

บทที่ 3

ทฤษฎีสนามผลึก

(Crystal Field Theory)

ทฤษฎีสนามผลึก (CFT) เริ่มในปี 1928 เบธ (Bethe) แสดงให้เห็นว่าถ้านำไอออนอิสระเช่น K^+ ไปวางในสนามไฟฟ้าซึ่งเกิดขึ้นภายในผลึกไอออนิก (ionic crystal) เช่น KCl แล้วพลังงานของไอออนอิสระจะเป็นอย่างไร เขาพบว่าบางกรณีดีเจนเนอเรซี (degeneracy) ของไอออนอิสระคงที่ แต่บางกรณีก็หายไป ปัจจัยที่ทำให้เกิดผลเช่นนี้ขึ้นอยู่กับรูปทรงเรขาคณิตของผลึกที่แวดล้อมอยู่และฟังก์ชันคลื่นของไอออนอิสระ

ในปี 1931 การ์ริค (Garrick) แสดงให้เห็นว่า การทดลองของเบธใช้ได้กับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน ดังนั้นพันธะระหว่างโลหะทรานซิชันกับลิแกนด์ที่ล้อมรอบเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าเช่นเดียวกับผลึกไอออนิก จากการทดลองนี้ได้มีผู้นำมาหาการแยกของพลังงานอันเนื่องมาจากสนามผลึก (crystal field) และการกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ ที่มีพลังงานต่างกัน

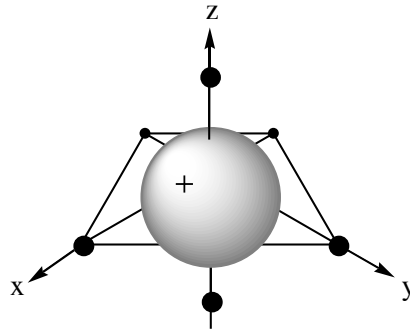
ทฤษฎีสนามผลึกจึงเชื่อว่าแรงดึงดูดระหว่างลิแกนด์กับอะตอมกลางเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าเพียงอย่างเดียว (purely electrostatic interaction) ต่อมาในปี 1935 แวน เวลค (Van Vleck) ได้นำเอาแนวความคิดจากทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลมารวมกับทฤษฎีสนามผลึก แล้วเรียกทฤษฎีใหม่นี้ว่า ทฤษฎีสนามลิแกนด์

การแยกของสนามผลึก (crystal field splittings)

ตามทฤษฎีสนามผลึกสารประกอบเชิงซ้อนประกอบด้วยอะตอมกลางมีประจุไฟฟ้าเป็นบวกถูกล้อมรอบด้วยลิแกนด์ที่มีประจุไฟฟ้าเป็นลบ แรงดึงดูดระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าซึ่งเกิดจากนิวเคลียสของอะตอมกลางกับอิเล็กตรอนของลิแกนด์ ในขณะที่เดียวกันจะเกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของอะตอมกลางกับอิเล็กตรอนของลิแกนด์ แรงผลักละเหล่านี้มีผลทำให้พลังงานของออร์บิทัลของอะตอมกลางแยก (split) ออกจากกัน

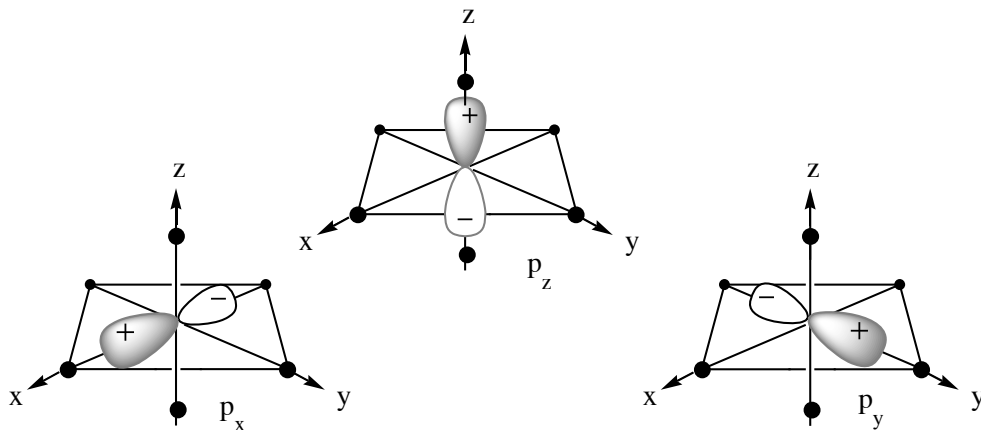
ในสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนรูปทรงแปดหน้า อะตอมกลางถูกล้อมรอบด้วยลิแกนด์ตามแนวแกน x y และ z (กล่าวแล้วในบทที่ 2) ในที่นี้จะกล่าวถึงผลของสนามผลึกในรูปทรงแปดหน้าที่มีผลต่อพลังงานของอิเล็กตรอนและออร์บิทัลของอะตอมกลางดังนี้

1. ถ้าอะตอมกลางมีอิเล็กตรอน 1 ตัวใน s-ออร์บิทัล ผลของสนามผลึกจะทำให้พลังงานของ s-อิเล็กตรอนสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อการแยกพลังงานของ s-ออร์บิทัล เนื่องจาก s-ออร์บิทัล มีเพียงออร์บิทัลเดียว มีสัญลักษณ์สมมาตรเป็น a_{1g} (a บ่งถึงการมีระดับพลังงานที่เท่ากันเพียงออร์บิทัลเดียว : g = gerade = even) ดังแสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 แสดง s-ออร์บิทัลของอะตอมกลางในสนามผลึกรูปทรงแปดหน้า
ที่มา : (Kettle, 1969 : 58)

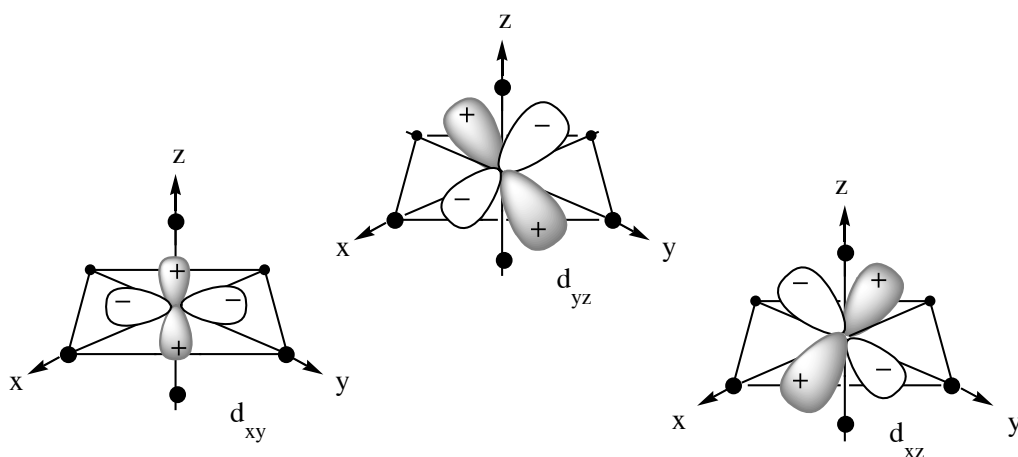
2. ถ้าอะตอมกลางมีอิเล็กตรอน 1 ตัว ใน p-ออร์บิทัล ลักษณะของ p-ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 3.2 แต่ละออร์บิทัลของ p จะถูกปะทะด้วยประจุลบ (จุดสีดำเล็กในภาพที่ 3.2) 2 ด้านเท่าๆ กันทุกออร์บิทัล ผลของสนามผลึกทำให้พลังงานของ p-ออร์บิทัลสูงขึ้น แต่ไม่สามารถแยกพลังงานของ p-ออร์บิทัลได้ เนื่องจาก p-ออร์บิทัลทั้งสามได้รับแรงผลึกเท่าๆ กัน p-ออร์บิทัลทั้งสามที่มีพลังงานเท่ากันนี้เรียกว่า ทริเปิลดีเจเนอเรซี (triple degeneracy) มีสัญลักษณ์สมมาตรเป็น t_{1u} (u = ungerade = odd : t บ่งถึงการมีพลังงานที่เท่ากัน 3 ออร์บิทัล)



ภาพที่ 3.2 แสดง p-ออร์บิทัลของอะตอมกลางในสนามผลึกรูปทรงแปดหน้า
ที่มา : (Kettle, 1969 : 59)

