



## TRANSIÇÕES DE SPIN EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS

### II — Interpretação das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin<sup>(2)</sup>

*Discutem-se os modelos usados para a interpretação das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin, exemplificando-se para o caso de complexos de ferro(II). Prova-se que as três interpretações até agora apresentadas são afinal diferentes versões de um mesmo modelo, baseado na teoria de van Vleck, em que se admite que a diferença de energias entre os termos de spin alto e spin baixo varia empiricamente com a temperatura. Sugere-se que a diversidade de comportamentos encontrados experimentalmente resulta do efeito de mistura de termos de spin alto, baixo e intermédio, por acoplamento spin-orbital, sob a acção de distorções; e que o paramagnetismo residual elevado observado nas formas de spin baixo de complexos de ferro(II) resulta de os respectivos estados fundamentais serem, de facto, estados de spin misturado (para os quais  $S$  não é um bom número quântico).*

## 1 — INTRODUÇÃO

No primeiro artigo desta série (2) discutiu-se o conceito de energia média de emparelhamento e a sua relação com o fenómeno de transições de spin em complexos hexacoordenados. Quando a intensidade do campo do ligando tem um valor próximo da energia média de emparelhamento ocorre equilíbrio de spins e as propriedades magnéticas do complexo variam acentuadamente com a temperatura. Em princípio, esta variação resulta de equilíbrio térmico entre dois estados do complexo, um de spin alto e outro de spin baixo, e pode ser calculada teoricamente. Neste artigo, analisam-se os processos de cálculo que se têm usado para obter valores teóricos das propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin, em função da temperatura; comparam-se esses processos, discutem-se as respectivas limitações e sugerem-se razões que podem ser causa da má concordância encontrada, em geral, entre valores teóricos e valores experimentais das propriedades magnéticas. O assunto é analisado em pormenor para o caso da configuração  $d^6$ , já que é para esta configuração que o fenómeno ocorre a intensidades de campo do ligando mais baixas (2) e, na prática, mais frequentemente (1, 3, 4).

## 2 — EXPRESSÃO GERAL PARA O CÁLCULO DA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA QUANDO OCORRE EQUILÍBRIO DE SPINS

Admitam-se as duas hipóteses seguintes:

- a) as estruturas dos níveis de energia electrónica das formas de spin alto e de spin baixo de um complexo em que ocorre isomerismo de spins são respectivamente idênticas às dos complexos de spin alto e de spin baixo do mesmo catião;
- b) ocorre um equilíbrio térmico simples entre os dois conjuntos de níveis.

Neste caso, pode obter-se facilmente, pelo chamado método de VAN VLECK (5), a expressão que exprime

<sup>(1)</sup> Ausente, como bolseiro, do Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

<sup>(2)</sup> Adaptado, em parte, da tese de doutoramento do autor na Universidade de Londres (1). Parte I: ref. (2).

a susceptibilidade magnética de um complexo em que ocorre isomerismo de spins, em função da temperatura. A referida susceptibilidade magnética é obtida por cálculo da média pesada das susceptibilidades magnéticas de complexos de spin alto e de spin baixo, dada pela expressão

$$\chi = (\chi_{SB} + F\Sigma'\chi_{SA})/(1 + F\Sigma') \quad (1)$$

Nesta expressão,  $\chi_{SB}$  e  $\chi_{SA}$  são, respectivamente, as susceptibilidades magnéticas das formas de spin baixo e de spin alto (expressas em função da temperatura), sendo o centro de gravidade de cada um dos dois conjuntos de níveis de energia considerado como o respectivo zero de energia; e  $(F\Sigma')$  é um factor ponderal. Neste factor,

$$F = \exp(-\Delta E/kT) \quad (2)$$

é um *factor de Boltzmann*, no qual  $\Delta E$  é a separação de energia dos centros de gravidade dos conjuntos de níveis de energia da forma de spin alto e da forma de spin baixo ( $\Delta E$  é positivo, por convenção, se o centro de gravidade do conjunto de níveis de energia da forma de spin alto estiver acima do da forma de spin baixo).  $\Sigma'$  é um *factor de degenerescência*, por meio do qual se toma em linha de conta as degenerescências e, se ocorrerem, os desdobramentos de energia dos conjuntos de níveis de energia das duas formas. Se não ocorrer degenerescência orbital é

$$\Sigma' = (2S_{SA} + 1)/(2S_{SB} + 1) \quad (3)$$

em que  $S$  é o número quântico de spin total e os índices têm o mesmo significado que acima. Neste caso, o factor  $\Sigma'$  inclui só os efeitos da degenerescência. A expressão 1 é, neste caso, a expressão dada por FIGGIS (6) e EARNSHAW (7), válida só para este caso particular. Na prática, esta situação é rara e foi encontrada só no caso de complexos octaédricos tetragonalmente distorcidos de níquel(II) (3, 8, 9), ou pentacoordenados de níquel(II) e cobalto(II) (10-16). Em geral, há degenerescência orbital e, como consequência do acoplamento spin-orbital (e de distorções), os níveis de energia

não são todos degenerados. O factor  $\Sigma'$  é, neste caso, mais complicado, já que é um factor ponderado em que os números de degenerescência são pesados por factores de Boltzmann (veja-se a expressão 6 abaixo).

Note-se que a expressão 1 tem aplicação mais geral do que nas transições de spin: é também válida nos casos em que ocorre mudança de spin devido à alteração da geometria de um complexo em solução com a temperatura, por exemplo, em complexos de níquel(II) em que ocorre a conversão «geometria octaédrica ou tetraédrica  $\rightleftharpoons$  geometria quadrada plana» (3, 8).

As expressões das susceptibilidades magnéticas das formas de spin alto e de spin baixo, que são usadas na expressão 1, são também calculadas pelo método de VAN VLECK (5), a partir dos conjuntos de níveis de energia dos complexos, obtidos pela teoria do campo do ligando (17-19). Por este processo, podem deduzir-se facilmente expressões das susceptibilidades magnéticas, em função da temperatura, de complexos octaédricos *não distorcidos*, bastando para isso ignorar todos os termos excepto o termo fundamental de  $t_{2g}^m e_g^{n-m}$  (catião  $d^n$ ); a acção do acoplamento spin-orbital nesse termo fundamental, se aquele desfizer a degenerescência, é importante e deve ser incluído no cálculo (17, 18). Em complexos com termos fundamentais A e E não há contribuição orbital para o momento magnético, sendo de esperar que este último seja constante e próximo do valor dado pela chamada «*fórmula só de spin*». Em complexos com termos fundamentais T o momento magnético é superior, em geral, ao valor dado pela fórmula só de spin, e, de um modo geral, os valores calculados pelo processo indicado reproduzem razoavelmente as variações de momento magnético com a temperatura encontradas experimentalmente. Para se incluir os efeitos da covalência admite-se que a constante de acoplamento spin-orbital no complexo tem um valor variável, inferior ao do catião livre, isto é, admite-se que essa constante é um parâmetro experimental determinável por ajustamento das expressões teóricas às curvas experimentais.

Em muitos casos, porém, uma concordância perfeita entre resultados experimentais e valores calculados só é obtida se se usarem teorias mais elaboradas em que se toma em linha de conta, por exemplo, a presença de termos excitados

(18, p. 279), a deslocalização das orbitais  $t_{2g}$  (18, p. 284; 6, 19) ou a ocorrência de distorções do octaedro (6, 20-23). Cada um destes refinamentos exige a introdução de, pelo menos, mais uma variável no modelo: respectivamente, a diferença de energias entre o estado fundamental e os excitados, o parâmetro  $k$  de redução do momento de quantidade de movimento orbital (em  $\mu_z = kL_z + 2S_z$ ,  $k \leq 1$ ) e os parâmetros que caracterizam as distorções. Estes dois últimos refinamentos têm sido usados muito frequentemente em magnetoquímica; quer o uso do parâmetro  $k$  (19), quer a inclusão de distorções (20), foram revistos recentemente. Em geral, consideram-se as distorções principalmente em casos para os quais é razoável supor que apenas tem importância uma distorção *axial*, o que requer só mais um parâmetro. Quando se incluem no modelo ambos os refinamentos, quer o parâmetro de redução  $k$  quer o parâmetro de distorção, bem como a constante efectiva de acoplamento spin-orbital, são considerados parâmetros variáveis, sendo os seus valores obtidos por ajustamento das expressões teóricas aos dados experimentais (20-23). Porém, em muitos casos, os valores experimentais de momento magnético (em função da temperatura) podem ser reproduzidos, dentro dos limites do erro experimental, por mais de uma curva calculada, isto é, os valores dos parâmetros não são determinados univocamente (20, 22, 24). Uma das causas desta ambiguidade é a falta de sensibilidade do momento magnético médio relativamente à ocorrência de distorções e de covalência (20, 24-26). Embora seja de esperar que tais ambiguidades possam ser resolvidas (25-27) por medições de outras propriedades físicas, nem sempre tal acontece (27).

As correcções dos valores das susceptibilidades magnéticas obtidas por meio destes refinamentos, quando se atribuem aos parâmetros valores razoáveis, são da ordem de grandeza das centenas de  $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (c.g.s.) (28) enquanto que as variações esperadas quando ocorre emparelhamento de spins são da ordem de grandeza dos milhares de  $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Como, além disso, o comportamento magnético de complexos com intensidade do campo do ligando próximo da energia média de emparelhamento é muito sensível a pequenas variações da rede cristalina (1, p. 34 e seguintes), parece ser razoável desprezar, em

princípio, quaisquer refinamentos e usar para  $\chi_{SA}$  e  $\chi_{SB}$  na expressão 1 expressões tão simples quanto possível. Se se considerar o efeito do acoplamento spin-orbital sobre os níveis de energia dos termos de simetria T, a expressão 1 conterá apenas dois parâmetros: a separação de energia  $\Delta E$ , e a constante efectiva de acoplamento spin-orbital,  $\lambda$ ; não é possível, porém, determiná-los ambos univocamente a partir de valores experimentais de momentos magnéticos (29), porque a constante efectiva de acoplamento spin-orbital varia entre limites tão apertados que a sua variação mal se faz sentir no valor do momento magnético. Por isso se lhe atribui, em geral, valores razoáveis mas arbitrários (29-32). Para o caso da transição  $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ , observável em complexos de ferro(II), a influência da variação da constante efectiva de acoplamento spin-orbital no valor do momento magnético é inferior à precisão mínima da respectiva medição experimental, como pode ser visto na fig. 1 da ref. (32). Isto justifica que, em tudo o que se segue a respeito das transições  $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$  para complexos de ferro(II) se tome um valor constante para a constante efectiva de acoplamento spin-orbital,  $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$  (32).

