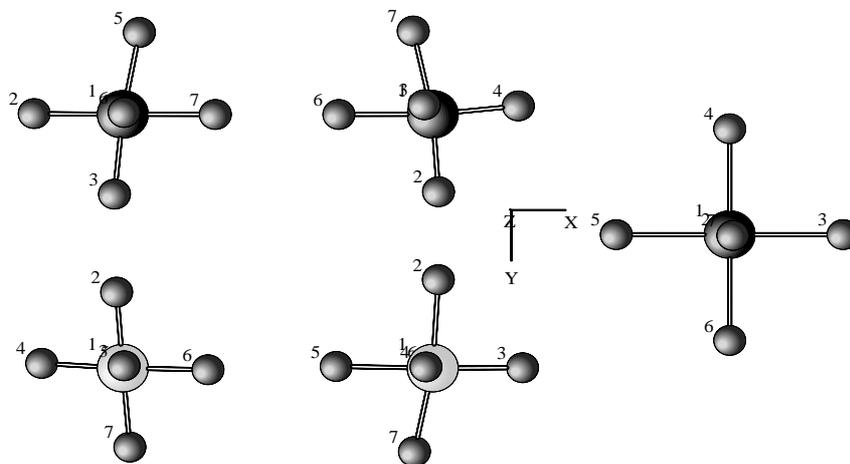


Figura 4.12: **Os monômeros** - Em cima (à esquerda) os monômeros 1 e 2 de Fe_2OBO_3 e abaixo os monômeros de Mn_2OBO_3 . A estrutura mais a direita é uma idealização, uma estrutura octaédrica regular com a função de localizar os níveis t_{2g} e e_g - todos os monômeros estão projetados no plano xy de acordo com o sistema de eixos apresentado

desses átomos. Esses resultados estão de acordo com a distribuição espacial dos respectivos orbitais, conforme discutido anteriormente. A menor energia que separa os níveis t_{2g} dos níveis e_g (gap $t_{2g}-e_g$), (veja fig. 4.13) é de 1,57eV para o sítio 2 e 1,68eV para o sítio 1. Pode-se observar uma semelhança grande na estrutura eletrônica dos monômeros Fe(1) e Fe(2). Essa semelhança eletrônica é consistente com a semelhança estrutural, veja tabela 4.1, indicando que os referidos sítios são aproximadamente equivalentes no composto Fe_2OBO_3 , o que está de acordo com dados experimentais a respeito

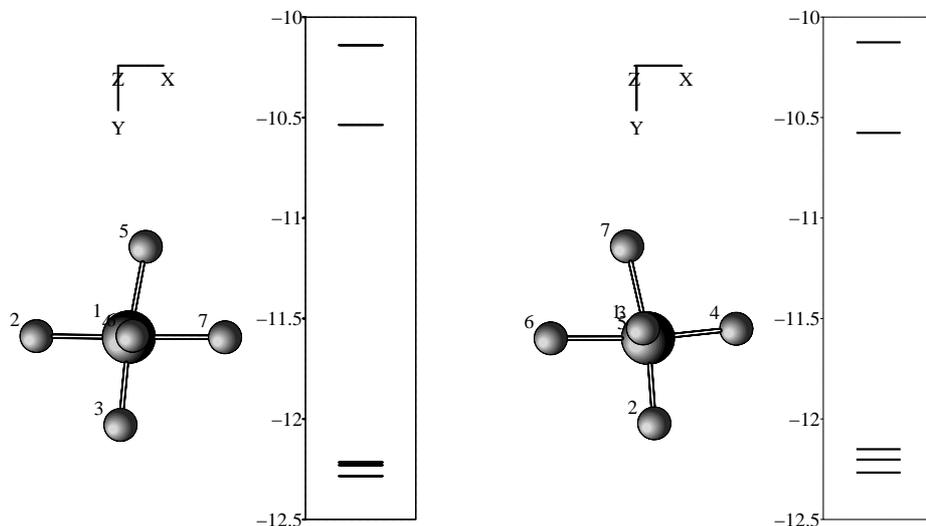


Figura 4.13: Monômeros de ferro - À esquerda o sítio 1 e à direita o sítio 2 - No estado de oxidação +3 existe um elétron por nível. Para o estado +2, o elétron extra ocupa o nível t_{2g} mais baixo.

desse material [9].

