

## Referências Bibliográficas

- [1] J.C.Fernandes, R.B.Guimarães, M.A.Continentino, H.A.Borges, J.V.Valarelli, A.Lacerda *Physical Review B* **50**(22), 16754-16757(1994-II)
- [2] R.Norrestam, M.Kriticos, A.Sjödín *J. of Solid State Chemistry* **114** 311-316 (1995)
- [3] Takéuchi, Y. ; Watanabé, T. ; Ito, T. *Acta Crys.* **3**, 98 (1950)
- [4] E.F.Bertaut, L.Bochiro, et P.Blum *C.R.Acad.Sci.*, **230**, 764(1950)
- [5] E.F.Bertaut *Acta Crystallogr.* **3** , 473(1950)
- [6] J.J.Capponi, J.Chenavas, J.C.Joubert *Journal of Solid State Chemistry* **7** , 49-54(1973)
- [7] R.Norrestam *Acta Chem. Scand.* **21**, 2871(1967)
- [8] A.P.Douvalis, V.Papaefthymiou, A.Moukarika, T.Bakas *Hyperfine Interactions* **126** 319-327 (2000)
- [9] J.P.Attfield, A.M.T.Bell, L.M.Rodriguez-Martinez, J.M.Greeneche, R.J.Cernik, J.F.Clarke, D.A.Perkins *Nature* **396** 655 (1998)

- [10] A.P.Douvalis, V.Papaefthymiou, A.Moukarika, T.Bakas, G.Kallias *J.Phys.Condens.Matter* **12** 177-188 (2000)
- [11] J.P.Attfield, A.M.T.Bell, L.M.Rodriguez-Martinez, J.M.Greneche, R.Retoux, M.Lebanc, R.J.Cernik, J.F.Clarke, D.A.Perkins *Journal of Materials Chemistry* **9** 205-209(1999)
- [12] M.A.Continentino, A.M.Pedreira, R.B.Guimarães, M.Mir, J.C.Fernandes, R.S.Freitas, L.Ghivelder *P.Review B* **64** 014406 (2001)
- [13] R.J.Goff, A.J.Williams, J.P.Attfield *Physical Review B* **70** 014426 (2004)
- [14] J.P.Attfield, J.F.Clarke, D.A.Perkins *Physica B* **180&181** 581-584 (1992)
- [15] E.J.W.Verwey *Nature* **144** 327-328 (1939)
- [16] John A. Pople *Approximate Molecular Orbital Theory - McGraw-Hill Book Company*(1970)
- [17] Hall, G. G. *Proc. Roy. Soc (London)* **A205** 541 (1951)
- [18] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **23** : 69 (1951)
- [19] Hückel, H. *Z. Physik* , 70,204 (1931)
- [20] Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* 39, 1937 (1963)
- [21] M.H.Wangaboo, R.Hoffmann *Journal of the American Chemical Society* **100:19** 6093-6098 (1978)

- [22] Kittel, Charles *Introduction to Solid State Physics* ISBN 0-471-11181-3  
*John Wiley & Sons. Inc. (1996)*
- [23] Lowe, John P. *Quantum Chemistry - Academic Press()*
- [24] Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.* **23** 1833,1841,2338,2343 (1995)
- [25] M.Matos, R.Hoffmann, A.Latgé, E.V.Andá *Chemistry of Materials* **8**  
*Nº(9) 2324-2330*
- [26] R.B.Guimarães, J.C.Fernandes, M.A.Continentino, H.A.Borges,  
C.S.Moura, J.B.M. da Cunha, C.A. dos Santos *Physical Review B* **56**,  
*292-299(1997-I)*
- [27] N.E.Brese, M.O'Keeffe *Acta Cryst.* **B47** 192-197 (1991)
- [28] M.Matos *Journal of Solid State Chemistry* **177** 4605-4615 (2004)
- [29] Santiago Alvarez *Tables of Parameters for Extended Huckel Calculations*  
*- Universitat de Barcelona-March 1993*

# 7

## Apêndices

### 7.1 Apêndice A - Coordenadas Cristalográficas

De acordo com os resultados de Norrestam [2] para o manganês e de Attfield [14] para o ferro, as coordenadas cristalográficas para os elementos são:

Tabela 7.1:  $Mn_2OBO_3$

Atom	x	y	z
Mn(1)	0.55733(3)	0.38364(3)	-0.2147(1)
Mn(2)	0.17010(3)	0.40280(3)	-0.2205(1)
O(1)	0.1127(1)	-0.0092(1)	-0.2850(5)
O(2)	-0.0122(1)	0.2511(2)	-0.1344(5)
O(3)	0.7287(1)	0.2612(2)	-0.1739(5)
O(4)	0.8719(2)	0.4655(2)	-0.2771(5)
B	0.8617(2)	0.3272(2)	-0.1923(6)

Tabela 7.2:  $Fe_2OBO_3$ 

Atom	x	y	z
Fe(1)	0.752(1)	0.0667(3)	0.1169(3)
Fe(2)	0.248(1)	0.1970(3)	0.3989(3)
O(1)	0.238(2)	0.1182(6)	-0.0124(4)
O(2)	0.234(2)	0.0093(4)	0.2677(5)
O(3)	0.761(2)	0.2498(4)	0.2440(4)
O(4)	0.740(2)	0.3673(6)	0.0186(4)
B	0.741(2)	0.3763(6)	0.1646(4)

Com auxílio do software de cristalografia PCW-Powder Cell, pôde-se obter as coordenadas para os átomos na célula unitária. Uma vez que as coordenadas de Attfield conduziam a uma célula unitária monoclinica com o eixo menor o eixo  $\vec{a}$ , procurou-se gerar as coordenadas com o grupo  $P2_1/n$  ao invés de  $P2_1/c$ , de modo que para os dois metais a célula unitária tivesse o mesmo eixo menor, o eixo  $\vec{c}$ <sup>1</sup>.

Veja no final do apêndice uma tabela com as coordenadas cartesianas relevantes.

---

<sup>1</sup>Isto é trivial, e não deve conduzir a confusões !

## 7.2 Apêndice B - Monômeros Transladados / Tabelas de Distâncias

Aqui estão as coordenadas para os monômeros isolados, transladados e orientados de modo que a maior distância O-O se encontre mais próxima do eixo z.

Tabela 7.3: O monômero de ferro transladado e orientado - ( $\text{Å}$ )

	sítio 1			sítio 2		
	x	y	z	x	y	z
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O1	-2.0466	-0.0241	0.3354	0.1328	1.9067	-0.1676
O2	-0.1852	1.9664	-0.2123	-0.1882	-0.2081	-2.0289
O3	0.0	0.0	2.2243	1.9691	-0.2121	0.2922
O4	0.3742	-2.0255	0.3034	0.0	0.0	2.2269
O5	0.0835	-0.0198	-2.0107	-2.1573	0.0040	-0.0942
O6	2.1302	0.0044	-0.1217	-0.4494	-2.0604	0.3600

Neste ponto, quando relocamos octaedros, é conveniente mostrar que as distâncias relativas entre os átomos não foram modificadas. Para isto mostram-se nas tabelas 7.5 7.6 7.7 e 7.8, as distâncias metal-oxigênio para os dois compostos e ambos os sítios. Estas distâncias foram referenciadas, na seção 4.2.4, quando se fez a discussão sobre as cargas nos sítios metálicos.

Tabela 7.4: O monômero de manganês transladado e orientado - ( $\text{\AA}$ )

	sítio 1			sítio 2		
	x	y	z	x	y	z
Mn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O1	-0.1384	-1.8724	-0.1078	0.1282	-2.1786	-0.0949
O2	0.0893	-0.0764	-2.2654	2.0665	-0.0066	0.2827
O3	-1.8731	-0.1144	0.3171	-0.1517	-0.0472	-2.0838
O4	0.0	0.0	2.3751	-2.2182	-0.0407	0.0541
O5	1.9625	0.0380	-0.2075	0.0	0.0	2.4205
O6	0.1559	1.9495	0.2869	-0.4221	2.0668	0.7737

Tabela 7.5: As distâncias metal-oxigênio para o Fe - sítio 1. ( $\text{\AA}$ )

	Fe	O2	O3	O4	O5	O6
O2	2,0741					
O3	1.9864	2,7798				
O4	2,2243	2,7852	3,1366			
O5	2,0820	3,1411	4,0637	2,8165		
O6	2,0125	3,1688	2,6928	4,2358	3,0761	
O7	2,1336	4,2018	3,0362	3,1688	2,7175	2,7852

Tabela 7.6: As distâncias metal-oxigênio para o Fe - sítio 2. (Å)