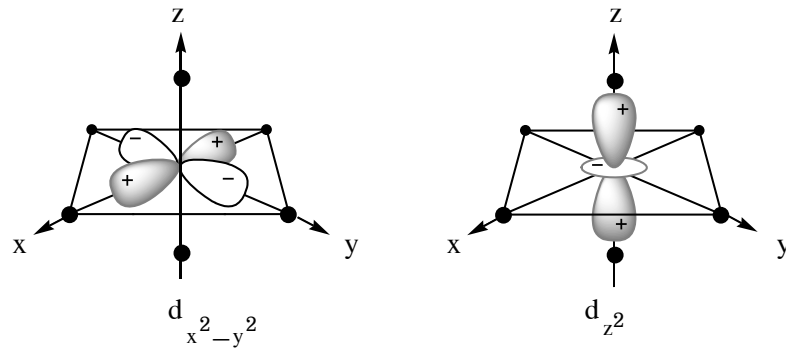
3. ถ้าอะตอมกลางมีอิเล็กตรอน 1 ตัว ใน d-ออร์บิทัล เมื่ออะตอมกลางอยู่ในสถานะไอออนอิสระ d-ออร์บิทัล ทั้ง 5 ออร์บิทัล ซึ่งมีพลังงานเท่ากันสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มตามตำแหน่งของพู (lobe) ของออร์บิทัลคือ

กลุ่มที่ 1 เป็น ออร์บิทัลที่มีพูอยู่ระหว่างแกน x y และ z ซึ่งมี 3 ออร์บิทัล คือ d_{xy} , d_{yz} และ d_{zx} ดังแสดงในภาพที่ 3.3 ถ้าเปลี่ยนแกน $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ ออร์บิทัลทั้ง 3 สามารถเปลี่ยนไปมาซึ่งกันและกันได้ (interchange) ผลของสนามผลึกทำให้ออร์บิทัลกลุ่มนี้มีพลังงานสูงขึ้นเท่ากันทั้ง 3 ออร์บิทัล เรียกว่า ทริเปิลดีเจเนอเรซี มีสัญลักษณ์สมมาตรคือ t_{2g} แต่ไม่สามารถแยกพลังงานของ d-ออร์บิทัลทั้งสามนี้ได้



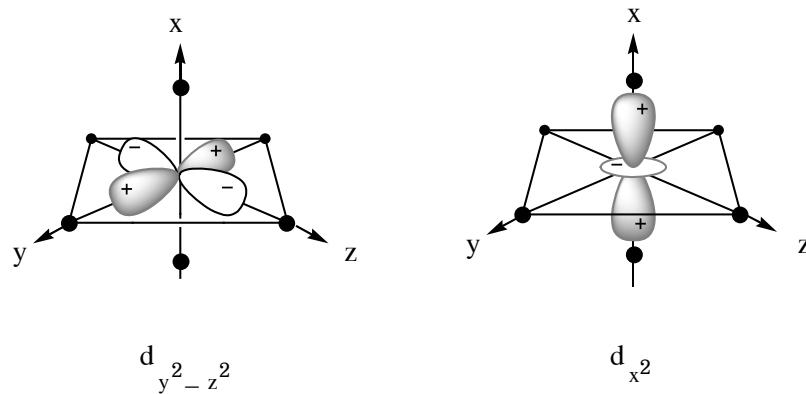
ภาพที่ 3.3 แสดง t_{2g} -ออร์บิทัลของอะตอมกลางในสนามผลึกรูปทรงแปดหน้า
ที่มา : (Kettle, 1969 : 59)

กลุ่มที่ 2 เป็นออร์บิทัลที่มีพูอยู่บนแกน x y และ z ซึ่งมี 2 ออร์บิทัล คือ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} ดังแสดงในภาพที่ 3.4 ผลของสนามผลึกทำให้ออร์บิทัลกลุ่มนี้มีพลังงานสูงขึ้นเท่ากันทั้ง 2 ออร์บิทัล แต่มีพลังงานสูงกว่า t_{2g} -ออร์บิทัล เนื่องจากออร์บิทัลในกลุ่มนี้ปะทะกับลิแกนด์ตามแนวแกนทั้งหมด ดังแสดงในภาพที่ 3.4 ออร์บิทัลทั้งสองมีพลังงานเท่ากันเรียกว่า ดับเบิลดีเจเนอเรซี (double degeneracy) มีสัญลักษณ์สมมาตร คือ e_g (e บ่งถึงการมีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัล)



ภาพที่ 3.4 แสดง e_g -ออร์บิทัลของอะตอมกลางในสนามผลึกรูปทรงแปดหน้า
ที่มา : (Kettle, 1969 : 60)

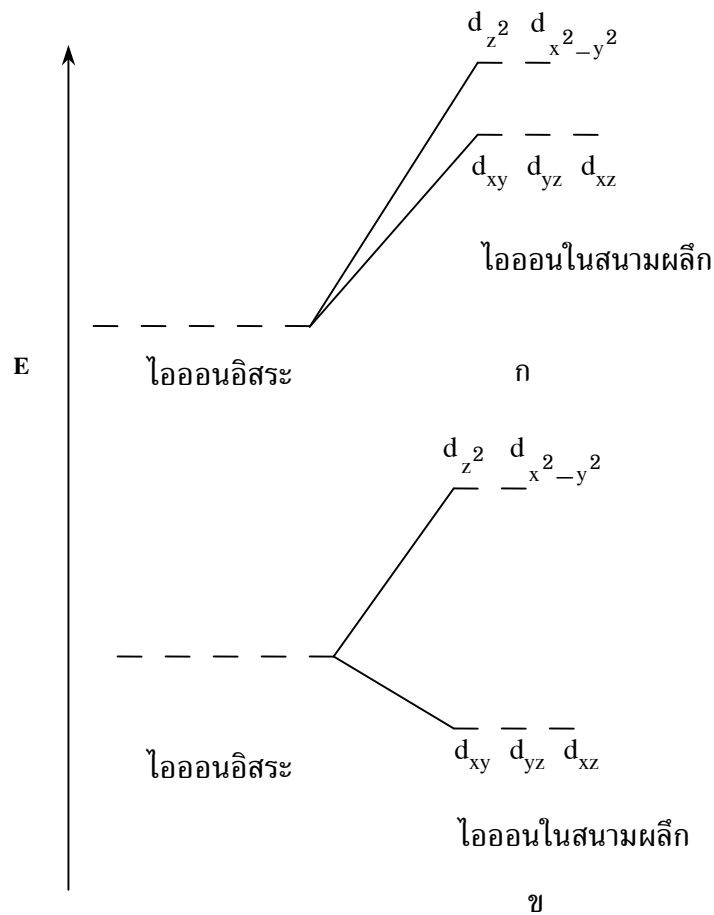
ถ้าเปลี่ยนแกน $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$ ของ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} พบว่าไม่สามารถเปลี่ยนออร์บิทัลซึ่งกันและกันได้แบบเดียวกับ t_{2g} -ออร์บิทัล แต่จะทำให้เกิดออร์บิทัลใหม่คือ d_{x^2} กับ $d_{y^2-z^2}$ -ออร์บิทัล ซึ่งเกิดจากการผสมกันระหว่าง d_{z^2} กับ $d_{x^2-y^2}$ -ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 แสดงลักษณะของ $d_{y^2-z^2}$ และ d_{x^2} -ออร์บิทัลที่เกิดจากการเปลี่ยนแกน
ที่มา : (Kettle, 1969 : 60)

สรุปผลของสนามผลึกที่มีต่อ d-ออร์บิทัล จะทำให้พลังงานของ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 สูงขึ้น และเกิดการแยกออร์บิทัลโดย e_g -ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า t_{2g} -ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ก ทำให้ t_{2g} -ออร์บิทัล มีความเสถียรมากกว่า e_g -ออร์บิทัล ข้อมูลจากการทดลองส่วนมากเพื่อหาการแยกออร์บิทัลของโลหะแทรนซิชันในสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าไม่สามารถหาค่าการกระจัดสัมบูรณ์ (absolute displacement) จากพลังงานของไอออนอิสระได้ แต่สามารถหา

ค่าการแยกระหว่าง e_g กับ t_{2g} -ออร์บิทัลได้ ดังนั้นเพื่อความสะดวกในการคำนวณจึงควรตัดค่าการกระจัดสัมบูรณ์ออกและคิดว่าไอออนอิสระวางอยู่ที่ศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกออกจากกัน (bary center) ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ข



ภาพที่ 3.6 แสดงพลังงานของ d-ออร์บิทัลเมื่อเป็นไอออนอิสระและอยู่ในสนามผลึก
รูปทรงแปดหน้า