Tendo em vista a figura 4.11 e observando a estrutura de níveis de 4.13, pode-se verificar que o ganho de energia, devido à distorção, quando o estado de oxidação é Fe^{2+} , não é muito diferente nos sítios 1 e 2. De fato, o valor calculado da diferença entre o primeiro e segundo níveis t_{2g} é de 0,05 eV no sítio 1 e de 0,07 eV no sítio 2. Isso é também uma indicação da equivalência eletrônica dos dois sítios na warwickita Fe_2OBO_3 , já que esse resultado não aponta um sítio preferencial.

Quanto aos monômeros de Mn(1) e Mn(2) (figura 4.14) um efeito mar-

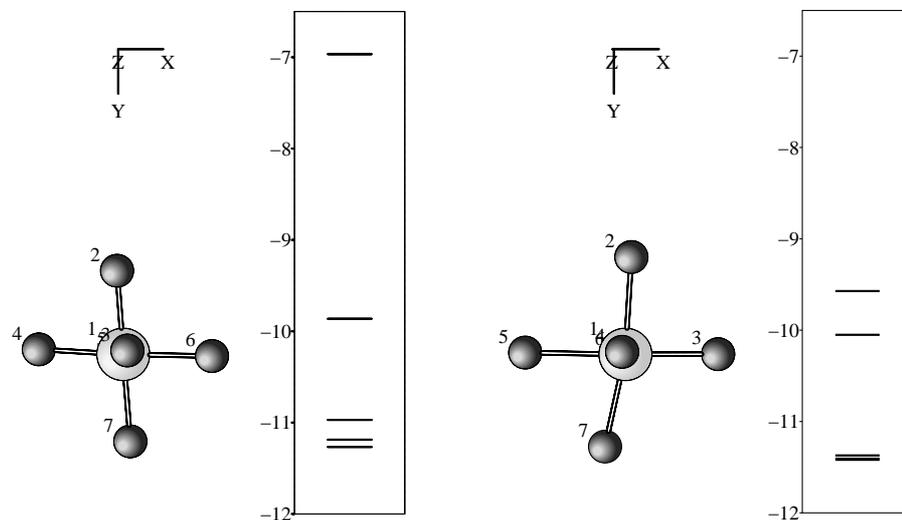


Figura 4.14: Monômeros de manganês - À esquerda o sítio 1 e à direita o sítio 2 - A configuração Mn^{2+} ocorre somente no sítio 2, e consiste numa ocupação de 5 elétrons de spins paralelos, um em cada nível eletrônico

cante da distorção pode ser visto na região do níveis e_g . Note que, no caso de Mn(1), a separação interna desses níveis é de 2,90eV, cerca de 6 vezes maior do que a mesma separação no caso de Mn(2) (0,48eV). Essa diferença pode ser entendida se olharmos a geometria de cada monômero. Como foi visto anteriormente (tabela 4.1), para o Mn(1) a distância Mn-O ao longo de z, é consideravelmente maior que a de seus pares equivalentes, distâncias Mn-O ao longo de x e de y. Neste ponto convém ressaltar que a decisão de orientar os monômeros com o eixo maior O-O sobre o eixo z se fundamenta na justificativa apresentada anteriormente em que se discute ser energética-

mente favorável estender os dois átomos no eixo z do que as quatro ligações no eixo xy . Considerando-se essa orientação, espera-se então que a separação das bandas e_g favoreça energeticamente o orbital z^2 , o que pode ser comprovado examinando-se a função de onda do nível eletrônico de energia -9.86eV (figura 4.14). (o quadrado do coeficiente do orbital z^2 , para esse nível molecular, uma boa medida para o caráter do orbital molecular, é $c_{z^2}^2 = 0,92$).

Observa-se em seguida, ainda sobre os valores da tabela 4.1, que as distâncias metal-oxigênio na direção z são maiores do que as respectivas distâncias dos átomos de oxigênio no plano xy , indicando um estiramento em z no sítio 1 do manganês. Tal efeito não se observa no sítio 2, onde as distâncias metal-oxigênio em xy têm a mesma ordem das distâncias em z . Como consequência disso, observamos que o nível e_g inferior nesses dois sítios se encontram aproximadamente no mesmo valor de energia ($-10,05\text{eV}$, veja figura 4.14) enquanto o nível e_g mais alto no sítio 1 é expulso e se encontra em $-6,97\text{eV}$ contra $-9,57\text{eV}$ no sítio 2.

A separação e_g em Mn(1) resulta no descolamento das bandas e_g na estrutura cristalina do material, mostrada na fig 4.7. Note que as bandas em questão pertencem principalmente ao sítio 1.