Antes de se usar a expressão 1 no cálculo das propriedades magnéticas de complexos em que ocorre equilíbrio de spins, deve-se analisar a sua validade que dependerá da validade das duas hipóteses formuladas acima, que lhe serviram de base. De facto, tem-se verificado (3, 4, 1), em quase todos os casos de equilíbrio de spins estudados até agora, que o decrescimento do momento magnético com a temperatura é muito mais abrupto que o previsto pela expressão 1. Este desacordo poderia ser devido a falharem as referidas hipóteses, pelo que convém discutir possíveis causas da sua não verificação.

A primeira hipótese formulada pode-se deixar de verificar por várias razões. Não se verificará, por exemplo, se ocorrer mistura apreciável entre os níveis de energia dos termos de spin alto e de spin baixo, ou entre um qualquer destes (ou ambos) e termos de energia superior.

Para o caso de complexos de configuração  $d^6$  (transições  $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ ) de geometria rigorosamente octaédrica, a mistura dos termos de spin alto e de spin baixo por acção da perturbação devida ao acoplamento spin-orbital é proibida (33),

mas isto não sucede quando ocorrem distorções (34) e as respectivas consequências serão discutidas adiante (no número 6). No caso de complexos de configuração  $d^7$  (transições  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ), porém, a referida mistura é permitida, mas os estudos feitos (31, 35, 36) não permitem determinar com rigor qual é o erro cometido quando se ignora a mistura de níveis de energia, que provavelmente é pequeno. No caso de complexos de configuração  $d^5$  (transições  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ ), a mistura de níveis dos termos de spin alto e de spin baixo é também permitida (45) e foi incluída num estudo recente (37). Como, porém, este inclui simultaneamente outros refinamentos é impossível apreciar a extensão em que a inclusão da mistura afecta os resultados do primeiro estudo por MARTIN (29, 30).

Os níveis de energia dos termos de spin baixo e de spin alto envolvidos na transição de spin podem, também, ser alterados devido a mistura com termos de energia superior por acção do acoplamento spin-orbital. Os diagramas de TANABE e SUGANO (38, 39) para as configurações  $d^4$  a  $d^6$  mostram que as energias dos termos não fundamentais têm mínimos na vizinhança do ponto de cruzamento, pelo que a extensão da referida mistura será maior em complexos para os quais  $\Delta \simeq \Pi$  do que para complexos normais de spin alto e de spin baixo. Esses mínimos são particularmente acentuados para o caso das configurações  $d^5$  e  $d^6$ . No primeiro destes casos, foi considerada (29, 30) a possibilidade de mistura do termo de spin baixo  ${}^2T_{2g}$  com termos superiores: inclui-se no modelo um parâmetro variável  $g$ , cujo valor seria próximo de 2, para atender aos efeitos dessa mistura. Mas os momentos magnéticos calculados são praticamente independentes do valor de  $g$  (veja-se a fig. 5 da ref. 29), quando este varia no intervalo de valores razoáveis, 1,8 a 2,2 (29, 30), pelo que o uso prático do parâmetro que inclui também os efeitos do desdobramento dos níveis de energia de  ${}^2T_{2g}$  por acção das distorções (30) não parece ter significado. Posteriormente, verificou-se (42) que os efeitos da mistura do termo  ${}^4T_{1g}$ , que tem uma energia cerca de  $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  acima da do termo fundamental, alteram o momento magnético só muito ligeiramente (cerca de 0,1 M.B.) e somente para valores da intensidade do campo do ligando chegados ao ponto de cruzamento. No caso de complexos com configuração  $d^6$ , há também um

termo de spin intermédio,  ${}^3T_{1g}$ , não muito distante do fundamental, cuja energia tem um mínimo quando  $\Delta \simeq \Pi$ , de cerca de  $5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  acima do fundamental (34). A presença do referido termo  ${}^3T_{1g}$  foi considerada recentemente (40): quando  $\Delta \simeq \Pi$ , faz-se sentir nos valores dos momentos magnéticos, mas o seu efeito não é acentuado, e continua a ser impossível reproduzir as curvas experimentais, como se pode ver na fig. 5 da ref. (40). Quando ocorrem distorções, porém, a importância desse termo  ${}^3T_{1g}$  pode ser maior, como prova a existência de complexos hexacoordenados de ferro(II) com spin intermédio (34, 41).

A interacção de configurações têm também influência nos níveis de energia dos termos fundamentais de spin alto e de spin baixo, mas quer para o caso das transições  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  (configuração  $d^5$ ) (37) quer para o caso da transição  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  (configuração  $d^6$ ) (40) verificou-se que o seu efeito na variação de momento magnético com a temperatura não era crítico.

Nos estudos teóricos de HARRIS e colaboradores para os casos das transições  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ , na configuração  $d^7$  (31), e  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ , na configuração  $d^6$  (32), incluiu-se um outro parâmetro,  $\gamma$ , para tomar em linha de conta o facto de que, quanto  $\Delta \simeq \Pi$ , o termo fundamental de spin alto é descrito mais rigorosamente por uma combinação dos resultados obtidos pela aproximação do campo fraco e pela aproximação do campo forte (além disso, o parâmetro inclui também efeitos de covalência). No entanto, os momentos magnéticos são tão insensíveis à variação deste parâmetro como à da constante de acoplamento spin-orbital (31) pelo que se acabou por fixar também o seu valor *a priori*.

Concluindo, parece que, embora a primeira hipótese aceite para a obtenção da expressão 1 possa não ser rigorosamente verdadeira, a sua não verificação não permite explicar de forma simples (veja-se o número 6) os afastamentos encontrados entre o momento magnético em função da temperatura calculado teoricamente e o obtido experimentalmente. Este desacordo deve ser devido, portanto, à inexistência de um equilíbrio térmico simples entre estados de spins diferentes, isto é, à não verificação da hipótese (b) acima. Este assunto será discutido em detalhe nas três secções seguintes.

### 3 — A TRANSIÇÃO ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ EM COMPLEXOS DE FERRO(II) (CONFIGURAÇÃO $d^6$ )

No caso de complexos hexacoordenados de ferro(II) rigorosamente octaédricos a transição ocorre entre estados com números quânticos de spin total  $S = 2$  (termo  ${}^5T_{2g}$ ) e  $S = 0$  (termo  ${}^1A_{1g}$ ). De facto, demonstrou-se (42) que, se não ocorrerem distorções, o termo fundamental nunca é um termo de spin intermédio ( $S = 1$ ).

Os níveis de energia do termo  ${}^5T_{2g}$  são desdobrados por acção do acoplamento spin-orbital (17, 18, 6). Os efeitos do desdobramento dos níveis por acção do acoplamento spin-orbital e do campo magnético externo podem ser calculados usando o isomorfismo do termo  ${}^5T_{2g}$  com o termo hipotético  ${}^5P$  (18, 43, ref. 18, p. 238); o resultado é apresentado na fig. 1 (o zero de energia é o centro

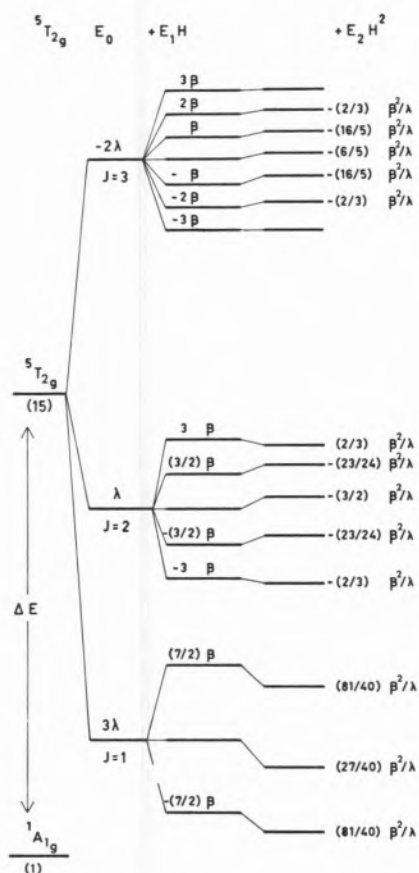


Fig. 1

Níveis de energia dos termos fundamentais da configuração  $d^6$  ( $\lambda$ , constante de acoplamento spin-orbital;  $\beta$ , magnetão de Bohr).

de gravidade dos níveis). Note-se que, quer na fig. 2 da ref. (44) quer na fig. 2 da ref. (45) há erros nas energias de segunda ordem: na primeira são dadas as somas das energias dos níveis degenerados de cada multipletto; na segunda, valores médios destas energias. Além disso, a ordem dos níveis de energia dada em ambos os casos é a oposta da real.

A variação da susceptibilidade magnética com a temperatura pode ser calculada a partir dos níveis de energia encontrados (5), obtendo-se o resultado

$$\chi_{SA} = (N\beta^2/kT)(\Sigma/x\Sigma') \quad (4)$$

em que

$$\begin{aligned} \Sigma &= [(49/2)x - 27/2] \exp(-3x) + \\ &+ [(45/2)x + 25/6] \exp(-x) + \\ &+ [28x + 28/3] \exp(2x) \end{aligned} \quad (5)$$

e

$$\Sigma' = 3 \exp(-3x) + 5 \exp(-x) + 7 \exp(2x) \quad (6)$$

Como habitualmente

$$x = (\lambda/kT) \quad (7)$$

em que  $\lambda < 0$ , já que para a configuração  $d^6$  a subcamada  $d$  está mais que semipreenchida. A expressão 4 é equivalente à expressão 10.19 do livro por GRIFFITH (18) e a uma expressão semelhante dada por FIGGIS (ref. 6, p. 339).  $\Sigma'$  é o factor mencionado atrás, no qual os números de níveis de energia degenerados são pesados por factores de Boltzmann; as respectivas energias são as energias de acoplamento spin-orbital (referidas ao centro de gravidade).

