

6

Conclusão

Neste trabalho, fez-se um estudo das propriedades eletrônicas das warwickitas homometálicas Fe_2OBO_3 e Mn_2OBO_3 , usando-se o método de Hückel estendido. A análise teórica foi baseada em cálculos da estrutura eletrônica do cristal (3D), de uma sub-unidade 1D (fita) e em monômeros isolados (grupos MO_6).

Os resultados mostram que, embora estes compostos possuam estrutura cristalina semelhante, e sejam os metais Fe e Mn vizinhos na tabela periódica, observam-se diferenças significativas em sua estrutura eletrônica. No caso do composto de Mn, verificou-se que o estreitamento de duas ligações Mn-O (ao longo do eixo z) no octaedro central da fita (sítio 1) é responsável pelo alto valor da lacuna interna do grupo e_g , tanto para os sistemas estendidos (1D e 3D) quanto para os monômeros isolados, associada ao sítio 1. No monômero Mn(1), a lacuna é cerca de 2eV maior do que a lacuna observada em Mn(2). Por outro lado, valores calculados para a carga metálica estabelecem preferência de Mn^{3+} pelo sítio 1. Essa diferenciação geométrico-eletrônica, jun-

tamente com a previsão teórica para a distribuição de carga pode ser vista como uma forte evidência de efeito Jahn-Teller na warwickita Mn_2OBO_3 , confirmando-se assim previsões experimentais para este composto.

Para Fe_2OBO_3 , os cálculos feitos neste trabalho mostraram uma forte semelhança na estrutura eletrônica dos sítios 1 e 2 e ausência de lacuna Jahn-Teller no grupo t_{2g} . Em particular, os níveis t_{2g} inferiores dos dois monômeros, disponíveis para ocupação pelo elétron extra de Fe^{2+} , estão separados de apenas 0,02eV, indicando equivalência eletrônica entre os sítios. Por outro lado, a separação HOMO-LUMO de spin minoritário em ambos os monômeros é muito pequena (0,06eV). Esse resultado não aponta para a ocorrência de efeito Jahn-Teller na warwickita de Fe. Mostrou-se que, nos monômeros isolados, as cargas metálicas são muito semelhantes, independentemente da escolha no estado de oxidação, mais uma indicação da equivalência entre os dois sítios cristalinos em Fe_2OBO_3 , de acordo com evidências experimentais para esse composto.

Com relação à distribuição de carga nas unidades estendidas (3D e 1D), mostrou-se que, devido a características puramente geométricas, há uma preferência de Fe^{2+} pelo sítio 1, contrariamente ao que observamos em Mn_2OBO_3 . Essa preferência no entanto é pouco robusta. Se levarmos em conta, mesmo de modo aproximado, interações eletrostáticas entre os elétrons extra de Fe^{2+} , o balanço energético se torna favorável na localização de carga proposta por Attfield et al. já que o ganho eletrostático de 0,50eV supera em uma ordem de grandeza a perda por efeito de distorção (0,02eV) ao transferirmos o elétron extra do sítio 1 para o sítio 2.

A configuração de alto-spin mostrou-se a mais adequada para descrever

a estrutura eletrônica de ambos os compostos, com melhoria significativa no cálculo da carga metálica em Mn_2OBO_3 e na descrição da localização de carga em Fe_2OBO_3 . O estudo das populações de recobrimento molecular metal-oxigênio confirmam, por um lado, a natureza semelhante dos sítios 1 e 2 de Fe_2OBO_3 e, por outro, a clara distinção entre esses sítios no caso de Mn_2OBO_3 . Nesse último, o alto valor obtido para a população de recobrimento metal-oxigênio, comparativamente a Fe_2OBO_3 , corrobora a estabilidade estrutural de Mn_2OBO_3 uma vez que essa grandeza pode ser interpretada como a ordem da ligação metal-oxigênio em cada monômero. Os resultados deste trabalho sugerem então que a ligação metal-oxigênio é mais tênue em Fe_2OBO_3 se comparada à mesma ligação em Mn_2OBO_3 . Isto está de acordo com o fato de que em Mn_2OBO_3 , ao contrário de Fe_2OBO_3 , não foi encontrada transição de fase estrutural.