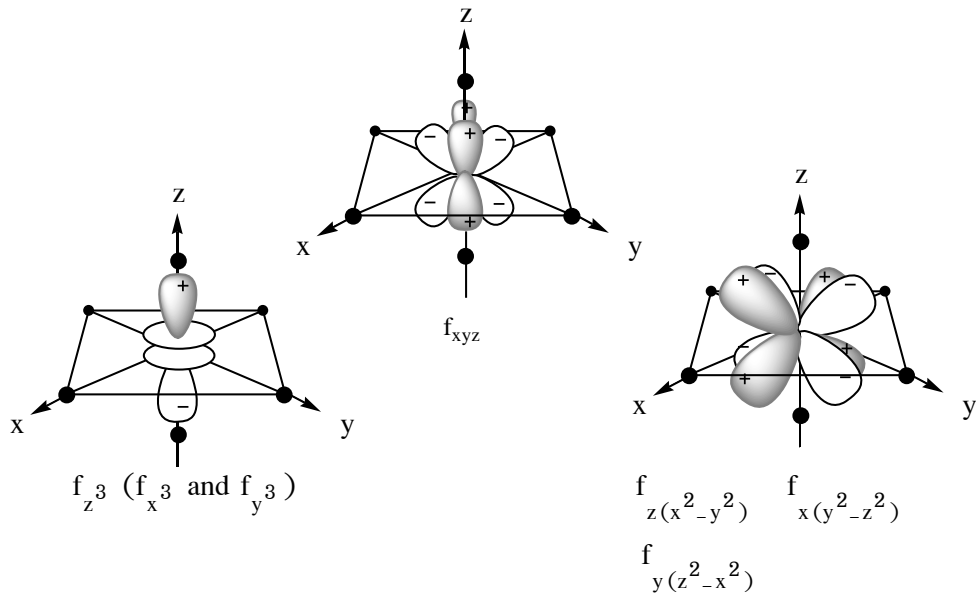
ที่มา : (Kettle, 1969 : 62)

4. ถ้าอะตอมกลางมีอิเล็กตรอน 1 ตัว ใน f-ออร์บิทัล เมื่ออะตอมกลางอยู่ในสภาวะไอออนอิสระออร์บิทัลทั้ง 7 ของ f-ออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าผลของสนามผลึกต่อ f-ออร์บิทัล คือ เกิดการแยกของพลังงานของออร์บิทัลเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มที่ 1 มีพลังงานต่ำสุด มีความเสถียรภาพมากที่สุด มีเพียง ออร์บิทัลเดี่ยวคือ f_{xyz} -ออร์บิทัล มีสัญลักษณ์สมมาตรคือ a_{2u} ดังแสดงในภาพที่ 3.7

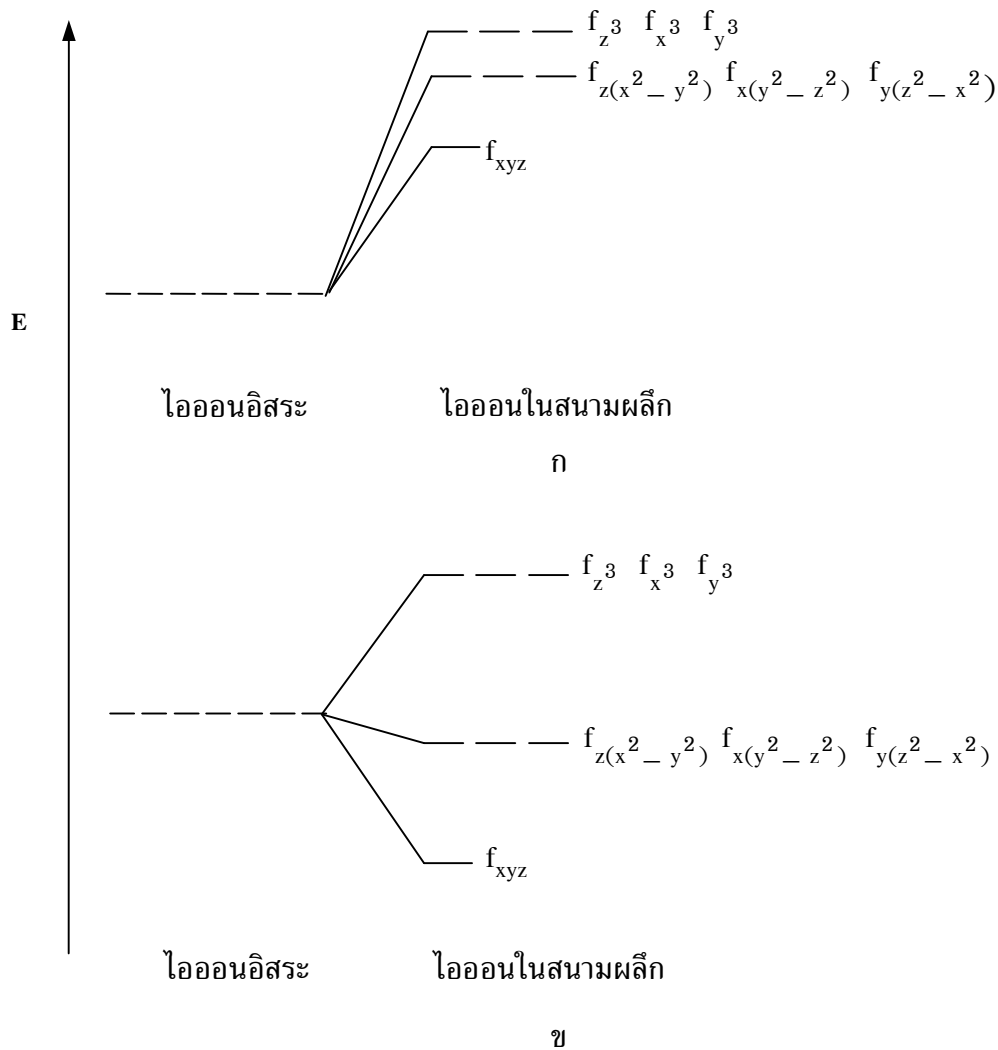
กลุ่มที่ 2 มีพลังงานปานกลางมีความเสถียรปานกลางมี 3 ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน คือ $f_{x(y^2-z^2)}$ $f_{y(z^2-x^2)}$ และ $f_{z(x^2-y^2)}$ -ออร์บิทัล มีสัญลักษณ์สมมาตรคือ t_{2u} ดังแสดงในภาพที่ 3.7

กลุ่มที่ 3 มีพลังงานสูงสุดมีความเสถียรน้อยสุดมี 3 ออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน คือ f_{x^3} f_{y^3} และ f_{z^3} -ออร์บิทัล มีสัญลักษณ์สมมาตรคือ t_{1u} ดังแสดงในภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 แสดง f-ออร์บิทัล ของอะตอมกลางในสนามผลึกรูปทรงแปดหน้า
ที่มา : (Kettle, 1969 : 61)

แผนภูมิต่อไปนี้แสดงว่าเมื่อไอออนอยู่ในสนามผลึก ผลของสนามผลึกทำให้ f-ออร์บิทัล ถูกแยกเป็น 3 กลุ่ม ดังแสดงในภาพที่ 3.8 การเขียนแผนภูมินี้ใช้หลักการเดียวกันกับ d-ออร์บิทัล (ภาพที่ 3.6) ภาพที่ 3.8 ก แสดงพลังงานของไอออนอิสระและไอออนเมื่ออยู่ในสนามผลึก รวมค่าการกระจัดสัมบูรณ์จากพลังงานของไอออนอิสระ ก่อนเกิดการแยกของออร์บิทัลทั้ง 7 ของ f-ออร์บิทัล ภาพที่ 3.8 ข แสดงพลังงานเมื่อไม่คิดค่าการกระจัดสัมบูรณ์จากพลังงานของไอออนอิสระ แต่คิดว่าไอออนอิสระวางอยู่ที่ศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่จะแยกออกจากกัน

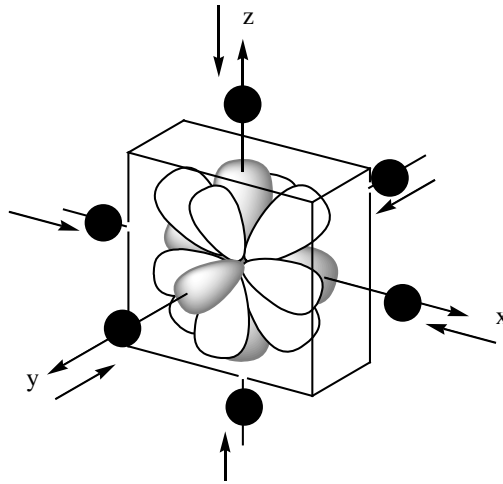


ภาพที่ 3.8 แสดงพลังงานของ f-ออร์บิทัลเมื่อเป็นไอออนอิสระและอยู่ในสนามผลึก
รูปทรงแปดหน้า

ที่มา : (Kettle, 1969 : 62)

ผลของสนามผลึกในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (crystal field effects in octahedral complex)