O estado de spin baixo é um singlete, os electrões  $d$  estão todos emparelhados e, portanto, não há contribuição de primeira ordem para a susceptibilidade magnética. Há somente uma contribuição de segunda ordem, da qual resulta paramagnetismo independente da temperatura:

$$\chi_{SB} = N\alpha \quad (8)$$

Substituindo na expressão 1 os valores de  $\chi_{SA}$  e  $\chi_{SB}$  dados pelas expressões 4 e 8 obtêm-se

$$\chi = (N\beta^2/kT)[F\Sigma/x(1 + F\Sigma') + N\alpha/(1 + F\Sigma')] \quad (9)$$

Esta expressão é semelhante à expressão 4 da ref. (44), excepto que nesta última, assim como na expressão 1 da ref. (46), o paramagnetismo independente da temperatura devido à forma de spin baixo, deveria ter sido dividido por  $1 + F\Sigma'$ .

A expressão 9 pode ser obtida directamente (44) por aplicação da teoria de VAN VLECK ao conjunto dos quinze níveis de energia de  $^5T_{2g}$  e do nível  $^1A_{1g}$ , que se supõe ter energia menor  $\Delta E \text{ cm}^{-1}$  que o centro de gravidade dos níveis de  $^5T_{2g}$  (veja-se a fig. 1). No entanto, a dedução anterior evidencia a influência da degenerescência relativa das duas formas na variação da susceptibilidade magnética com a temperatura, como se discutirá abaixo.

Nas figs. 2 e 3 apresentam-se curvas de variação com a temperatura do momento magnético e da susceptibilidade magnética, respectivamente, calculadas por meio da expressão 9. Supõe-se que

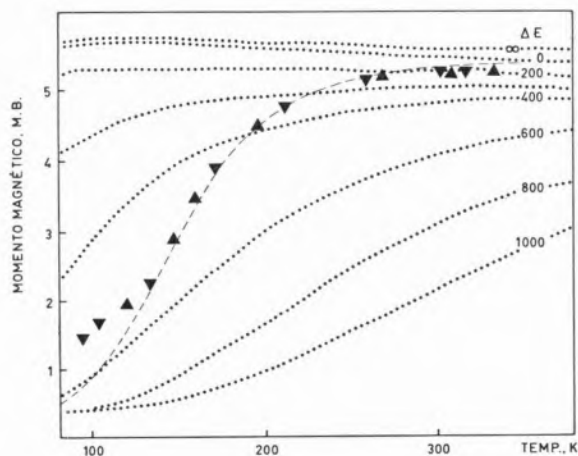


Fig. 2

Momentos magnéticos em função da temperatura, calculados usando os níveis de energia indicados na fig. 1, supondo  $\Delta E$  constante (curvas a pontilhado, valores de  $\Delta E$  dados em  $\text{cm}^{-1}$ ). Os pontos marcados são os valores experimentais para  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$ , preparado de acetona ( $\nabla$  arrefecimento,  $\blacktriangle$  aquecimento). A curva a tracejado representa o momento magnético calculado supondo que  $\Delta E$  varia linearmente com a temperatura segundo  $\Delta E = 845 - 2,28T$ .

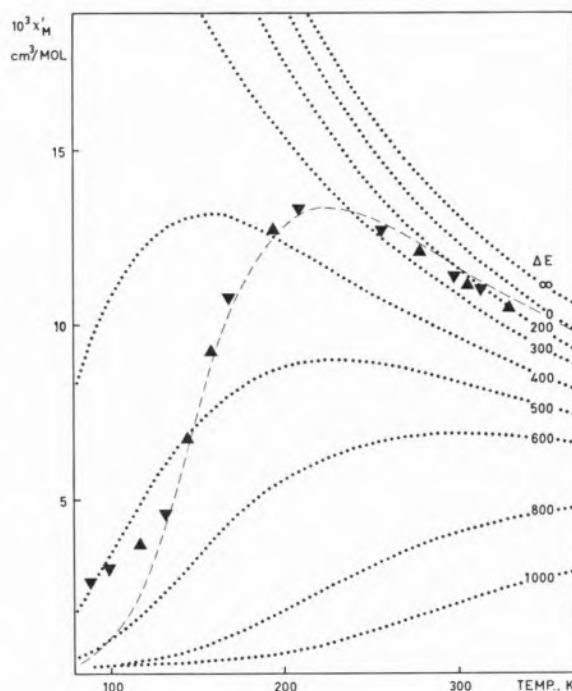


Fig. 3

Susceptibilidades magnéticas em função da temperatura correspondentes aos momentos magnéticos da figura anterior (ver a anotação na respectiva legenda).

$N\alpha = 0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  e usaram-se valores constantes de  $\Delta E$  no intervalo de 0 a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Têm-se encontrado (45, 47) valores experimentais da susceptibilidade magnética de complexos de ferro(II) de spin baixo com esfera de coordenação ( $\text{FeN}_6$ ) num intervalo de valores relativamente largo, com limite superior de cerca de  $0,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (cerca de 1,1 M.B. à temperatura ambiente), sendo o valor  $0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  um valor típico médio. Um cálculo recente da susceptibilidade magnética neste mesmo caso originou um valor da mesma ordem de grandeza (47). As curvas mais superiores em ambas as figs. 2 e 3 representam as propriedades magnéticas do termo  $^5T_{2g}$  puro ( $\Delta E = -\infty$ ).

As figuras mostram que, se  $\Delta E$  é constante, só ocorre uma variação nítida de momento magnético quando a temperatura decresce, se for  $\Delta E \gtrsim 300 \text{ cm}^{-1}$ , isto é, só se a energia do termo  $^1A_{1g}$  for suficientemente menor que a do centro de gravidade do termo  $^5T_{2g}$ . A situação é diferente da do caso de complexos de cátions de configuração  $d^5$ , por exemplo de ferro(III), para os quais qualquer

um dos estados pode ter a menor energia e só ocorrem desvios dos comportamentos típicos de spin alto e de spin baixo quando  $\Delta E \lesssim 300 \text{ cm}^{-1}$  (29). A diferença de comportamento é devida às razões dos números de níveis degenerados dos dois termos em competição serem diferentes nos dois casos; para o caso do ferro(II) essa razão ( $^5T_2 \rightarrow ^1A_{1g}$ ) é 15:1 = 15, enquanto que para o caso do ferro(III) ( $^6A_{1g} \rightarrow ^2T_{2g}$ ) é 6:6 = 1.

No caso de complexos de ferro(II), se  $\Delta E$  for negativo, ou positivo mas pequeno (inferior a cerca de  $300 \text{ cm}^{-1}$ ), o momento magnético não depende muito do valor de  $\Delta E$ . Além disso, o momento magnético varia só muito ligeiramente com a temperatura e é elevado (maior do que 5 M.B.) mesmo a baixas temperaturas. Este mesmo comportamento é também de esperar, e verifica-se experimentalmente, em complexos em que ocorrem pequenas distorções da simetria octaédrica (21-24, 48). Como consequência, a não ser que  $\Delta E$  seja elevado, é impossível distinguir entre a ocorrência de isomerismo de spins e a ocorrência de distorções, em complexos octaédricos de spin alto, só por meio de medições de propriedades magnéticas na zona de temperaturas acessíveis experimentalmente com azoto líquido.

Por outro lado, os gráficos de  $1/\chi$  em função da temperatura (fig. 4), mostram que, se  $\Delta E \lesssim 300 \text{ cm}^{-1}$ , a variação da susceptibilidade com a temperatura segue muito aproximadamente a lei Curie-Weiss, ( $1/\chi = (T + \theta)/\text{constante}$ ) num intervalo de temperaturas bastante amplo. Quer a amplitude deste intervalo quer o valor da constante de Weiss dependem do valor de  $\Delta E$ ; assim, por exemplo, se  $\Delta E = 200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\theta = 0 \text{ K}$  no intervalo 80–350 K; se  $\Delta E = 320 \text{ cm}^{-1}$  o gráfico  $1/\chi = f(T)$  é praticamente linear só no intervalo 200–350 K, sendo  $\theta = +44 \text{ K}$ . A este respeito é interessante notar que na série de compostos de fórmula  $[\text{Fe}(\text{paph})_2\text{X}_2]$ , em que  $\text{paph} = 2\text{-(2-piridilamino)-4-(2-piridil)-tiazola}$ , os momentos magnéticos de alguns dos compostos decrescem com a diminuição de temperatura, sugerindo a ocorrência de transições de spin, enquanto que os de outros seguem a lei de Curie-Weiss (49); para estes últimos os valores da constante de Weiss,  $\theta$ , estão dispersos no intervalo 5–38 K, que está contido no intervalo anterior. Além disso, os gráficos experimentais de  $1/\chi$ , em função de  $T$  para estes compostos podem ser

sobrepostos aos calculados para valores de  $\Delta E$  no intervalo  $0\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 4), ocorrendo apenas ligeiras diferenças nos declives das rectas.

Os resultados do cálculo mostram que o decréscimo de momento magnético com o abaixamento de temperatura esperado para valores de  $\Delta E$  mesmo superiores a  $300 \text{ cm}^{-1}$  é bastante suave. Entre 100 e 200 K, o máximo desse decréscimo ocorre para valores de  $\Delta E$  no intervalo  $500\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  e é só de 2.0 M.B./100 K; além disso, quando o momento magnético é superior a 5,0 M.B. a 300 K é também superior a 2,7 M.B. a 80 K; e, por outro lado, quando é inferior a 1,0 M.B. a esta última temperatura, é inferior a 4,0 M.B. a 300 K. Os estudos experimentais mostram que, em geral, o decréscimo de momento magnético com a temperatura é mais brusco do que o calculado supondo valores de  $\Delta E$  constantes (3, 4, 1). Os valores experimentais obtidos (1, 50, 51) na medição das propriedades magnéticas de  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  (preparado de acetona),  $\text{pyb} = 2\text{-(2-piridil)benzimidazola}$ , incluídos nas figs. 2 a 4, são típicos. As figs. 2 e 3 mostram que as curvas experimentais

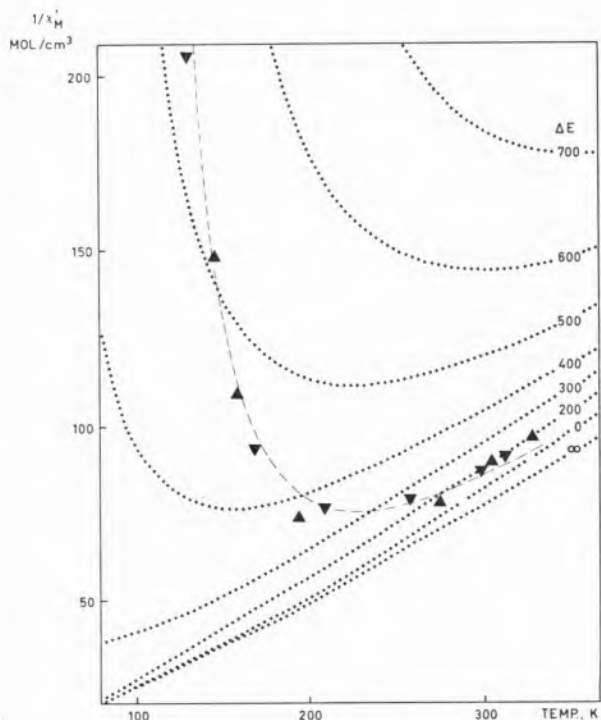


Fig. 4

Inversos da susceptibilidade magnética em função da temperatura, correspondentes aos momentos magnéticos da fig. 2 (ver a notação na respectiva legenda).

intersectam as calculadas para valores crescentes de  $\Delta E$  a temperaturas cada vez mais baixas (até um certo limite), o que sugere que  $\Delta E$  aumenta quando a temperatura decresce.