O gap $t_{2g}-e_g$, em ambos os monômeros de Mn, é menor do que essa mesma separação nos monômeros de Fe ($\sim 1,7\text{eV}$ em ambos os sítios) e vale, respectivamente, $1,11\text{eV}$ e $1,32\text{eV}$ para Mn(1) e Mn(2), como se pode ver comparando as figuras 4.13 e 4.14.

Considerando no cristal a proximidade dos monômeros, quando vamos popular os níveis d dos sítios 1 e 2 com um total de 9 elétrons (são quatro elétrons para o Mn^{3+} e cinco para Mn^{2+}), oito deles se posicionam nos seis

níveis t_{2g} e nos dois níveis e_g de menor energia, o último elétron se coloca então no sítio 2, onde o nível e_g de maior energia, ainda possui energia da ordem de 2,5eV menor que o sítio 1. Ainda, este elétron teria dificuldade de mudar de sítio devido a essa mesma diferença de energia, explicando a característica localização de carga eletrônica +2 no sítio 2 e +3 no sítio 1 que possui um elétron a menos. Essas diferenças na distribuição dos níveis, somadas ao número de elétrons de valência, no composto de mangânes são fortes evidências de que existe neste composto uma estabilização eletrônica por efeito JT. No composto de ferro, quando vamos distribuir os 11 elétrons (são 6 elétrons para o Fe^{2+} e 5 para o Fe^{3+}), os dez níveis têm ocupação única de spins paralelos e, a semelhança em energia do nível t_{2g} mais baixo, faz com que o elétron extra de Fe^{2+} não veja muita diferença entre os sítios 1 e 2, novamente uma evidência da equivalência entre os sítios Fe(1) e Fe(2). Veja o Capítulo 5 para uma discussão mais detalhada.

4.2.4 A Distribuição de Carga

Nesta seção, apresentamos o resultado do cálculo das cargas atômicas (ver eq. 2.27) nos dois compostos. Para analisar o efeito de dimensionalidade, considera-se, para o cálculo das cargas, tanto a estrutura cristalina 3D quanto a fita 1D e os vários monômeros. Investigamos também o efeito da configuração eletrônica (de spin alto e spin nulo) sobre o cálculo da carga atômica. Os resultados são mostrados na tabela 4.2.

Pode-se observar que não há diferenças significativas no resultado obtido para o cálculo das cargas nos modelos 1D e 3D, seja para o composto de Mn, seja para o composto de Fe. A equivalência entre os dois modelos aparece

Tabela 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

| | Manganês | | | |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | spin zero | | spin alto | |
| | sítio2 | sítio1 | sítio2 | sítio1 |
| 3D | -0,07 | +2,33 | +1,00 | +1,49 |
| 1D | -0,11 | +2,27 | +0,98 | +1,46 |
| mon | +0,80 ⁽⁺²⁾ | | +0,63 ⁽⁺²⁾ | |
| mon | | +1,40 ⁽⁺³⁾ | | +1,45 ⁽⁺³⁾ |
| vbs | | | +2,03 ⁽⁺²⁾ | +3,21 ⁽⁺²⁾ |
| vbs | | | +1,87 ⁽⁺³⁾ | +2,96 ⁽⁺³⁾ |
| | Ferro | | | |
| | spin zero | | spin alto | |
| | sítio2 | sítio1 | sítio2 | sítio1 |
| 3D | +0,87 | +1,02 | +1,50 | +1,00 |
| 1D | +0,76 | +1,25 | +1,60 | +0,86 |
| mon | +0,61 ⁽⁺²⁾ | +0,62 ⁽⁺²⁾ | +0,74 ⁽⁺²⁾ | +0,77 ⁽⁺²⁾ |
| mon | +1,50 ⁽⁺³⁾ | +1,51 ⁽⁺³⁾ | +1,68 ⁽⁺³⁾ | +1,69 ⁽⁺³⁾ |
| vbs | | | +2,43 ⁽⁺²⁾ | +2,37 ⁽⁺²⁾ |
| vbs | | | +2,60 ⁽⁺³⁾ | +2,54 ⁽⁺³⁾ |

em ambas as configurações, spin zero e alto spin. Esse resultado corrobora o resultado observado para o cálculo de bandas de que Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 apresentam forte caráter uni-dimensional.