	Fe	O2	O3	O4	O5	O6
O2	1,9186					
O3	2,0482	2,8354				
O4	2,0019	2,8412	3,1688			
O5	2,2269	3,0638	4,2650	2,7686		
O6	2,1593	2,9783	2,7687	4,1500	3,1688	
O7	2,1393	4,0441	3,0341	3,0447	2,8165	2,7175

Tabela 7.7: As distâncias metal-oxigênio para o Mn - sítio 1. (Å)

	Mn	O2	O3	O4	O5	O6
O2	1,8806					
O3	2,2685	2,8166				
O4	1,9032	2,5061	3,2438			
O5	2,3751	3,1128	4,6420	2,7851		
O6	1,9738	2,8414	2,7851	3,8743	3,2438	
O7	1,9766	3,8535	3,2593	2,8944	2,8610	2,6762



Tabela 7.8: As distâncias metal-oxigênio para o Mn - sítio 2. (Å)

	Mn	O2	O3	O4	O5	O6
O2	2,1844					
O3	2,0858	2,9355				
O4	2,0898	2,9286	3,2438			
O5	2,2192	3,1778	4,2909	2,9734		
O6	2,4205	3,3301	2,9733	4,5071	3,2438	
O7	2,2468	4,3681	3,2761	3,5647	2,8610	2,6762

Tabela 7.9: As Coordenadas Cartesianas para  $Fe_2OBO_3$  (em Å)

1	Fe	-3.5469	-4.0659	0.7985
2	Fe	-1.0783	0.6259	-0.7985
3	Fe	3.5469	4.0659	-0.7985
4	Fe	1.0783	-0.6259	0.7985
5	Fe	-0.9322	-2.8432	-0.7985
6	Fe	-3.6930	1.8486	0.79857
7	Fe	0.9322	2.8432	0.79858
8	Fe	3.6930	-1.8486	-0.7985
9	B	-3.1055	-1.1607	0.7637
10	B	-1.5196	3.5310	-0.7637
11	B	3.1055	1.1607	-0.7637
12	B	1.5196	-3.5310	0.7637
13	O	4.5136	-3.5826	-0.8302
14	O	0.1115	1.1091	0.8302
15	O	-4.5136	3.5826	0.8302
16	O	-0.1115	-1.1091	-0.8302
17	O	-2.1457	-4.6045	-0.8429
18	O	-2.4795	0.0873	0.8429
19	O	2.1457	4.6045	0.8429
20	O	2.4795	-0.0873	-0.8429
21	O	-2.3713	-2.3477	0.8271
22	O	-2.2539	2.3440	-0.8271
23	O	2.3713	2.3477	-0.8271
24	O	2.2539	-2.3440	0.8271
25	O	-4.4560	-1.2452	0.7605
26	O	-0.1691	3.4466	-0.7605
27	O	4.4560	1.2452	-0.7605
28	O	0.1691	-3.4466	0.7605

Tabela 7.10: As Coordenadas Cartesianas para  $Mn_2OBO_3$  (em Å)

1	Mn	0.5199	-1.1097	0.9254
2	Mn	4.1020	3.6570	0.6964
3	Mn	-0.5199	1.1097	-0.92544
4	Mn	-4.1020	-3.6570	-0.6964
5	Mn	-3.0756	-0.9266	0.9066
6	Mn	-1.5891	3.8400	0.7152
7	Mn	3.0756	0.9266	-0.9066
8	Mn	1.5891	-3.8400	-0.7152
9	B	3.3458	-1.6473	0.9980
10	B	1.2761	3.1193	0.6237
11	B	-3.3458	1.6473	-0.9980
12	B	-1.2761	-3.1193	-0.6237
13	O	-3.6059	4.6789	0.6974
14	O	-1.0588	-0.0877	0.9244
15	O	3.6059	-4.6789	-0.6974
16	O	1.0588	0.0877	-0.9244
17	O	4.5143	-2.3728	1.1858
18	O	0.1076	2.3938	0.4359
19	O	-4.5143	2.3728	-1.1858
20	O	-0.1076	-2.3938	-0.4359
21	O	2.1099	-2.2765	1.0577
22	O	2.5120	2.4901	0.5640
23	O	-2.1099	2.2765	-1.0577
24	O	-2.5120	-2.4901	-0.5640
25	O	3.4441	-0.3289	0.7230
26	O	1.1778	4.4378	0.8988
27	O	-3.4441	0.3289	-0.7230
28	O	-1.1778	-4.4378	-0.8988