Se se aceitar que  $\Delta E$  varia com a temperatura, há dois processos para se entrar em linha de conta com esta variação: ou supor que a lei de variação de  $\Delta E$  com a temperatura é dada por uma expressão simples, linear, quadrática, etc., (33, 35), e calcular os parâmetros nesta expressão para os quais se obtém a melhor concordância entre valores teóricos e valores experimentais (33); ou obter a lei de variação gráficamente por sobreposição da curva experimental a um conjunto de curvas da susceptibilidade magnética em função da temperatura, calculadas pela expressão 9 com valores constantes de  $\Delta E$ , dando os pontos de intersecção a lei de variação de  $\Delta E$  com a temperatura.

Se se admitir que  $\Delta E$  varia linearmente com a temperatura

$$\Delta E = a + b \cdot T \quad (10)$$

e se calcular o momento magnético usando a expressão 9, obtêm-se curvas como as apresentadas na fig. 5. Esta figura mostra que, se se escolherem convenientemente os valores de  $a$  e  $b$ , se podem reproduzir os decréscimos bruscos de momento magnético com o abaixamento de temperatura encontrados experimentalmente. O declive do segmento mais inclinado das curvas depende principalmente de  $b$ ; a variação de  $a$  tem como efeito mais importante uma translação da curva ao longo do eixo das temperaturas. A grandeza do decréscimo de momento magnético depende de ambos os parâmetros; a ocorrência de uma diminuição brusca de momento, a partir de valores normais à temperatura ambiente (superiores a 5,0 M.B.), na zona de temperaturas acessível experimentalmente com azoto líquido, exige valores de  $a$  superiores a  $600 \text{ cm}^{-1}$ . A figura mostra também que se podem obter curvas quase coincidentes com conjuntos de valores de parâmetros muito diferentes (comparem-se, por exemplo, as curvas referentes a  $\Delta E = 800 - 2,0 T$  e  $\Delta E = 1000 - 3,0 T$ ). Há, portanto, casos em que é impossível determinar univocamente os valores dos parâmetros, em particular se o intervalo de temperaturas em

que ocorre o decréscimo brusco de momento magnético é apertado. Se  $\Delta E$  é pequeno (ou negativo) os valores de momento magnético continuam a ser superiores a 5,0 M.B. e são, também, relativamente insensíveis às variações dos parâmetros  $a$  e  $b$ .

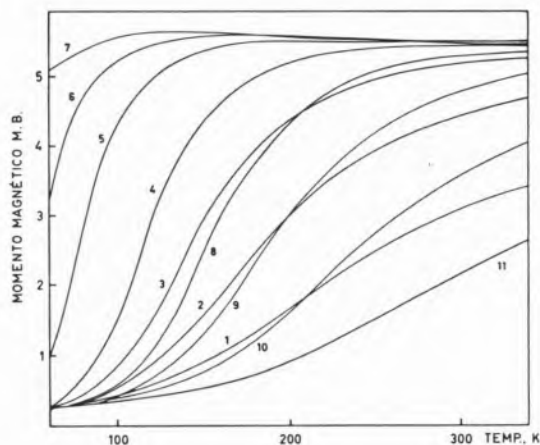


Fig. 5

Momentos magnéticos em função da temperatura, calculados usando os níveis de energia da fig. 1, e supondo que  $\Delta E$  varia linearmente com a temperatura,  $\Delta E = A + B \cdot T$ . valores dos parâmetros:

Curva	A, $\text{cm}^{-1}$	B, $\text{cm}^{-1}/\text{K}$
1	800	0
2	800	-1
3	800	-2
4	800	-3
5	600	-3
6	500	-3
7	400	-3
8	1 000	-3
9	1 000	-2
10	1 000	-1
11	1 000	0

Note-se, ainda, que, para valores de  $\Delta E$  pequenos e variando lentamente com a temperatura, os gráficos  $1/\chi$  em função da temperatura são ainda aproximadamente lineares, mas o respectivo declive depende do modo da referida variação. Este facto pode explicar a dispersão de declives encontrada experimentalmente (49) em certos complexos de  $[\text{Fe}(\text{paph})_2]\text{X}_2$ , como foi referido atrás, e, também, os valores grandes para as constantes de Weiss encontrados noutros complexos do mesmo ligando (52).

No caso das propriedades magnéticas de  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  (preparado de acetona) obtém-se um

ajustamento razoável dos valores calculados e dos valores experimentais no intervalo 130-220 K, no qual a susceptibilidade magnética decresce abruptamente ao arrefecer, se se aceitar que  $\Delta E$  varia linearmente com a temperatura, sendo  $a = 845 \text{ cm}^{-1}$  e  $b = -2,28 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  (fig. 2 e 3). Abaixo de 130 K o momento magnético experimental é superior ao calculado; a forma da curva experimental sugere um magnetismo residual de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}^{-1}$ . Tem-se observado frequentemente um tal magnetismo residual em complexos em que ocorrem transições de spin (33, 44, 46, 49, 52) mas não parece razoável interpretá-lo pelo tratamento anterior: se este fosse válido,  $\Delta E$ , que tinha crescido com o arrefecimento (até cerca de  $550 \text{ cm}^{-1}$  neste caso), passaria a decrescer com a continuação deste. Acima de 220 K a concordância entre valores calculados e valores experimentais não é perfeita, sendo impossível melhorá-la e manter simultaneamente boa concordância na zona de variação brusca de propriedades magnéticas. Aliás, um estudo mais detalhado da variação de  $\Delta E$  com a temperatura, acima de 200 K, pelo segundo processo referido atrás, mostra que  $\Delta E$  não varia linearmente com a temperatura. Pode obter-se uma concordância mais perfeita entre valores calculados e valores experimentais em todo o intervalo 130-300 K se se usar uma expressão quadrática

$$\Delta E = a + bT + cT^2 \quad (11)$$

e se se fizer  $a = 845 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b = -2,28 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  e  $c = 2,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}/\text{K}^2$ .

Recentemente, JESSON e colaboradores verificaram (33) que a susceptibilidade magnética do composto bis [hidro - tris (3,5 - dimetil - (1 - pirazolil) borato] ferro(II),  $[\text{Fe}(\text{HBpz}_3)_2]$ , também *decresce* abruptamente desde  $12,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$  a 255 K até  $0,25 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$  a 125 K e que a admissão da variação linear de  $\Delta E$  ( $a = 1270 \text{ cm}^{-1}$  e  $b = -5,25 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ ) com a temperatura permitia reproduzir razoavelmente os resultados experimentais. Os cálculos dos referidos autores foram feitos tomando em consideração a distorção do complexo (de simetria  $D_3$ ): pelo estudo de um complexo normal de spin alto de ferro(II) com um ligando muito semelhante ao anterior, veri-

ficou-se a presença de uma distorção trigonal apreciável ( $\delta = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ), que dava origem a um termo fundamental que era um singlete; por outro lado o estudo do complexo de cobalto(II) com o mesmo ligando revelou que a componente rômica da distorção era desprezável (53). Os cálculos da susceptibilidade incluíram os níveis do termo  $^5E_g$  e a sua mistura com os de  $^5T_{2g}$ , via acoplamento spin-orbital, permitido na simetria  $D_{3d}$ , pois quando se passa de  $O_h$  a  $D_{3d}$ ,  $^5E_g(O_h) \rightarrow ^5E_g(D_{3d})$  e  $^5T_{2g}(O_h) \rightarrow ^5E(D_{3d}) + ^5A_{1g}(D_{3d})$  (27). A determinação dos parâmetros  $a$  e  $b$  para este último complexo, pelo processo mais simples usado anteriormente, conduz aos valores  $a = 1,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  e  $b = -4,9 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , que diferem apreciavelmente dos encontrados para  $[\text{Fe}(\text{pyb})_2](\text{ClO}_4)_2$  (preparado de acetona) embora os declives das duas curvas nas zonas de diminuição brusca de susceptibilidade magnética com o decréscimo de temperatura tenham aproximadamente o mesmo valor. A diferença resulta de os intervalos de temperatura em que ocorrem as transições serem diferentes para os dois compostos: a susceptibilidade magnética de  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  (de acetona) tem o valor  $7,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$  a 155 K e a de  $[\text{Fe}(\text{HBpz}_3)_2]$  tem o mesmo valor a 200 K. Os parâmetros encontrados para este último complexo são, porém, da mesma ordem de grandeza dos originalmente encontrados por JESSON e colaboradores (33) por meio do seu modelo mais complexo. Este facto sugere que é razoável ignorar as distorções, a não ser que estas sejam bastante pronunciadas e mensuráveis por determinação de outras propriedades físicas; caso contrário, introduzem-se mais parâmetros variáveis no modelo, os quais não são determináveis univocamente a partir das curvas de variação da susceptibilidade magnética com a temperatura. Num estudo muito recente de KÖNIG e colaboradores (54) sobre o cálculo das propriedades magnéticas na transição  $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ , inclui-se o efeito de distorções axiais. Além disso, aceita-se que  $\Delta E$  pode variar livremente com a temperatura, e procura-se determinar a forma desta variação; como, porém, o número de parâmetros no modelo é elevado, obtém-se mais do que uma curva compatível com os dados experimentais em cada caso. Em consequência, o interesse de um tal modelo tão completo parece ser limitado.