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าตามทฤษฎีสนามผลึกกล่าวว่า เกิดจากอะตอมกลางที่มีประจุไฟฟ้าบวกและลิแกนด์มีประจุไฟฟ้าลบจำนวน 6 ลิแกนด์ (ถ้าลิแกนด์เป็นชนิดมอนเดนเทตลิแกนด์) ลิแกนด์เหล่านี้เคลื่อนที่เข้ามารวมกับอะตอมกลางตามแนวแกน x y และ z ดังแสดงในภาพที่ 3.9



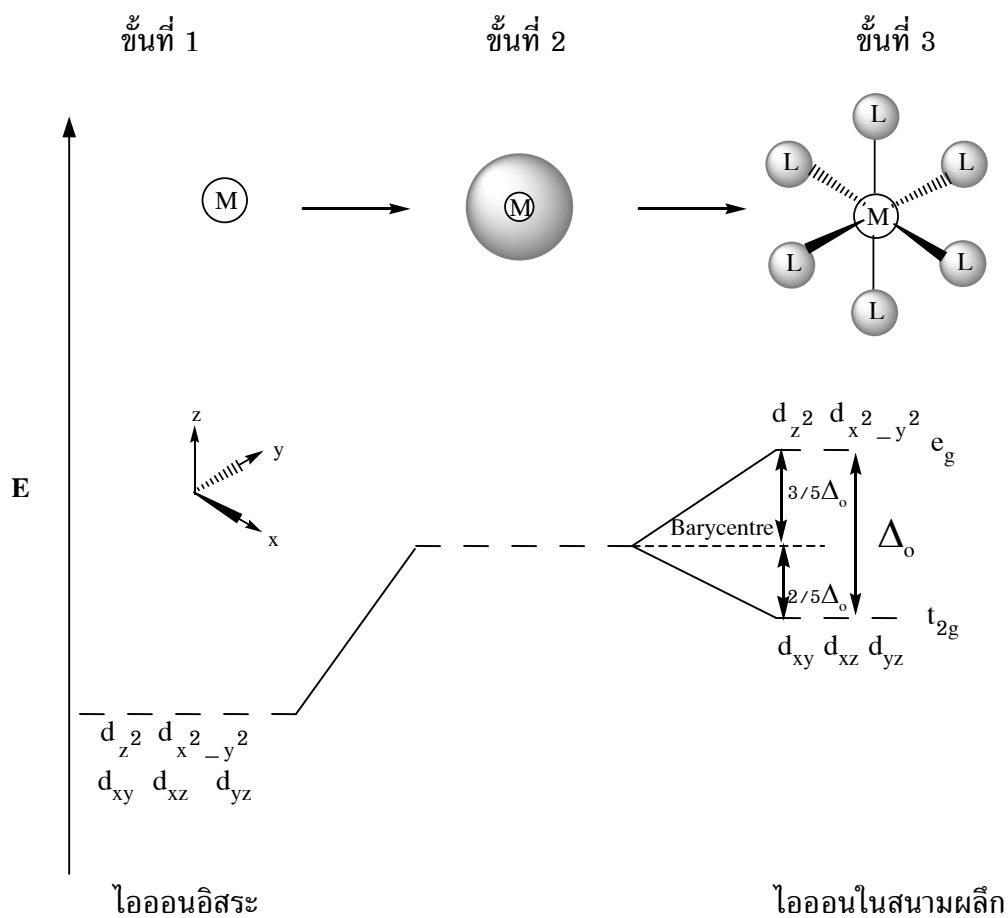
ภาพที่ 3.9 แสดงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า
ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 397)

ถ้าอะตอมกลางเป็นไอออนของโลหะทรานซิชันในแถวที่ 1 ออร์บิทัลที่เกี่ยวข้องกับการเกิดพันธะคือ $3d$ $4s$ และ $4p$ -ออร์บิทัล แต่ออร์บิทัลที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่และเกิดการแยกในสนามผลึกคือ $3d$ -ออร์บิทัล ดังนั้นในที่นี้จะกล่าวถึงการแยกของ d -ออร์บิทัลเท่านั้น ขบวนการแยกของ d -ออร์บิทัลเกิดเป็นขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 เมื่อลิแกนด์อยู่ห่างอะตอมกลางมากจนไม่เกิดปฏิกิริยาใดๆ ต่อ d -ออร์บิทัลทั้ง 5 ของอะตอมกลางที่มีพลังงานเท่ากัน สถานะนี้คือ อะตอมกลางเป็นไอออนอิสระดังแสดงในภาพที่ 3.10 ขั้นที่ 1

ขั้นที่ 2 เมื่อลิแกนด์เคลื่อนที่เข้าใกล้อะตอมกลางและล้อมรอบอะตอมกลางในลักษณะทรงกลมมีระยะห่างของอะตอมกลางกับลิแกนด์ทุกตัวเท่ากัน ยังไม่จัดเรียงลิแกนด์อยู่ในแนวแกนใดแกนหนึ่ง อิเล็กตรอนจากลิแกนด์จะเกิดแรงผลักร่วมกับอิเล็กตรอนของอะตอมกลางเท่ากันทุกทิศทาง เกิดสนามผลึกที่เหมือนกันรอบทรงกลม (isotropic field) ดังแสดงในภาพที่ 3.10 ขั้นที่ 2 มีผลทำให้พลังงานของ d -ออร์บิทัลทั้ง 5 สูงขึ้นเท่าๆ กัน ขั้นนี้ไม่เกิดแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสของอะตอมกลางกับอิเล็กตรอนของลิแกนด์

ขั้นที่ 3 ลิแกนด์จัดเรียงตัวเข้าตามแนวแกน x y z แต่ระยะห่างของลิแกนด์กับอะตอมกลางเท่าเดิม d -ออร์บิทัลทั้ง 5 จะได้รับแรงผลักร่วมจากอิเล็กตรอนของลิแกนด์แตกต่างกัน ซึ่ง e_g -ออร์บิทัลจะมีพลังงานสูงขึ้นจากศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกัน แต่ t_{2g} -ออร์บิทัล มีพลังงานลดลงจากศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกัน ดังแสดงในภาพที่ 3.10 ขั้นที่ 3



ภาพที่ 3.10 แสดงผลของสนามผลึกในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่มีต่อ d-ออร์บิทัล
ที่มา : (Jones, 2001 : 99)

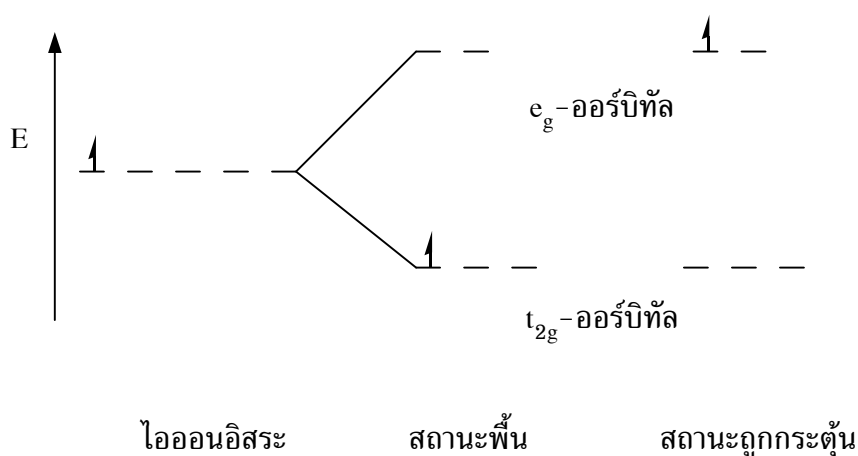
ในขั้นที่ 3 ของภาพที่ 3.10 ผลต่างของพลังงานของ e_g และ t_{2g} -ออร์บิทัล เรียกว่า พลังงานการแยกตัวในสนามผลึก (crystal field splitting energies) ใช้สัญลักษณ์ Δ_o (o = octahedral) หรือ $10 D_q$ (สัมพันธ์ 10 หาได้จากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน 1 ตัว ในสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ส่วน D และ q คือปริมาณที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์ของแบบจำลองไฟฟ้าสถิต (electrostatic model) ในหนังสือนี้จะกล่าวถึงแต่ Δ_o ค่า Δ_o จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายอย่าง (จะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป) โดยทั่วไปพลังงานของออร์บิทัลที่เพิ่มขึ้นเมื่อรวมกับพลังงานของออร์บิทัลที่ลดลงแล้วต้องมีค่าเท่ากับพลังงานของออร์บิทัลก่อนเกิดการแยก ดังนั้น t_{2g} -ออร์บิทัล จะมีพลังงานลดลงเท่ากับ $2/5\Delta_o$ หรือ $4D_q$ ส่วน e_g -ออร์บิทัลจะมีพลังงานเพิ่มขึ้นกับ $3/5\Delta_o$ หรือ $6 D_q$

$$\begin{aligned} \text{พลังงานที่ลดลง} &= \text{พลังงานที่เพิ่มขึ้น} \\ 3(2/5\Delta_0) &= 2(3/5\Delta_0) \end{aligned}$$

