

5

Discussão

Os resultados apresentados na seções 4.2.3 e 4.2.4, obtidos pelo método eHT, mostraram, como se viu, forte semelhança na estrutura eletrônica dos monômeros Fe(1) e Fe(2), com as energias dos orbitais moleculares (fig 4.13) e valores calculados para a carga metálica (tabela 4.2), independentemente do estado de oxidação escolhido, muito próximos entre si. Esses dados, quando tomados em comparação com os resultados obtidos para os monômeros Mn(1) e Mn(2), que evidenciam clara distinção entre os sítios 1 e 2 (figura 4.14 e tabela 4.2), demonstram equivalência eletrônica entre Fe(1) e Fe(2), consistente com a semelhança nos tamanhos dos octaedros correspondentes e com a carga obtida através do procedimento empírico vbs.

No entanto notou-se que, nos cálculos estendidos utilizando-se a fita 1D e o cristal 3D, aparece clara preferência dos elétrons extra de Fe^{2+} para o sítio Fe(1) (quando se considera a configuração SA), com carga total 1,0, menor portanto que 1,5 no sítio 2 (tab. 4.2). Essa diferença é auspiciosa uma vez que os dados de espectroscopia Mössbauer mostram a existência de

carga 2+ e 3+ na warwickita de ferro. A escolha do sítio 1 para abrigar o íon de menor carga, no entanto, deve ser comentada.

No método eHT, basta uma pequena diferença na energia do primeiro nível t_{2g} dos monômeros 1 e 2 para que o elétron tenha preferência de sítio. No caso da warwickita Fe_2OBO_3 , este seria o sítio 1 onde a energia do elétron extra é 0,02eV mais baixa do que no sítio 2. Esta distribuição não invalida no entanto o arranjo de Attfield [9]. Se o elétron extra passa de um sítio central para um sítio lateral, a perda de energia é de 0,02eV, como se viu acima. No entanto, sendo $d(Fe(1)-Fe(1))=2,96\text{Å}$ e $d(Fe(1)-Fe(2))=3,30\text{Å}$, a energia eletrostática de repulsão V entre dois elétrons extra vizinhos, que vale ke^2/d , é dada por $14,4/d(\text{Å})\text{eV}$ onde d é a distância entre os átomos metálicos. Sendo assim, quando mudamos o arranjo para o proposto por Attfield obtemos um "ganho" de energia da ordem de 0,50eV, 25 vezes maior que a diferença entre os níveis eletrônicos, mostrando ser esse arranjo favorecido em relação àquele previsto na tabela 4.2.