4 — A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO «FORMA DE SPIN BAIXO  $\rightleftharpoons$  FORMA DE SPIN ALTO» E A RESPECTIVA VARIAÇÃO COM A TEMPERATURA

As propriedades magnéticas de complexos para os quais ocorre emparelhamento de spins ao arrefecer têm sido também interpretadas por um outro processo, diferente do anterior, que se baseia na constante de equilíbrio da transição de spins: «forma de spin baixo  $\rightleftharpoons$  forma de spin alto». Em constante tem a forma seguinte:

$$K = (x_{SA}/x_{SB}) \quad (12)$$

em que  $x_{SA}$  e  $x_{SB}$  são as fracções molares de cada uma das formas. A constante de equilíbrio a cada temperatura pode ser calculada, a partir dos valores experimentais da susceptibilidade magnética, pela expressão

$$K = (\chi - \chi_{SB})/(\chi_{SA} - \chi) \quad (13)$$

Obtida a lei de variação de  $\ln K$  com a temperatura, ou, melhor, o seu inverso,  $1/T$ , pode-se calcular trivialmente os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (3).

O cálculo da constante de equilíbrio exige que se conheça, a cada temperatura, as susceptibilidades magnéticas das formas de spin alto e de spin baixo. Como ocorre transição de spins é impossível, porém, determinar experimentalmente as leis de variação da susceptibilidade magnética das formas de spin puro com a temperatura. Usam-se, em geral (49, 55), nos respectivos lugares, os valores experimentais de susceptibilidades magnéticas de complexos semelhantes àquele em que ocorre transição de spins, mas que tenham comportamento normal, isto é, que sigam a lei de Curie-Weiss com valores pequenos da constante de Weiss. Mas, como já se mencionou atrás, para o caso das transições  $^5T_{2g} \rightarrow ^1A_{1g}$ , a lei de Curie-Weiss pode ser seguida mesmo quando o nível  $^1A_{1g}$  está próximo dos de  $^5T_{2g}$ , pelo que os valores experimentais de susceptibilidades magnéticas, quando isto se verificar, não são os da forma pura de spin alto. Comete-se, por isso, um erro; embora este seja provavelmente pequeno,

a respectiva influência no resultado pode ser crítica, conforme se mostrará adiante. Além disso, é também muito difícil determinar exactamente o valor do paramagnetismo independente da temperatura de complexos de ferro(II) de spin baixo, por ele ser pequeno e por ser praticamente impossível obter compostos completamente isentos de impurezas paramagnéticas, em particular ferro(III) (32).

Os gráficos de  $\ln K$  em função de  $1/T$  obtidos pelo processo descrito não são, em geral, lineares. O gráfico referente à transição observada em  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  (de acetona), apresentado na fig. 6, é típico: há, em geral, um intervalo relativamente estreito de temperaturas onde a variação de  $\ln K$  com  $1/T$  é linear; esse intervalo, contém, em geral, o intervalo de temperatura em que ocorre variação brusca de momento magnético. Admite-se que a curvatura do gráfico significa que  $\Delta H$  e  $\Delta S$  variam com a temperatura (49, 55); os valores  $\Delta H \simeq 4 \text{ Kcal/mol}$  ( $1,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\Delta S \simeq 10 \text{ u.e.}$ , obtidos a partir dos segmentos lineares dos gráficos, são típicos para complexos de ferro(II) (49, 56). Como  $\Delta E = \Delta H - \Delta(PV) \simeq 1,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  é muito superior aos valores para os quais ocorre variação brusca de momento magnético no modelo anteriormente usado e como  $\Delta S \simeq 10 \text{ u.e.}$  é também muito superior a 3,2 u.e. (a variação de entropia esperada quando ocorre emparelhamento de electrões entre um quinteto e um singleto), conclui-se (49, 55) que as alterações nos parâmetros estruturais desempenham um papel muito importante na termodinâmica deste processo.

Vale a pena estudar o aspecto termodinâmico do equilíbrio de spins mais teoricamente do que tem sido feito, já que o cálculo dos valores dos parâmetros termodinâmicos que são de esperar se se verificar a equação (1) é imediato. De facto, da expressão 1

$$\chi_{SA} - \chi = (\chi_{SA} - \chi_{SB})/(1 + F\Sigma') \quad (14)$$

e

$$\chi - \chi_{SB} = (\chi_{SA} - \chi_{SB}) F\Sigma'/(1 + F\Sigma') \quad (15)$$

e a constante de equilíbrio será dada por

$$K = (\chi - \chi_{SB})/(\chi_{SA} - \chi) = F\Sigma' \quad (16)$$

em que  $F$  e  $\Sigma'$  são definidos pelas expressões 2 e 6, respectivamente.

Será, portanto,

$$K = \Sigma' \exp(-\Delta E/kT) \quad (17)$$

donde

$$\ln K = (\Delta E/k)(1/T) + \ln \Sigma' \quad (18)$$

ou, para *uma mole* de composto

$$\ln K = -(\Delta E/R)(1/T) + \ln \Sigma' \quad (19)$$

Esta expressão é semelhante à expressão termodinâmica

$$\ln K = -(\Delta H/R)(1/T) + (\Delta S/R) \quad (20)$$

em que  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são as variações de entalpia e entropia, respectivamente, à temperatura  $T$ .

A entropia, por mole, de um sistema cuja função de partição é  $Z$ , é dada por

$$S = R \ln Z + (E/T) \quad (21)$$

Para o estado do complexo de spin alto ( $^5T_{2g}$ ), a função de partição é (zero de energia: a do nível  $^1A_{1g}$ , ver a fig. 1)

$$Z = F\Sigma' = \Sigma' \exp(-\Delta E/RT) \quad (22)$$

e, como  $E = \Delta E$ , a entropia será

$$S_{SA} = -(\Delta E/T) + R \ln \Sigma' + (\Delta F/T) = R \ln \Sigma' \quad (23)$$

Para o estado de spin baixo  $Z = 1$ ,  $E = 0$  e  $S_{SB} = 0$ . A variação de entropia, por mole, será, portanto,

$$\Delta S = S_{SA} - S_{SB} = R \ln \Sigma' \quad (24)$$

donde

$$(\Delta S/R) = \ln \Sigma' \quad (25)$$

Chega-se, portanto, à conclusão de que as segundas parcelas dos segundos membros das expressões 19 e 20 são idênticas. A variação de entropia na reacção de emparelhamento de spins depende da temperatura mas não da diferença de energia  $\Delta E$ . Por outro lado, de  $H = E + PV$ , a pressão constante e se a variação de volume com a reacção for desprezável, é  $\Delta H \simeq \Delta E$ . Conclui-se, portanto, que as expressões 19 e 20 são idênticas e que os parâmetros termodinâmicos e a constante de equilíbrio se podem exprimir em função dos mesmos parâmetros que a susceptibilidade magnética no modelo estudado previamente.

Na fig. 6 apresentam-se curvas (a tracejado) de  $\ln K$  em função de  $1/T$  calculadas para valores constantes de  $\Delta E$  entre 0 e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , com  $\lambda = -80 \text{ cm}^{-1}$  e  $N\alpha = 0,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$ . A curva superior representa simplesmente  $(\Delta S/R) = \ln \Sigma'$ , que depende da temperatura mas não da diferença de energia  $\Delta E$ . A figura mostra que, excepto para valores pequenos de  $\Delta E$ , as curvas são quase lineares no intervalo de temperaturas, acessível experimentalmente com azoto líquido. Contudo, nem o declive dos segmentos rectilíneos destas curvas é  $\Delta E/R$ , nem a respectiva ordenada na origem é  $\Delta S/R$  (que depende da temperatura). Se se admitir que  $\Delta E$  varia linearmente com a temperatura (equação 10) é de esperar que, pelo menos para valores não muito pequenos de  $\Delta E$  e para intervalos de temperatura não muito largos, as curvas  $\ln K$  em função de  $1/T$  sejam ainda aproximadamente lineares.

De facto, como se viu, se  $\Delta E$  não for demasiado pequeno,

$$\ln K = -(\Delta E/R)(1/T) + \ln \Sigma' = c(1/T) + d \quad (26)$$

com  $c$  e  $d$  constantes; atendendo a (10) vem

$$\ln K = [- (a/R)(1/T) + \ln \Sigma'] - (b/R) \quad (27)$$

e se  $a$  estiver no intervalo de valores de  $\Delta E$  para o qual as curvas são praticamente lineares num

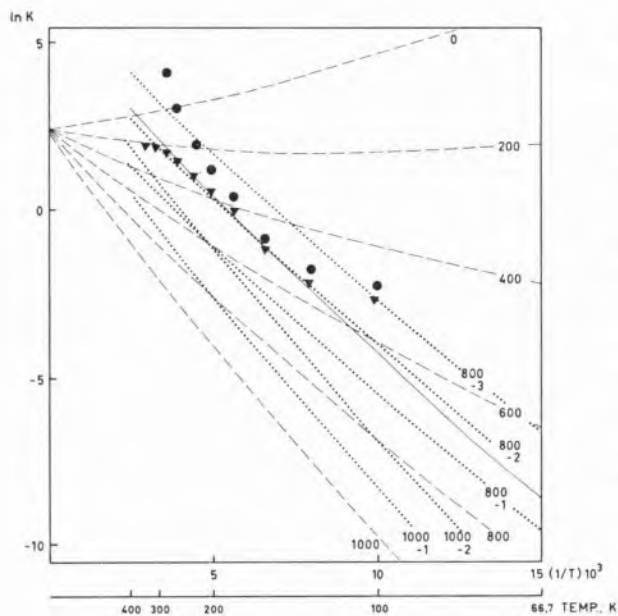


Fig. 6

Logaritmo neperiano da constante do equilíbrio «forma de spin baixo  $\rightleftharpoons$  forma de spin alto» em função do inverso da temperatura, supondo valores constantes de  $\Delta E$  (curvas a tracejado) e  $\Delta E$  variando linearmente com a temperatura  $\Delta E = A + B.T$ . (curvas a ponteadas). Os pontos marcados são os valores experimentais para  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$ , preparado de acetona, supondo  $\chi_{SA} = 3,867/(T + 8)$  (▼) ou  $\chi_{SA} = 3,680/(T + 27)$  (●), como se explica no texto. A curva a cheio representa os valores de  $\ln K$  calculado supondo que  $\Delta E = 845 - 2,28T$ , caso também incluído nas figs. 2 a 4.

certo intervalo de temperaturas, quer a expressão entre parêntesis rectos quer a expressão total são lineares. Na fig. 6 apresentam-se (a ponteadas) curvas de  $\ln K$  em função de  $1/T$ , para alguns conjuntos de valores de  $a$  e  $b$  na expressão (10); tais curvas são, de facto, rectilíneas.