ในขบวนการแยก d-ออร์บิทัลทั้ง 3 ชั้นที่กล่าวมาแล้ว พบว่า พลังงานของระบบเพิ่มขึ้น แสดงว่าขบวนการนี้ไม่สามารถเกิดขึ้นเองได้ จึงต้องพิจารณาองค์ประกอบอื่นๆ ที่ทำให้ขบวนการนี้เกิดได้ ในขบวนการที่กล่าวมาแล้วคำนึงถึงแรงผลักรังสีของอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว แต่นิวเคลียสของอะตอมกลางมีประจุไฟฟ้าบวกสามารถดึงดูดอิเล็กตรอนของลิแกนด์ได้ แรงดึงดูดนี้ควรมีค่ามากกว่าแรงผลักรังสี ทำให้ผลรวมของพลังงานลดลง (ติดลบ) จึงจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าได้

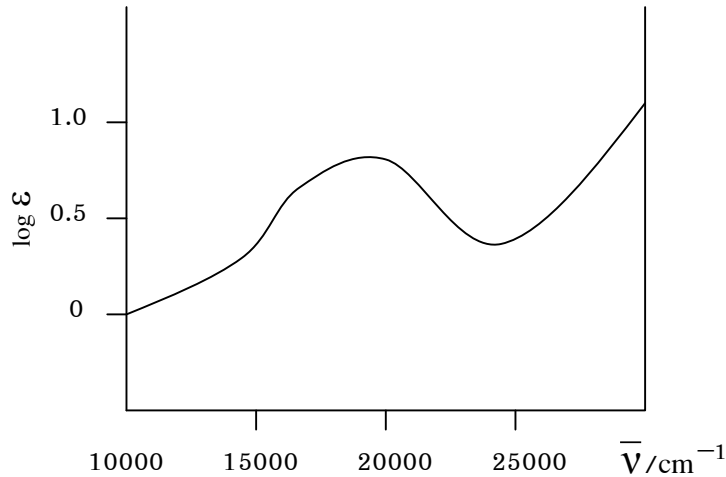
การหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึก (Δ)

การหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกนิยมใช้เทคนิคทางสเปกโทรสโกปี (spectroscopy) โดยศึกษาจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน ตัวอย่างการหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (Δ_0) ที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวใน d-ออร์บิทัล (d^1) เช่น $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Ti^{3+} มีอิเล็กตรอน 1 ตัว ใน 3d- ออร์บิทัล ที่สถานะพื้นอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ใน t_{2g} -ออร์บิทัล เนื่องจากมีพลังงานต่ำกว่า e_g -ออร์บิทัล เมื่อสารได้รับพลังงานโฟตอนที่พอเหมาะอิเล็กตรอนจะเกิดแทรนซิชันจาก $t_{2g} \rightarrow e_g$ -ออร์บิทัล (ในสถานะถูกกระตุ้น) ดังแสดงในภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.11 แสดงตำแหน่งอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลของ Ti^{3+} เมื่ออยู่ในสถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้น

เมื่ออิเล็กตรอนใน t_{2g} -ออร์บิทัลดูดกลืนพลังงานโฟตอนแล้วเกิดการแทนที่ขึ้นขึ้นไปอยู่ใน e_g -ออร์บิทัล ถ้าใช้เครื่องมือทางสเปกโทรสโกปีวัดค่าการดูดกลืนแสงของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ในตัวทำละลายน้ำจะได้สเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 3.12



ภาพที่ 3.12 แสดงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ในสารละลายน้ำ
ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 456)

จากภาพสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ พบว่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 493 nm หรือมีเลขคลื่น (wave number : $\bar{\nu}$) ประมาณ 20300 cm^{-1} มีพลังงานประมาณ 243 kJ mol^{-1} ค่าพลังงานที่คำนวณได้จากการดูดกลืนแสงสูงสุดนี้สอดคล้องกับพลังงานการแยกตัวในสนามผลึก (Δ_0) ของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ การคำนวณหาพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดสามารถทำได้เมื่อทราบค่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด หรือเลขคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดดังนี้

ผลการทดลองหาความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีค่าเท่ากับ 493 nm สามารถหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของไอออนโลหะนี้ได้ดังนี้

$$E (\Delta_o) = h \nu$$

$$\nu = c/\lambda \quad (\nu = \text{ความถี่ของคลื่น})$$

$$\Delta_o = h c/\lambda$$

เมื่อกำหนดให้

Δ_o	คือ	พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของไอออนโลหะ
h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ (Planck's constant)
		มีค่า = 6.626×10^{-34} J.s
λ	คือ	ความยาวคลื่น = 493 nm
c	คือ	ความเร็วแสง = 2.998×10^8 m s ⁻¹
Δ_o	=	$(6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}) (2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) /$ $(493 \text{ nm}) (1 \times 10^{-9} \text{ m nm}^{-1})$
Δ_o	=	4.029×10^{-19} J

พลังงานที่คำนวณได้เป็นพลังงานการแยกตัวของ Ti^{3+} ใน $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ จำนวน 1 ไอออนเท่านั้น

$$\Delta_o = (4.029 \times 10^{-19} \text{ J ion}^{-1}) (6.02 \times 10^{23} \text{ ion mol}^{-1}) (10^{-3} \text{ kJ J}^{-1})$$

$$\Delta_o = 242.54 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ดังนั้นพลังงานการแยกตัวในสนามผลึก (Δ_o) ของ Ti^{3+} ใน $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เท่ากับ $242.54 \text{ kJ mol}^{-1}$

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงสูงสุดนอกจากจะบอกด้วยค่าความยาวคลื่นแล้ว ยังนิยมบอกตำแหน่งการดูดกลืนแสงสูงสุดเป็นเลขคลื่น (ดังภาพที่ 3.12) ซึ่งมีค่าประมาณ 20300 cm^{-1} สามารถหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกได้ดังนี้

$$\Delta_o = h c/\lambda$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$\Delta_o = h c \bar{\nu}$$

กำหนดให้ $\bar{\nu}$ คือเลขคลื่นมีหน่วย cm^{-1}

$$\Delta_o = (6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s}) (2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}) (20300 \text{ cm}^{-1} \times 10^2 \text{ cm m}^{-1})$$

$$\Delta_o = 4.033 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta_o = (4.033 \times 10^{-19} \text{ J ion}^{-1})(6.02 \times 10^{23} \text{ ion mol}^{-1})(10^{-3} \text{ kJ J}^{-1})$$

$$\Delta_o = 242.78 \text{ kJ mol}^{-1}$$

พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของ Ti^{3+} ใน $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 242.78 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\text{จากสมการ } \Delta_o = h c \bar{\nu}$$

แสดงว่า ค่า Δ_o แปรตามค่า $\bar{\nu}$ หมายความว่า ถ้าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีค่ามาก ค่าเลขคลื่นจะมีค่ามากด้วย ซึ่งในหนังสือนี้ในบางตอนจะบอกค่า Δ_o ด้วยเลขคลื่น เช่น $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ มีค่า $\Delta_o = 14,100 \text{ cm}^{-1}$ แสดงว่ามีพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกน้อยกว่า $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ซึ่งมีค่า $\Delta_o = 17,400 \text{ cm}^{-1}$ เป็นต้น

$$\text{จากสมการ } \nu = c/\lambda$$

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

$$\nu = c\bar{\nu}$$

แสดงว่าค่า ν แปรตามค่า $\bar{\nu}$ หมายความว่าถ้าความถี่ของคลื่นมีค่ามากเลขคลื่นจะมีค่ามากด้วย ในเรื่องสเปกตรัมของอิเล็กตรอนนิยมบอกความถี่ของคลื่นด้วยเลขคลื่น เช่น เลขคลื่นเท่ากับ $20,000 \text{ cm}^{-1}$ นิยมพูดว่าความถี่ $20,000 \text{ cm}^{-1}$ เป็นต้น

ปัจจัยที่มีผลต่อค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึก

พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดมีค่าแตกต่างกัน เนื่องจากปัจจัยหลายอย่าง คือ

1. **รูปทรงเรขาคณิตและจำนวนลิแกนด์** สารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนที่มีรูปทรงเรขาคณิตต่างกันจะมีค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกต่างกันด้วย เช่น V^{4+} เกิดสารประกอบเชิงซ้อนและไอออนเชิงซ้อน กับ Cl^- ดังนี้ สารประกอบเชิงซ้อนตัวแรกคือ VCl_4 มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นรูปทรงสี่หน้าและไอออนเชิงซ้อนคือ $[\text{VCl}_6]^{2-}$ มีรูปทรงเรขาคณิตเป็นรูปทรงแปดหน้า เมื่อนำสารทั้งสองชนิดนี้มาหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีค่าดังนี้

$$\text{VCl}_4 \quad \text{มีค่า } \Delta_t = 7900 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{VCl}_6]^{2-} \quad \text{มีค่า } \Delta_o = 15,400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_t = \text{พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของรูปทรงสี่หน้า}$$