Nas colunas do lado esquerdo estão os valores obtidos para as configurações de spin-zero(S0) e no lado direito os valores obtidos para as configurações de alto-spin (SA). Para os monômeros de mangânes, tanto em configuração S0 como em SA, os cálculos existem somente considerando estados de carga +3 no sítio 1 e +2 no sítio 2. Isto justifica-se uma vez que fortes evidências experimentais, juntamente com os resultados apresentados na seção 4.2.3, apontam uma localização de cargas acentuada e em sítios preferenciais nesse composto. Para os monômeros do ferro ambos os estados de carga são considerados e as análises conduzem a importante conclusão de que o ordenamento pode se dar por repulsão eletrostática sem sítio preferencial.

Na tabela 4.2 encontram-se em azul os valores calculados pelo método vbs para cada um dos monômeros, e considerando os dois possíveis estados de carga. O método vbs avalia as cargas atômicas em função dos íons ligantes e suas distâncias, e pode ser visto em detalhes na ref. [27]. Os resultados obtidos estão de acordo com os observados, e no composto de manganês apontam, independente do estado de carga suposto, uma localização do elétron no sítio 2, ficando o sítio 1 com carga mais positiva. Para o ferro os valores apontam uma deslocalização da carga, quando então os sítios apresentam valores equivalentes, independente do estado (+2) ou (+3) suposto.

Neste trabalho os valores obtidos, embora quantitativamente diferentes do estado de oxidação observados, apresentam uma tendência correta em seu conteúdo (o mais provável é que essa discrepância tenha mesmo origem na

desconsideração da energia de interação entre os elétrons).

No composto de ferro observa-se uma baixa localização de cargas para as estruturas 3D e 1D. Os valores obtidos foram 0,87(0,76) no sítio 2, e 1,02(1,25) no sítio 1. Esses valores correspondem à configuração S0. Por outro lado, essa distribuição se inverte no estado de SA e agora o sítio 2 apresenta maior estado de carga. Essa distinção não é observada nos monômeros pois nesses a carga é obrigatoriamente localizada. O cálculo vbs para os monômeros de ferro, aponta novamente para a equivalência estrutural dos dois sítios, pois a valência calculada empiricamente é diretamente ligada às distâncias metal-oxigênio.

No composto de manganês, os monômeros apresentam a relação correta entre as cargas nos sítios. Para as estruturas 1D e 3D, as cargas apontam para uma localização, que indicam um estado de carga mais positivo para o sítio 1, nas configurações de SA e S0.

O valor calculado para as cargas no sítio Mn(2), na configuração S0 para as estruturas 1D e 3D (-0,11 e -0,07 respectivamente), apresenta uma grande discrepância entre o cálculo teórico e os valores esperados. Essa discrepância, também encontrada por Norrestam et. al. [2] foi atribuída por esses autores ao fato de que o método eHT desconsidera a interação elétron-elétron. Embora essa seja uma limitação do método, note que o uso de uma configuração de spin alto é responsável por uma considerável melhora no resultado calculado, como se pode observar nas duas colunas à direita da Tabela 4.2.

A melhor localização de carga observada nas colunas à direita (veja que a relação entre as cargas sítio2/sítio1 vale na estrutura 3D do composto de manganês 1.00/1.49 valor mais próximo de 2/3, se comparada com o

resultado $-0,07/2,33$, obtido com a configuração de spin zero), indicam ser a configuração de alto spin mais adequada para esses compostos, o que já havia sido constatado em cálculos feitos na ludwigita $Fe_3O_2BO_3$ [28]. O uso de configuração de alto spin também se mostra mais adequado na warwickita de Fe, quando a razão de cargas entre sítio2/sítio1 se aproxima de 66%.

4.2.5 Ordens de Ligação Metal-Oxigênio

Conforme mostrado no capítulo 2, o cálculo dos MOOP's (correspondente molecular dos COOP's cristalinos) é um importante indicador da ordem de ligação de um par de átomos ou orbitais, sendo esta representada pela integral da curva MOOP ² correspondente, nos estados ocupados. Nesta seção faremos uma análise da interação metal oxigênio nos compostos estudados, através das curvas MOOP como função da energia. Serão utilizados como modelo os quatro monômeros, respectivamente para os sítios Fe(1), Fe(2), Mn(1) e Mn(2). Foram escolhidos os monômeros individuais pela simplicidade nos cálculos e na análise dos resultados. Não esperamos mudanças significativas nas conclusões aqui apresentadas caso utilizássemos as estruturas 1D ou 3D. Pois, como foi visto, a estrutura de banda desses compostos reproduz, em seus aspectos mais importantes, a estrutura de níveis moleculares dos diferentes monômeros.