A linha a cheio na fig. 6 é a curva de  $\ln K$  em função de  $1/T$ , admitindo que  $\Delta E = a + bT$ , com  $a = 845 \text{ cm}^{-1}$  e  $b = -2,28 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , os valores que conduziram a um acordo razoável de valores calculados com valores experimentais (referentes a  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  preparado de acetona) no modelo estudado previamente. A concordância desta curva calculada com a curva de valores experimentais de  $\ln K$  em função de  $1/T$  depende muito dos valores aceites como exprimindo a variação da susceptibilidade magnética da forma de spin alto do complexo com a temperatura. Se se admitir que esta tem o comportamento de

$[\text{Fe}(\text{pyb})_2(\text{NCS})_2]$ , que tem spin alto e cuja susceptibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss,  $\chi'_M = 3,867/(T + 8) \text{ cm}^3/\text{mol}$  (1), o acordo entre a curva calculada e a experimental (representada por triângulos na fig. 6) é perfeito no intervalo 130-220 K, no qual a curva experimental é praticamente linear. Este intervalo é justamente aquele em que também foi obtido bom acordo no modelo anterior. Se se admitir alternativamente que a susceptibilidade magnética da forma de spin alto do complexo  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  segue, a temperaturas mais baixas, a lei de Curie-Weiss que é seguida no intervalo 280-330 K,  $\chi'_M = 3,680/(T + 27)$  (1, 51), o acordo entre a curva experimental (representada por círculos na fig. 6) e a curva teórica é mau; note-se que, contudo, a curva experimental é ainda aproximadamente linear no mesmo intervalo 130-220 K.

Estes resultados não são inesperados. No segundo caso a falta de concordância resulta de, no complexo  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$ , o nível  $^1A_{1g}$ , muito próximo dos de  $^5T_{2g}$ , estar populado mesmo acima de 280 K, quando se verifica a lei de Curie-Weiss, o que é confirmado pelo espectro MÖSSBAUER do composto (1, 51); em consequência, os valores que se admitiram para a susceptibilidade magnética da forma de spin alto não diziam respeito a um complexo puro de spin alto. Pelo contrário, no primeiro caso obteve-se melhor concordância porque  $[\text{Fe}(\text{pyb})_2(\text{NCS})_2]$  é um complexo puro de spin alto, o que é confirmado por espectroscopia MÖSSBAUER (1), e embora possa ser mais distorcido que  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3]^{2+}$  em  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$ , a susceptibilidade magnética não varia muito com as distorções na zona de temperaturas usadas experimentalmente.

A ordem de grandeza dos parâmetros (declive e ordenada na origem) dos segmentos lineares das curvas experimentais é a mesma da encontrada em outros complexos de ferro(II) com comportamento análogo (49, 55); mas os valores exactos dos mesmos parâmetro dependem apreciavelmente da lei de variação da susceptibilidade magnética com a temperatura aceite para a forma de spin alto. Como se discutiu atrás esses parâmetros não têm qualquer significado termodinâmico, ao contrário do que lhes foi atribuído (49, 55).

Note-se, finalmente, que os desvios de linearidade das curvas experimentais de  $\ln K$  em função de

1/T acima de 220 K e abaixo de 130 K resultam da falta de acordo, nos mesmos intervalos, entre as curvas experimental e calculada da susceptibilidade magnética do composto, como foi visto na secção anterior.

Concluindo, parece que este tratamento quantitativo das transições de spin é apenas uma alternativa do anterior; é equivalente a ele, mas usa valores *experimentais*, escolhidos um pouco arbitrariamente, da susceptibilidade magnética da forma de spin alto em função da temperatura, em vez de valores *calculados*; e conduz a resultados expressos em parâmetros diferentes, cuja exactidão não é muito grande, devida à arbitrariedade da referida escolha. Além disso, como não se pode atribuir qualquer significado termodinâmico aos referidos parâmetros, ao contrário do que se tem afirmado (49, 55), a utilidade deste tratamento parece ser muito menor que a do anterior.

##### 5 — A DIFERENÇA ENTRE AS FUNÇÕES DE PARTIÇÃO VIBRACIONAIS DAS FORMAS DE SPIN ALTO E DE SPIN BAIXO

As descidas bruscas de momentos magnéticos observadas experimentalmente ao arrefecer, em compostos em que ocorre isomerismo de spins, podem ser reproduzidas nas curvas calculadas teoricamente se se incluírem no modelo as funções de partição vibracionais (29), em vez de se admitir que  $\Delta E$  varia com a temperatura. O emparelhamento de spins é acompanhado por um encurtamento da ligação catião-ligando (ref. 1, pág. 27 e seguintes) e, portanto, é de esperar que seja também acompanhado por aumentos das frequências de vibrações «stretching» catião-ligandos. Em consequência, as funções de partição vibracionais das formas de spin alto e de spin baixo,  $Q_{SA}$  e  $Q_{SB}$ , serão diferentes, e os pesos das respectivas contribuições para o equilíbrio térmico, que é mais complexo do que se supôs previamente, serão também diferentes. Como essas funções são muito complicadas, a sua inclusão em cálculos exige simplificações drásticas (29). Admite-se (37, 30) que a razão dessas funções de partição varia com a temperatura segundo

$$(Q_{SA}/Q_{SB}) = Q_0 \exp(-Q_1/RT) \quad (28)$$

Quando as populações dos estados de spin alto e de spin baixo são pesadas por esta razão,  $Q_1$  (cujo valor é 30-40 cm<sup>-1</sup>) é incluído em  $\Delta E$ , pelo que aparece só mais um parâmetro,  $Q_0$  geralmente designado por C (29-32); como  $\Delta E$  é muito superior a  $Q_1$ , a inclusão deste nele não afecta muito o seu valor. Na prática o parâmetro C é um factor ponderal composto que pode incorporar muitos efeitos além da razão das funções de partição (29, 30).

Este processo de cálculo foi desenvolvido por MARTIN e colaboradores (29, 30) para o caso da transição de spins  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^2T_{2g}$  ( $d^5$ ) e posteriormente aplicado aos casos das transições  ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  ( $d^7$ ) (31) e  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$  ( $d^6$ ) (32). No primeiro caso o factor ponderal C foi afectar a susceptibilidade da forma de spin alto, como é de esperar teoricamente, ao passo que nos outros dois casos esse factor foi colocado a afectar a susceptibilidade da forma de spin baixo, o que mostra a sua natureza arbitrária; nesta mudança de posição é equivalente a tomar-se 1/C em vez de C como parâmetro e, de facto, a ordem de grandeza dos valores de C encontrados para complexos de ferro(II) (32) e cobalto(II) (31) é a mesma dos de 1/C obtidos para complexos de ferro(III) (30).

O uso de C a afectar a susceptibilidade da forma de spin baixo é equivalente à utilização da expressão seguinte, em vez da expressão 1:

$$\chi = (C\chi_{SB} + F\Sigma'\chi_{SA})/(C + F\Sigma') \quad (29)$$

Esta pode ser escrita na forma

$$\chi = [\chi_{SB} + (F/C)\Sigma'\chi_{SA}]/[1 + (F/C)\Sigma'] \quad (30)$$

que é equivalente a 1 se for

$$F' = F/C \quad (31)$$

ou, atendendo a 2,

$$F' = [\exp(-\Delta E/kT)]/C \quad (32)$$

Por outro lado, se se admitir que  $\Delta E$  varia com a temperatura segundo 10, virá, de 2

$$F = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-a/kT) \cdot \exp(-b/k) \quad (33)$$

Estas expressões 32 e 33 serão a mesma se for

$$a = \Delta E(\text{constante}) \quad (34)$$

e

$$1/C = \exp(-b/k) \quad (35)$$

o que prova que esta interpretação é aquela em que se admite que  $\Delta E$  varia linearmente com a temperatura são afinal matematicamente a mesma: embora os resultados apareçam como parâmetros diferentes, eles são precisamente os mesmos, já que estão relacionados pelas expressões 34 e 35. De facto, a expressão 4 usada por HARRIS e SINN (32) é exactamente a expressão 9 obtida anteriormente, se for  $\gamma = -1$  (como fazem aqueles autores, o que equivale a considerar o termo puro  $^5T_{2g}$ ), e se se desprezar a susceptibilidade magnética da forma de spin baixo.

Concluindo, esta interpretação das transições de spin e a descrita na secção 3 usam a mesma formulação matemática, embora a baseiem em fenómenos físicos diferentes. Em consequência, a concordância entre resultados experimentais e resultados teóricos obtida em cada uma delas não pode ser prova da importância exclusiva quer da variação de  $\Delta E$  com a temperatura quer da variação da função de partição vibracional com o estado de spin. Os espectros de infravermelho longínquo das formas de spin alto e de spin baixo de um complexo (57) ou de complexos semelhantes com spins diferentes (ref. 1, pág. 183 e seguintes) são diferentes, o que mostra que a função de partição vibracional depende do estado de spin; por outro lado, é de esperar que a energia do termo de spin baixo relativamente ao de spin alto diminua com o arrefecimento, como se discutiu previamente (2). Só técnicas experimentais novas que permitem determinar quer a energia de cada nível quer a respectiva população poderão vir a indicar qual é a importância relativa dos dois fenómenos.

## 6 — EFEITO DAS DISTORÇÕES E DO ACOPLAMENTO SPIN-ORBITAL NAS TRANSIÇÕES DE SPIN

Nenhum dos tratamentos teóricos anteriores explica o paramagnetismo residual elevado que é observado, muito frequentemente, nas formas de spin baixo dos complexos de ferro(II) em que ocorrem transições de spin. HARRIS e SINN (32) e, mais recentemente, KÖNIG e KREMER (54), admitiram que esse paramagnetismo residual era devido a uma certa percentagem de uma forma de complexo com spin alto independentemente da temperatura, e usaram esta percentagem como um outro parâmetro do modelo; o ajustamento de valores calculados aos dados experimentais obtidos em complexos  $[\text{Fe}(\text{paph})_2]\text{X}_2$  conduziu a valores desse parâmetro até 16,5 % (correspondente a uma susceptibilidade magnética residual de  $4,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol.}$ ). Este comportamento poderia ser esperado se os catiões ferro(II) se situassem em pontos com duas simetrias diferentes, na rede cristalina. Este facto não é confirmado experimentalmente: mesmo quando o paramagnetismo residual é elevado, como por exemplo em  $[\text{FeQ}_2(\text{NCX})_2]$  ( $\text{Q} = \text{bipy, phen}$ ) (44, 46) e  $[\text{Fe}(\text{pyb})_3](\text{ClO}_4)_2$  (de acetona) (ref. 1, pág. 90 e seguintes), os espectros MÖSSBAUER têm um único dubleto de catião ferro(II) de spin alto à temperatura ambiente; além disso, a temperaturas inferiores à de transição, os espectros MÖSSBAUER dos mesmos compostos não apresentam qualquer absorção apreciável devido a catião ferro(II) de spin alto.