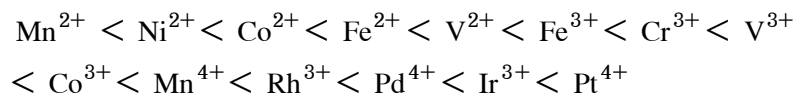
$$\Delta_o = \text{พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของรูปทรงแปดหน้า}$$

2. สถานะออกซิเดชันของอะตอมกลาง อะตอมกลางที่มีประจุสูงกว่าจะมีค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกสูงด้วย เช่น

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	มีค่า Δ_o	14,100 cm^{-1}
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	มีค่า Δ_o	17,400 cm^{-1}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	มีค่า Δ_o	33,800 cm^{-1}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	มีค่า Δ_o	35,000 cm^{-1} เป็นต้น

จากตัวอย่างจะพบว่าเมื่ออะตอมกลางมีสถานะออกซิเดชันเพิ่มขึ้นค่า Δ_o ก็เพิ่มขึ้นด้วย อธิบายได้ว่าเมื่อไอออนของโลหะที่เป็นอะตอมกลางมีประจุบวกเพิ่มขึ้น จึงสามารถดึงลิแกนด์ที่มีประจุลบได้มากขึ้นด้วย ทำให้ระยะห่างระหว่างไอออนทั้งสองมีน้อยลงอิเล็กตรอนของลิแกนด์จึงมีแรงผลักรับอิเล็กตรอนของอะตอมกลางได้มาก ดังนั้นพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีค่ามากขึ้นด้วย

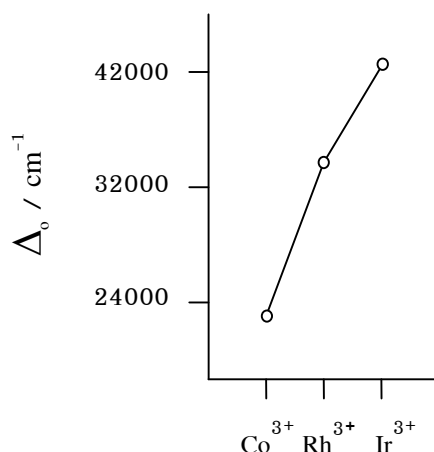
3. ธรรมชาติของอะตอมกลาง ไอออนของโลหะที่ทำหน้าที่เป็นอะตอมกลางต่างชนิดกันทำให้ค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีค่าแตกต่างกันโดยเรียงลำดับจากน้อยไปหามาก (Jones, 2001: 111) ดังนี้



ตัวอย่าง	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	มีค่า Δ_o	14,000 cm^{-1}
	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	มีค่า Δ_o	20,760 cm^{-1}
	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	มีค่า Δ_o	27,200 cm^{-1} เป็นต้น

จากตัวอย่างข้างบนเมื่อไอออนของโลหะเกิดไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่มี H_2O เป็นลิแกนด์และอะตอมกลางมีประจุเท่ากันค่า Δ_o แตกต่างกันเป็นไปตามอนุกรมที่กล่าวข้างต้น เมื่อดูแนวโน้มของไอออนโลหะที่ทำหน้าที่เป็นอะตอมกลาง ค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อจำนวนประจุและขนาดของอะตอมกลางเพิ่มขึ้น เช่น $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$ เป็นต้น การเปรียบเทียบค่า Δ_o ของ Co^{3+} เป็นธาตุแทรนซิชันแถวที่ 1 กับ Rh^{3+} และ Ir^{3+} เป็นธาตุแทรนซิชันแถวที่ 2 และ 3 ตามลำดับอาจกล่าวได้ว่า Co Rh และ Ir เป็นธาตุแทรนซิชันที่อยู่หมู่ 8B ด้วยกันแต่อยู่คนละคาบ ขนาดของ Co^{3+} เล็กกว่า

Rh^{3+} และ Ir^{3+} ตามลำดับ เมื่อไอออนทั้ง 3 เกิดไอออนเชิงซ้อนกับ NH_3 แนวโน้มค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 3.13

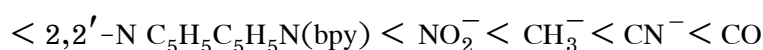
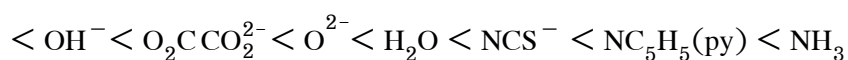
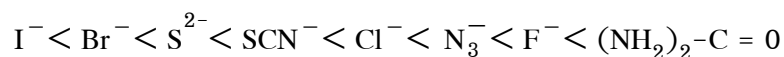


ภาพที่ 3.13 กราฟแสดงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของค่า Δ_0 ของไอออนเชิงซ้อน $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ เมื่อ $\text{M} = \text{Co}^{3+}$ Rh^{3+} และ Ir^{3+}

ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 457)

4. ธรรมชาติของลิแกนด์ ลิแกนด์ตามทฤษฎีสนามผลึกจะแบ่งเป็น 3 ชนิด คือ ลิแกนด์สนามแรง (strong field ligand) ลิแกนด์สนามปานกลาง (intermediat field ligand) ลิแกนด์สนามอ่อน (weak field ligand) ลิแกนด์สนามอ่อนจะทำให้พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีค่าน้อย ส่วนลิแกนด์สนามแรงทำให้พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมีค่ามาก จากการศึกษาทดลองได้จัดเรียงลำดับของลิแกนด์จากลิแกนด์สนามอ่อนมากไปจนถึงลิแกนด์สนามแรงมาก (Jones, 2001 : 112) ดังนี้

weak field ligand



strong field ligand

การจัดเรียงลำดับของลิแกนด์ข้างบนนี้เรียกว่า อนุกรมสเปกโทรเคมี (spectrochemical series) ตัวอย่างเช่น

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	มีค่า Δ_0	$19,800 \text{ cm}^{-1}$	
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	มีค่า Δ_0	$33,800 \text{ cm}^{-1}$	
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	มีค่า Δ_0	$27,200 \text{ cm}^{-1}$	
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	มีค่า Δ_0	$34,100 \text{ cm}^{-1}$	เป็นต้น

จากตัวอย่าง Ru^{2+} เกิดไอออนเชิงซ้อนกับ H_2O ซึ่งเป็นลิแกนด์สนามปานกลาง และ CN^- ซึ่งเป็นลิแกนด์สนามแรงค่า Δ_0 ของ $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ มีค่าสูงกว่าของ $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ หรือกล่าวได้ว่า CN^- เป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า H_2O ตัวอย่างของ $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ และ $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ แสดงว่า NH_3 เป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า H_2O

ทฤษฎีสถานะผลึกไม่สามารถอธิบายอนุกรมสเปกโทรเคมีได้ชัดเจน ตามสมมุติฐานของทฤษฎีสถานะผลึกที่ว่าอะตอมกลางกับลิแกนด์ดึงดูดกันด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้า เพราะเหตุใดจึงเกิดกรณีดังต่อไปนี้

1. ทำไม H_2O จึงเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า OH^- เนื่องจาก OH^- เป็นลิแกนด์ที่มีประจุลบ ควรดึงดูดกับอะตอมกลางที่เป็นบวกได้ดีและทำให้ค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกสูง ดังนั้นตามทฤษฎีสถานะผลึก OH^- น่าจะเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า H_2O

2. ทำไม NH_3 จึงเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า H_2O เนื่องจาก H_2O มีค่าไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) สูงกว่า NH_3 โมเลกุลของ H_2O ควรจะถูกอะตอมกลางดึงดูดได้ดีกว่า NH_3 และทำให้ค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกสูง ดังนั้นตามทฤษฎีสถานะผลึก H_2O น่าจะเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า NH_3

3. ทำไม bpy จึงเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า H_2O เนื่องจาก bpy มีความเกะกะสูงกว่า H_2O

เมื่อพิจารณาถึงพันธะภายในสารประกอบเชิงซ้อน ตามทฤษฎีออร์บิทัลเชิงโมเลกุลทำให้อธิบายลำดับของของลิแกนด์ในอนุกรมนี้ได้ (รายละเอียดจะกล่าวถึงในบทที่ 4)

การกระจายอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล (distribution of d-electron)