No cálculo da ordem de ligação, usaremos a configuração de spin-alto para os metais, quando então devem ser somadas as contribuições totais para os níveis de spin up e spin down. Esse enfoque mostrou-se mais adequado para a descrição eletrônica de ambos os compostos, como se viu no estudo

²Molecular Orbital Overlap Population

Tabela 4.3: MOOP's médios para os monômeros em simulação para diversos estados de carga

| | Fe(1) | Fe(2) | Mn(1) | Mn(2) |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| (SA)2+ | 0,176 | 0,180 | 0,201 | 0,169 |
| (SA)3+ | 0,184 | 0,189 | 0,265 | 0,201 |

da distribuição de carga. Supomos que a interação metal-ligante pode ser razoavelmente bem descrita pela soma das ordens de ligação M-O(i) ($i=1,..6$) para cada monômero. Cada termo M-O(i) é obtido somando-se contribuições do tipo descrito na equação 2.24, sobre os pares $\mu\nu$, sendo $\mu \in M$ e $\nu \in O(i)$. Na Tabela 4.3 encontram-se os valores obtidos para os quatro monômeros.

Observam-se as seguintes características. Para o composto de ferro, os valores obtidos para os sítios 1 e 2 são semelhantes, independentemente do estado de oxidação considerado, mais uma indicação da equivalência eletrônica entre estes. No composto de manganês, é perceptível o valor grande para $Mn(1)^{3+}$, se comparado com o valor obtido para $Mn(2)^{2+}$, que correspondem a configuração de cargas esperada e é mostrado em azul na tabela 4.3, indicando uma razoável estabilidade das ligações neste sítio. O sítio 2 para carga +2, possui valor equivalente aos obtidos para o composto de ferro. Na configuração $Mn(1)^{2+}$ e $Mn(2)^{3+}$, pode-se perceber acordo, esperadamente fortuito, destes MOOP's porém a soma total ($0,201 + 0,201 = 0,402$) ainda é menor que para o par anterior ($0,265 + 0,169 = 0,434$), e conseqüentemente menos estabilizante.

Na figura 4.15 pode-se observar para os quatro monômeros, as curvas de

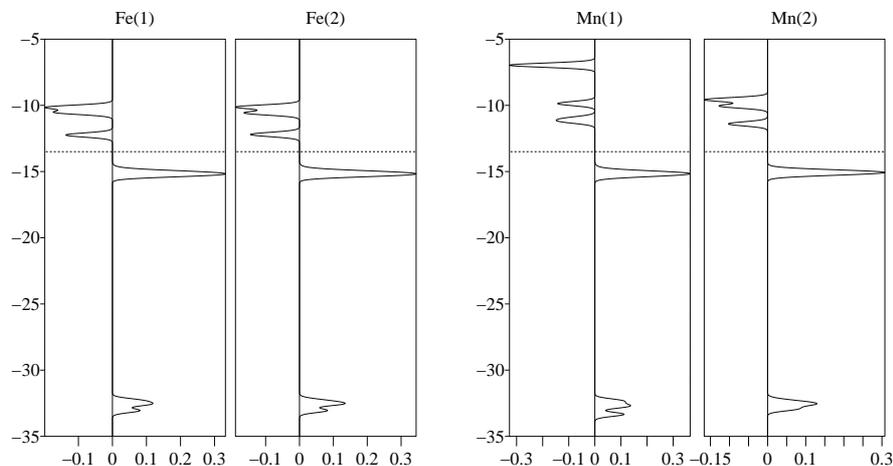


Figura 4.15: Curvas de MOOP's para os quatro monômeros - a linha tracejada indica a mudança de comportamento, ligante/anti-ligante em torno de -14eV ; acima, encontram-se os níveis t_{2g} e e_g de caráter anti-ligante.

MOOP. As curvas que estão orientadas para direita, a partir da linha central de cada gráfico, para cada monômero, indicam contribuições positivas. Em cada gráfico a linha tracejada indica a energia em que ocorre mudança de comportamento ligante/anti-ligante. Os picos existentes na parte de baixo da linha tracejada, correspondem a bandas pertencente aos orbitais s e p dos átomos de oxigênio, e, resalta-se o caráter ligante desta faixa de energia, até que se alcance as bandas t_{2g} .