Além disso, os tratamentos teóricos anteriores ignoram as distorções e, portanto, não permitem explicar a sua influência nas propriedades magnéticas. Como já se mencionou previamente (na secção 2) o efeito directo das distorções na susceptibilidade magnética é pequeno; este facto, foi, aliás, confirmado recentemente por meio de cálculos (54). Contudo, quando  $\Delta \simeq \Pi$ , as distorções podem ter um efeito indirecto apreciável nas propriedades magnéticas, já que, para catiões de configurações  $d^5$  e  $d^6$ , podem ocasionar mistura de termos de spin alto, baixo e intermédio por acção do acoplamento spin-orbital. O efeito de uma distorção tetragonal nas propriedades magnéticas de complexos de ferro(III) foi estudado recentemente (58, 59), incluindo a mistura dos termos de menor energia,

${}^6A_{1g}$ ,  ${}^4T_{1g}$  e  ${}^2T_{2g}$  (em  $O_h$ ) por acoplamento spin-orbital. Qualquer destes três termos se pode tornar o fundamental, dependendo do valor de  $\Delta$  e do parâmetro de distorção. Ainda mais interessantes são os resultados seguintes: a) a energia média de emparelhamento depende da distorção, como se pode ver da fig. 4 da ref. (58); b) para certos valores da intensidade do campo do ligando, uma pequena variação do parâmetro de distorção em intervalos críticos ocasiona uma descida brusca de momento magnético desde valores típicos para complexos de spin alto até valores típicos para complexos de spin baixo, como se pode ver na fig. 1 da ref. (59). Estes resultados foram obtidos a temperatura constante; se a temperatura variar e o parâmetro de distorção variar simultaneamente, a situação é mais complexa e é de admitir que possa ocorrer uma diminuição brusca de momento magnético em consequência de uma pequena variação de distorção provocada pela descida de temperatura.

É de esperar que todos os complexos em que ocorrem transições de spin sejam distorcidos, já que os respectivos ligandos são quelantes, em muitos casos assimétricos; na verdade, a existência de distorção foi confirmada nos casos em que se fez a determinação de estruturas cristalográficas (60-64). Por outro lado, também é de esperar que a contracção das ligações catião-ligandos que acompanha o emparelhamento (64, 1) provoque uma mudança na grandeza da distorção. Pelo menos em certos casos é de esperar que haja uma relação íntima entre descida brusca de momento e variação nas distorções do complexo. Como a grandeza (e a simetria) das distorções, bem como a respectiva variação com a temperatura, dependem dos efeitos de empacotamento e, por isso, são muito sensíveis a pequenas modificações na rede cristalina (provocadas, por exemplo, por mudança de ligando ou de anião diamagnético) é de esperar a diversidade de comportamento magnético encontrado nas transições de spin. Em conclusão, o acoplamento spin-orbital provocado por distorções proporciona uma explicação qualitativa para esta variedade. Como não se dispõe ainda de dados estruturais precisos sobre as distorções em complexos (e sua variação com a temperatura) não parece

valer a pena tentar para já uma explicação quantitativa para os factos observados.

O acoplamento spin-orbital sob a acção de distorções pode também explicar o paramagnetismo elevado existente na maior parte dos complexos de ferro(II) em que ocorrem transições de spin (38, 44, 46, 49, 52, 65). Nos seus cálculos sobre complexos de ferro(III) distorcidos tetragonalmente, HARRIS verificou (58, 59) a ocorrência de estados fundamentais de spin misturado (para os quais  $S$  não é um bom número quântico) com propriedades magnéticas intermediárias, estados esses que apareciam como fundamentais só para intervalos apertados dos parâmetros. Na maior parte das transições de spin de complexos de ferro(II) a chamada forma de spin baixo pode ser um estado fundamental de spin misturado. Os respectivos espectros MÖSSBAUER contêm um dubleto que é, em geral, atribuído a catião ferro(II) de spin baixo. Mas, de facto, os respectivos desdobramentos quadripolares (quadrupole splittings) são frequentemente maiores que os observados em complexos de ferro(II) de spin baixo e, além disso, função da temperatura (50, 51, 66-68), o que não é de esperar para um termo fundamental  ${}^1A_{1g}$  puro: este resulta da configuração  $t^6_{2g}$ , com distribuição electrónica de simetria esférica, e portanto o gradiente do campo eléctrico provém só da contribuição da rede cristalina. Além disso, as transições isoméricas (isomer shifts) desses dubletos são também anómalas, já que são frequentemente bastante superiores a 0,65 mm/sec (com respeito ao nitroprussiato de sódio), o máximo possível para complexos de ferro(II) de spin baixo, segundo um cálculo recente (69). Estes factos sugerem que na maior parte dos casos de transições de spin em complexos de ferro(II) a chamada forma de spin baixo não tem um estado fundamental de spin baixo puro. A única excepção parece ser o complexo  $[Fe(HBpz_3)_2]$  cujo comportamento (33) difere de todos os outros: não há paramagnetismo residual (a não ser o pequeno paramagnetismo independente da temperatura que é de esperar para complexos de catiões  $d^6$  de spin baixo) e, consistentemente, o espectro MÖSSBAUER da respectiva forma de spin baixo consta apenas de uma única banda não desdobrada.

## 7 — CONCLUSÕES

É impossível interpretar as propriedades magnéticas de complexos em que ocorrem transições de spin por meio de um modelo simples, baseado na teoria de VAN VLECK aplicada aos conjuntos de níveis de energia dos termos de spin alto e de spin baixo, supostos separados por uma diferença de energia constante. Este facto indica que as transições de spin não são equilíbrios térmicos simples entre estados de spins diferentes. Praticamente na totalidade dos casos, a descida de momento magnético observada experimentalmente ao arrefecer complexos sólidos é mais abrupta do que seria de esperar se ocorresse um equilíbrio térmico simples; para explicar este comportamento é necessário admitir-se que, ao arrefecer, a forma de spin baixo é estabilizada relativamente à forma de spin alto. Isto pode conseguir-se tomando em consideração as funções de partição vibracionais (numa forma apropriada mas muito simplificada) (29) ou supondo que a separação de energia entre os termos de spin alto e de spin baixo varia com a temperatura (33, 35, 65). Neste artigo, provou-se que estes dois tratamentos são matematicamente idênticos; provou-se, também, que um terceiro tratamento do problema, baseado na variação da constante do equilíbrio «forma de spin baixo  $\rightleftharpoons$  forma de spin alto» com a temperatura (49, 55), é também equivalente aos anteriores. Em qualquer dos casos, a melhor concordância entre dados experimentais e resultados calculados resulta da inclusão no modelo de mais um parâmetro variável. É óbvio que se introduziram mais parâmetros se pode conseguir uma concordância ainda melhor, mas os parâmetros não são neste caso determinados univocamente (54). Note-se que embora neste artigo só se tenha considerado o caso de complexos de ferro(II) (configuração  $d^6$ ), os resultados são também válidos para os outros casos em que ocorrem transições de spin.

A maior parte das características típicas das transições de spin (a variedade de comportamento magnético, a respectiva dependência do anião magneticamente inerte se o complexo é catiónico e, ou, da presença de moléculas de solvente na rede, etc.) são, aliás, comuns a complexos de ferro(II), ferro(III) e cobalto(II). Além disso, os complexos de ferro(II) apresentam uma característica típica

especial: a ocorrência de paramagnetismo residual elevado para a forma do spin baixo. Este último facto não é explicável pelo modelo anterior, a não ser que se admita (54, 65) que, ao arrefecer, a separação de energia dos termos decresce outra vez após o crescimento inicial correspondente ao decréscimo brusco de momento magnético; o aumento de estabilização do termo de spin baixo com o emparelhamento é de esperar (2), mas o decréscimo subsequente da diferença de energias não parece ter qualquer fundamento. O modelo também não permite explicar a diversidade de comportamento magnético encontrada. O seu maior defeito é, provavelmente, a predição imprecisa dos níveis de energia, já que se ignora o efeito de mistura dos termos de spin alto e de spin baixo (para já não mencionar os de spin intermédio) por acoplamento spin-orbital, sob a acção de distorções. Nas situações em que ocorrem transições de spin a extensão dessa mistura pode ser elevada porque as energias dos termos são muito próximas. Essa mistura poderia explicar o paramagnetismo residual elevado da forma de spin baixo de complexos de ferro(II), que seriam estados de spin misturado: além disso, está provado (58, 59) que, devido a essa mistura, as distorções podem ter uma influência grande nas propriedades magnéticas de complexos com intensidades do campo do ligando próximas da energia média de emparelhamento.

Em conclusão, as transições de spin ocorrem em consequência de um equilíbrio entre estados de spins diferentes, mas a natureza deste equilíbrio não é exclusivamente térmica: as características da rede cristalina, em particular as distorções do complexo e a respectiva dependência de temperatura, têm grande influência nesse equilíbrio. A importância relativa de cada um dos factores em jogo é variável de caso para caso, de modo desconhecido e imprevisível com os conhecimentos que se têm presentemente. Pode até haver casos em que a importância do equilíbrio térmico entre termos de spins diferentes seja mínima: nos complexos de ferro(III) com ditiocarbamatos, os primeiros a serem descritos como apresentando transições de spin (70, 29), a ocorrência de equilíbrio térmico nunca foi provada experimentalmente de modo inequívoco. De facto, a evidência oferecida a este respeito quer pelos espectros electrónicos quer

pelos espectros MÖSSBAUER é equívoca. Quanto aos primeiros, a sua primeira interpretação conduziu a um valor de  $\Delta$  (spin alto)  $\simeq 12,8$  kK, muito inferior a  $\Pi$  para ferro(III) (2); uma interpretação posterior, baseada em dados mais completos (30), conduziu a valor mais próximo de  $\Pi$ ,  $\Delta$  (spin alto) = 19,0 kK, mas é bastante duvidosa (30); os espectros não permitem, portanto, assegurar que  $\Delta \simeq \Pi$ , condição necessária para a ocorrência do equilíbrio térmico. Por outro lado, nos espectros MÖSSBAUER destes compostos (71, 74) ocorre um único dubleto, em contraste com o que sucede em outros complexos de ferro em que também ocorrem transições de spin, cujos espectros constam de dois dubletos, um referente a forma de spin alto, outro à de spin baixo; este comportamento, geral para complexos de ferro(II), foi também observado para outros complexos de ferro(III), com monotio- $\beta$ -dicetonas (75, 76). Embora esse dubleto único possa ser composto de dois dubletos sobrepostos (4, 78) é sugerido em estudos muito recentes (74) que esse dubleto isolado é devido a um estado de spin misturado, não ocorrendo qualquer equilíbrio térmico entre estados de spins diferentes. Por outro lado, nas transições de spin de certos complexos de ferro(II) parece ocorrer equilíbrio térmico entre o estado de spin alto e estados de spin misturado (1, 50).

## AGRADECIMENTOS

Agradece-se à Fundação Calouste Gulbenkian e ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão de bolsas de estudo, e ao Laboratório de Química da Faculdade de Ciências do Porto, dispensa de serviço lectivo. Agradece-se ao Doutor D. M. L. Goodgame, do Imperial College of Science and Technology, a hospitalidade oferecida no seu laboratório, bem como numerosas trocas de impressão sobre o assunto. Agradece-se ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, a concessão, a partir de Outubro de 1971, de um subsídio de investigação (Plano de investigação PQ3), que permitiu fazer uma revisão do manuscrito para actualização e preparação desta versão final.

## BIBLIOGRAFIA

1. Machado, A. A. S. C., «Ph. D. Thesis», Univ. London, 1971.
2. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 88 (1971).
3. Barefield, E. K., Busch, D. H. e Nelson, S. M., *Qart. Rev. (London)*, **22**, 457 (1968).
4. Martin, R. L. e White, A. H., *Trans. Metal Chem.*, (Ed. R. L. Carlin), **4**, 113 (1968).
5. van Vleck, J. H., «The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities», Oxford, 1932.
6. Figgis, B. N., «Introduction to Ligand Fields», Interscience, New York, 1966, p. 290.
7. Earnshaw, A., «Introduction to Magnetochemistry», Academic Press, London, 1968, p. 82.
8. Sacconi, L., *Trans. Metal Chem.*, (Ed. R. L. Carlin), **4**, 199 (1968) e referências aí contidas.
9. Nelson, G. A. e Busch, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4830 (1964).
10. Nelson, S. M. e Kelly, W. S., *J. Chem. Soc., D*, 94 (1969).
11. Nelson, S. M. e Kelly, W. S., *J. Chem. Soc., D*, 436 (1968).
12. Kelly, W. S., Ford, G. H. e Nelson, S. M., *J. Chem. Soc., A*, 388 (1971).
13. Dahlhoff, W. V. e Nelson, S. M., *J. Chem. Soc., A*, 2184 (1971).
14. Morassi, R. e Sacconi, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5241 (1970).
15. Sacconi, L., *J. Chem. Soc., A*, 248 (1970).
16. Sacconi, L., *Pure Appl. Chem.*, **27**, 1961 (1971).
17. Figgis, B. N. e Lewis, J., *Prog. Inorg. Chem.*, (Ed. F. A. Cotton), **6**, 37 (1964).
18. Griffith, J. S., «The Theory of Transition-Metal Ions», Cambridge, 1961, p. 195-244.
19. Cerloch, M. e Miller, J. R., *Prog. Inorg. Chem.*, (Ed. F. A. Cotton), **10**, 1 (1968).
20. Webb, G. A., *Coordin. Chem. Rev.*, **4**, 107, 385 (1969).
21. Figgis, B. N., Lewis, J., Mabbs, F. E. e Webb, G. A., *Nature*, **203**, 1138 (1964).
22. Figgis, B. N., Lewis, J., Mabbs, F. E. e Webb, G. A., *J. Chem. Soc.*, 442 (1967).
23. König, E. e Chakravarty, A. S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **9**, 151 (1967).
24. König, E. e Chakravarty, A. S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **9**, 171 (1967).
25. Gregson, A. K. e Mitra, S., *Chem. Phys. Letters*, **3**, 528 (1969).
26. Gregson, A. K. e Mitra, S., *Chem. Phys. Letters*, **3**, 392 (1969).
27. Cerloch, M., Lewis, J., Phillips, G. G. e Qusted, P. N., *J. Chem. Soc., A*, 1941 (1970).
28. Machado, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 40 (1971).
29. Ewald, A. H., Martin, R. L., Ross, I. G. e White, A. H., *Proc. Roy. Soc., A*, **280**, 235 (1964).
30. Ewald, A. H., Martin, R. L., Sinn, E. e White, A. H., *Inorg. Chem.*, **8**, 1837 (1969).

31. Harris, C. M., Lockyer, T. N., Martin, R. L., Patil, H. R. H., Sinn, E. e Stewart, I. M., *Australian J. Chem.*, **22**, 2105 (1969).
32. Harris, C. M. e Sinn, E., *Inorg. Chim. Acta*, **2**, 293 (1968).
33. Jesson, J. P., Weiher, J. F. e Trofimenko, S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 2058 (1968).
34. König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **7**, 1948 (1968).
35. Williams, D. L., Smith, D. W. e Stoufer, R. C., *Inorg. Chem.*, **6**, 590 (1967).
36. Baraclough, C. G., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1033 (1966).
37. de Lisle, J. M. e Golding, R. M., *Proc. Roy. Soc., (London)*, *Ser. A*, **296**, 457 (1967).
38. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954).
39. Tanabe, Y. e Sugano, S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).
40. König, E. e Kremer, S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **22**, 45 (1971).
41. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 2881 (1968).
42. Griffith, J. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 1 (1956).
43. Golding, R. M., «Applied Wave Mechanics», Van Nostrand, London, 1969, p. 239.
44. König, E. e Madeja, K., *Inorg. Chem.*, **6**, 48 (1967).
45. König, E., *Coordin. Chem. Rev.*, **3**, 471 (1968).
46. König, E., Madeja, K. e Watson, K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1146 (1968).
47. Harris, C. M., Patil, H. R. H. e Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **8**, 101 (1969).
48. Golding, R. M., Mok, K. F. e Duncan, J. F., *Inorg. Chem.*, **5**, 774 (1966).
49. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **20**, 479 (1967).
50. Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Martin, R. L. e Ross, I. A. G., «1971 Autumn Meeting of the Chemical Society», Abstracts, York, 1971.
51. Goodgame, D. M. L., Machado, A. A. S. C., Martin, R. L. e Ross, I. A. G., a submeter.
52. Sylva, R. N. e Goodwin, H. A., *Australian J. Chem.*, **21**, 1081 (1968).
53. Jesson, J. P., *J. Chem. Phys.*, **15**, 1049 (1966).
54. König, E. e Kremer, S., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **20**, 143 (1971).
55. Goodwin, H. A. e Sylva, R. N., *Australian J. Chem.*, **21**, 83 (1968).
56. Jesson, J. P., Trofimenko, S. e Eaton, D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3158 (1967).
57. König, E. e Madeja, K., *Spectrochim. Acta*, **23A**, 45 (1967).
58. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 119 (1968).
59. Harris, G., *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 155 (1968).
60. Honskins, B. F. e Kelly, B. P., *Chem. Comm.*, 1517 (1968).
61. Honskins, B. F. e Kelly, B. P., *Chem. Comm.*, 45 (1970).
62. Healy, P. C. e White, A. H., *Chem. Comm.*, 1446 (1971).
63. Healy, P. C. e White, A. H., *J. C. S. (Dalton)*, 1136 (1972).
64. König, E. e Watson, K. J., *Chem. Physics Letters*, **6**, 457 (1970).
65. Dosser, R. J., Eilbeck, W. J., Underhill, A. E., Edwards, P. R. e Johnson, C. E., *J. Chem. Soc., A*, 811 (1969).
66. Ross, I. A. G., «Ph. D. Thesis», Univ. Melbourne, 1971.
67. König, E., Ritter, G., Spiering, H., Kremer, S., Madeja, K. e Rosenkrauz, J., *J. Chem. Phys.*, **56**, 3139 (1972).
68. König, E., Ritter, G., Braunecker, B., Madeja, K., Goodwin, H. A. e Smith, F. E., *Z. Elektrochem.*, **76**, 393 (1972).
69. Brancroft, G. M., Mays, M. J. e Pratee, B. E., *J. Chem. Soc., A*, 956 (1970).
70. White, A. H., Kokot, E., Roper, R., Waterman, H. e Martin, R. L., *Australian J. Chem.*, **17**, 294 (1964).
71. Golding, R. M. e Whitfield, H. J., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1713 (1966).
72. Frank, E. e Abeledo, C. R., *Inorg. Chem.*, **5**, 1453 (1966).
73. Richards, R., Johnson, C. E. e Hill, H. A. O., *J. Chem. Phys.*, **48**, 5231 (1968).
74. Merrithew, P. B. e Rasmussen, P. G., *Inorg. Chem.*, **11**, 325 (1972).
75. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *Chem. Comm.*, 217 (1968).
76. Ho, R. K. Y. e Livingstone, S. E., *Australian J. Chem.*, **21**, 1987 (1968).
77. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *Chem. Comm.*, 105 (1970).
78. Cox, M., Darken, J., Fitzsimmons, B. W., Smith, A. W., Larkworthy, L. F. e Rogers, K. A., *J. C. S. (Dalton)*, 1192 (1972).

## ABSTRACT

The models for the quantitative interpretation of the magnetic properties of complexes near the «cross-over» have been reviewed and discussed using Fe(II) complexes as examples. They have been shown to be different versions of a model based on van Vleck theory in which the separation between high- and low-spin term energies changes empirically with the temperature. It is suggested that the effects of mixing of high-, low- and intermediate-spin terms by spin-orbit coupling under distortions should be included in the model in order to explain the diversity of experimental behaviour; and that in the case of most Fe(II) spin transitions the so called low-spin state may be a mixed spin state.