ถ้าไอออนของโลหะแทรนซิชันอยู่ในลักษณะของไอออนอิสระ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 ของไอออนโลหะจะมีพลังงานเท่ากัน ถ้าไอออนนั้นมีอิเล็กตรอน 1 ตัว ใน d-ออร์บิทัล อิเล็กตรอนนี้จะเลือกอยู่ในออร์บิทัลใดก็ได้ทั้ง 5 ออร์บิทัล แต่เมื่อไอออนโลหะนั้นทำหน้าที่เป็นอะตอมกลางในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า d-ออร์บิทัลทั้ง 5 จะมีพลังงานไม่เท่ากัน (ดังกล่าวมาแล้ว) คือ t_{2g} -ออร์บิทัล มีพลังงานต่ำกว่า e_g -ออร์บิทัล การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อนมีหลักอยู่ว่าอิเล็กตรอนจะจัดเรียงในออร์บิทัลที่เสถียร (มีพลังงานต่ำ) และมีสปิน (spin) ขนานกัน (จัดเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยว) มากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ โดยขึ้นอยู่กับชนิดของลิแกนด์ การจัดเรียงอิเล็กตรอน $d^1 - d^{10}$ ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า แบ่งเป็น 2 กลุ่มดังนี้

1. การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินสูง (high spin) หรือแบบสนามอ่อน พบในสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อน (weak field complex) สารประกอบเชิงซ้อนนี้มีค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกน้อยกว่าแรงผลึกของอิเล็กตรอนที่จะจับคู่กันในออร์บิทัลเดียวกัน หรือพลังงานการจับคู่ (pairing energy : P หมายถึง พลังงานศักย์ของระบบที่จะทำให้อิเล็กตรอนสองตัวมาอยู่ด้วยกันในออร์บิทัลเดียวกัน) ($\Delta_o < P$) การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $d^1 - d^{10}$ แบบสปินสูง ดังแสดงในตารางที่ 3.1

2. การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินต่ำ (low spin) หรือแบบสนามแรง พบในสารประกอบเชิงซ้อนสนามแรง (strong field complex) สารประกอบเชิงซ้อนนี้มีค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกมากกว่าพลังงานการจับคู่ ($\Delta_o > P$) การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $d^1 - d^{10}$ แบบสปินต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน d- ออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อน ทรงแปดหน้าแบบสปินสูงและสปินต่ำ

สารประกอบเชิงซ้อนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินสูง											
	d ¹		d ²		d ³		d ⁴			d ⁵	
Δ_o 	— —	e _g	— —	e _g	— —	e _g	↑ —	e _g	↑ ↑	e _g	
	↑ — —	t _{2g}	↑ ↑ —	t _{2g}	↑ ↑ ↑	t _{2g}	↑ ↑ ↑	t _{2g}	↑ ↑ ↑	t _{2g}	
	d ⁶		d ⁷		d ⁸		d ⁹		d ¹⁰		
Δ_o 	↑ ↑	e _g	↑ ↑	e _g	↑ ↑	e _g	↑↓ ↑	e _g	↑↓ ↑↓	e _g	
	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	
สารประกอบเชิงซ้อนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินต่ำ											
	d ¹		d ²		d ³		d ⁴			d ⁵	
Δ_o 	— —	e _g	— —	e _g	— —	e _g	— —	e _g	— —	e _g	
	↑ — —	t _{2g}	↑ ↑ —	t _{2g}	↑ ↑ ↑	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑	t _{2g}	
	d ⁶		d ⁷		d ⁸		d ⁹		d ¹⁰		
Δ_o 	— —	e _g	↑ —	e _g	↑ ↑	e _g	↑↓ ↑	e _g	↑↓ ↑↓	e _g	
	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	↑↓ ↑↓ ↑↓	t _{2g}	

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 348)

จากตารางที่ 3.1 อะตอมกลางที่มีอิเล็กตรอน $d^1 - d^3$ และ $d^8 - d^{10}$ จะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเหมือนกันทั้งแบบสปีนสูงและสปีนต่ำ ส่วนอะตอมกลางที่มีอิเล็กตรอน $d^4 - d^7$ การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปีนสูงและสปีนต่ำจะต่างกันที่จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว โดยการจัดแบบสปีนสูงจะมีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวมากกว่าการจัดแบบสปีนต่ำ

ปัจจัยที่จะบอกว่าสารประกอบเชิงซ้อนตัวใดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อนหรือสนามแรงก็คือ ขนาดของพลังงานการแยกตัวในสนามผลึก (Δ_o) สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองชนิดจะมีคุณสมบัติแม่เหล็กและสเปกตรัมการดูดกลืนต่างกัน เช่น $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ จัดเป็นไอออนเชิงซ้อนสนามแรง มี Fe^{2+} เป็นอะตอมกลาง มีอิเล็กตรอนใน d -ออร์บิทัล 6 ตัว (d^6) การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ d^6 จัดแบบสปีนต่ำ (สนามแรง) แสดงในตารางที่ 3.1 ซึ่งมีแต่อิเล็กตรอนคู่ ดังนั้นไอออนนี้จึงมีสีเหลือง คุณสมบัติแม่เหล็กเป็นไดอะแมกเนติก สำหรับ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ จัดเป็นไอออนเชิงซ้อนสนามอ่อน การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ d^6 จัดแบบสปีนสูง (สนามอ่อน) จะมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว ดังนั้นไอออนนี้จึงมีสีเขียว คุณสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก

พลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (Crystal Field Stabilization Energy : CFSE) ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

จากทฤษฎีสถานะผลึกกล่าวว่า สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าเกิดการแยกของ d -ออร์บิทัล เป็น e_g -ออร์บิทัล ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าศูนย์กลางความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกัน กำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นบวก (ไม่เสถียร) สำหรับ t_{2g} -ออร์บิทัลมีพลังงานต่ำกว่าศูนย์กลางความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกัน กำหนดให้มีเครื่องหมายเป็นลบ(เสถียร) ในกรณีของ d^1 อิเล็กตรอนหนึ่งตัวนี้จะบรรจุอยู่ใน t_{2g} -ออร์บิทัล ซึ่งมีพลังงาน $-(2/5 \Delta_o)$ จึงกล่าวได้ว่า

d^1 มีค่าพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก : CFSE เท่ากับ $-(2/5\Delta_o)$

ค่า CFSE หมายถึง พลังงานที่ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนเสถียรขึ้น เนื่องจากผลของการมีอิเล็กตรอนในออร์บิทัลซึ่งเสถียรกว่า

การหาค่า CFSE ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $t_{2g}^x e_g^y$ หาได้ดังนี้

1. กรณีที่มีแต่อิเล็กตรอนเดี่ยว หาค่า CFSE ได้ดังสูตร

$$\text{CFSE} = \{y(3/5) - x(2/5)\} \Delta_0$$

ตัวอย่าง การหาค่า CFSE ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2

$$\text{การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้ } t_{2g}^2 e_g^0$$

หาค่า CFSE ได้ดังนี้

$$\text{CFSE} = \{0(3/5) - 2(2/5)\} \Delta_0$$

$$\text{ค่า CFSE ของ } d^2 = -(4/5) \Delta_0$$

2. กรณีที่มีการจับคู่ของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเดียวกัน หาค่า CFSE ได้ดังสูตร

ตัวอย่าง การหาค่า CFSE ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6

$$\text{การจัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้ } t_{2g}^4 e_g^2$$

หาค่า CFSE ได้ดังนี้

$$\text{CFSE} = \{y(3/5) - x(2/5)\} \Delta_0 + aP$$

กำหนดให้ a คือ จำนวนคู่ของอิเล็กตรอน

$$\text{CFSE} = \{2(3/5) - 4(2/5)\} \Delta_0 + P$$

$$\text{ค่า CFSE ของ } d^6 = -(2/5) \Delta_0 + P$$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6 สปินสูง จะมีอิเล็กตรอนจับคู่กันใน t_{2g} จำนวน 1 คู่ (จากตารางที่ 3.2)

กรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ d^5 (สปินสูง) จัดแบบ $t_{2g}^3 e_g^2$ เป็นการจัดเรียงอิเล็กตรอนเดี่ยวทั้งหมด (จากตารางที่ 3.2) เมื่อหาค่า $\text{CFSE} = 0$ แสดงว่าจะไม่มีเสถียรภาพเพิ่มขึ้นเนื่องจากสนามผลึก ส่วนค่า CFSE ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบอื่นๆ แสดงค่าในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงค่า CFSE ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าสปีนสูงและสปีนต่ำ

สารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสสี่เหลี่ยมอเล็กตรอนแบบสปีนสูง										
	d^1	e_g	d^2	e_g	d^3	e_g	d^4	e_g	d^5	e_g
↑	— —		— —		— —		↑ —		↑ ↑	
	$\Delta_o - (2/5)\Delta_o$		$-(4/5)\Delta_o$		$-(6/5)\Delta_o$		$-(3/5)\Delta_o$		0	ค่า CFSE
↓	↑ — —	t_{2g}	↑ ↑ —	t_{2g}	↑ ↑ ↑	t_{2g}	↑ ↑ ↑	t_{2g}	↑ ↑ ↑	t_{2g}
สารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสสี่เหลี่ยมอเล็กตรอนแบบสปีนต่ำ										
	d^4	e_g	d^5	e_g	d^6	e_g	d^7	e_g		
↑	— —		— —		— —		↑ —	—		
	$\Delta_o - (8/5)\Delta_o + P$		$-(10/5)\Delta_o + 2P$		$-(12/5)\Delta_o + 3P$		$-(9/5)\Delta_o + 3P$			ค่า CFSE
↓	↑↑ ↑ ↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑↑	t_{2g}
สารประกอบเชิงซ้อนจัตุรัสสี่เหลี่ยมอเล็กตรอนแบบสปีนสูง										
	d^6	e_g	d^7	e_g	d^8	e_g	d^9	e_g	d^{10}	e_g
↑	↑ ↑		↑ ↑		↑ ↑		↑↑ ↑		↑↑ ↑↑	
	$\Delta_o - (2/5)\Delta_o + P$		$-(4/5)\Delta_o + 2P$		$-(6/5)\Delta_o + 3P$		$-(3/5)\Delta_o + 4P$		$0 + 5P$	ค่า CFSE
↓	↑↑ ↑ ↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑↑	t_{2g}	↑↑ ↑↑ ↑↑	t_{2g}

ที่มา : (Jones, 2001 : 101)

จากตารางที่ 3.2 แสดงค่า CFSE ของการจัดอิเล็กตรอนของอะตอมกลางแบบ $d^1 - d^{10}$ ทั้งแบบสปินสูงและสปินต่ำ การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^1 - d^3$ และ d^4 (สปินสูง) มีค่า CFSE เป็นลบ แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนนี้เสถียรเนื่องจากมีอิเล็กตรอนในออร์บิทัลที่เสถียร สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^4 - d^7$ (สปินต่ำ) และ $d^6 - d^{10}$ (สปินสูง) ค่า CFSE มีค่าเป็นลบหรือบวกขึ้นอยู่กับค่า P

ค่า CFSE เมื่อนำมาเทียบกับพลังงานในการยึดเหนี่ยวของอะตอมกลางกับลิแกนด์ ถือว่ามีค่าน้อยมากคือ มีค่าประมาณ 5-10 % เท่านั้น ค่า CFSE ใช้อธิบายสมบัติบางอย่างทางเทอร์โมไดนามิกส์ได้ แต่ไม่ใช่ส่วนสำคัญของพลังงานยึดเหนี่ยวภายในของสารประกอบเชิงซ้อน

ปรากฏการณ์จาห์น-เทลเลอร์ ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (Jahn-Teller effect in octahedral complex)

สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าเกิดการบิดเบี้ยวได้ 2 แบบ (ในบทที่ 2) การบิดเบี้ยวตามปรากฏการณ์จาห์น-เทลเลอร์เป็นการบิดเบี้ยวที่เกิดขึ้นตามแกนหมุน C_4 เรียกว่า การบิดเบี้ยวแบบทรงแทงโก้นซึ่งเกิดจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน e_g -ออร์บิทัลไม่สมมาตร ดังนี้คือ

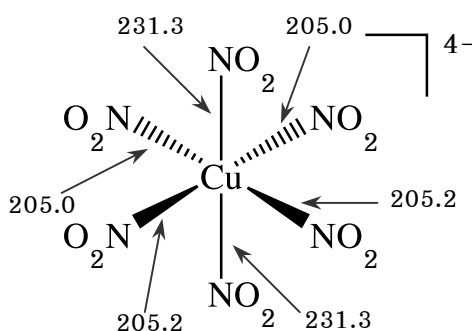
d^4 (สปินสูง)	จัดเป็น	t_{2g}^3	e_g^1	เช่น	Cr^{2+}	Mn^{3+}
d^7 (สปินต่ำ)	จัดเป็น	t_{2g}^6	e_g^1	เช่น	Co^{2+}	Ni^{3+}
d^9 (ทั้งสปินสูงและต่ำ)	จัดเป็น	t_{2g}^6	e_g^3	เช่น	Cu^{2+}	

ส่วนความไม่สมมาตรใน t_{2g} -ออร์บิทัลจะเกิดการบิดเบี้ยวในลักษณะนี้ได้น้อยเนื่องจากออร์บิทัลของ t_{2g} อยู่ระหว่างแกน x y z เกิดการปะทะกับลิแกนด์ได้น้อย ไม่สามารถตรวจวัด (detect) ได้ จึงไม่สามารถบอกได้ว่าโมเลกุลบิดเบี้ยว

ตัวอย่างการบิดเบี้ยวแบบทรงแทงโก้นของ Cu^{2+} (d^9) การจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นดังนี้ $t_{2g}^6 e_g^3$ อิเล็กตรอนทั้ง 3 ตัวใน e_g -ออร์บิทัล จัดได้ 2 แบบ คือ

$$\text{แบบที่ 1 } (d_{x^2-y^2})^1 (d_{z^2})^2 \quad \text{หรือ} \quad \text{แบบที่ 2 } (d_{x^2-y^2})^2 (d_{z^2})^1$$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่ 1 ออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ มีอิเล็กตรอนน้อยกว่าออร์บิทัล d_{z^2} ดังนั้นนิวเคลียสของอะตอมกลางจะดึงดูดลิแกนด์ในแกน x และ y เข้าใกล้นิวเคลียสมากกว่าลิแกนด์ในแกน z เนื่องจากในแกน z มีอิเล็กตรอนอีก 1 ตัว บัง (shield) แรงดึงดูดจากนิวเคลียสทำให้โครงสร้างมีพันธะสั้น 4 พันธะ ตามแกน x และ y และพันธะยาว 2 พันธะตามแกน z ซึ่งเรียกการบิดเบี้ยวแบบนี้ว่า เทตระโกนัลแบบแกน z ยืดออก (เกิดในแนวแกน z) เช่น $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ดังแสดงในภาพที่ 3.14

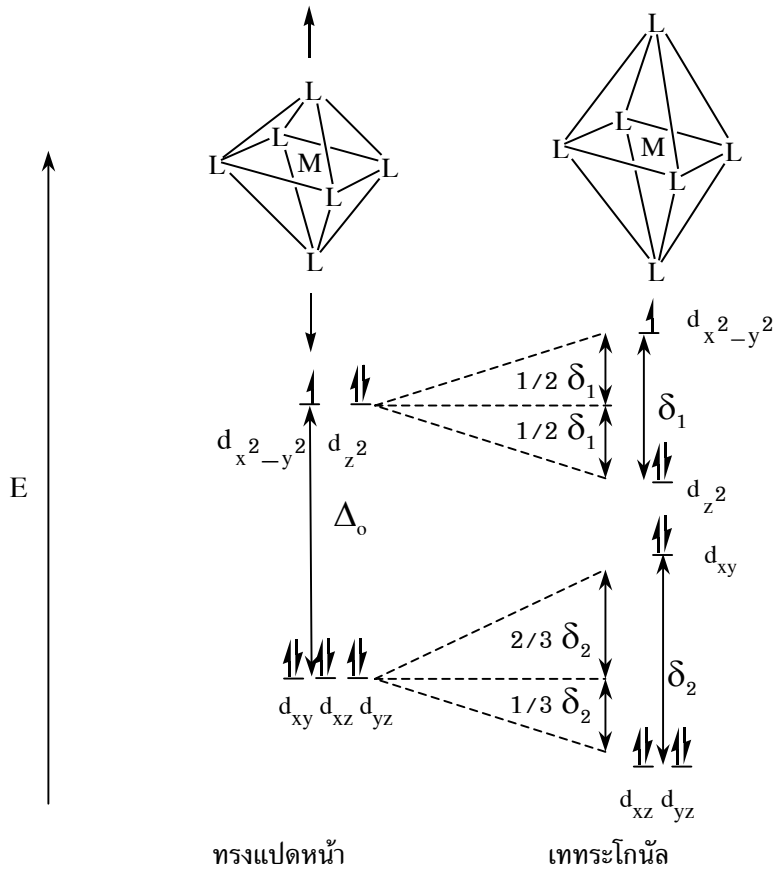


ภาพที่ 3.14 แสดงสูตรโครงสร้างของ $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ ที่ลิแกนด์ในแกน z ยืดออก (ระยะห่างระหว่าง Cu-N มีหน่วยเป็น pm)

ที่มา : (Jones, 2001 : 106)

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่ 2 ออร์บิทัล d_{z^2} มีอิเล็กตรอนน้อยกว่าออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ ลิแกนด์ในแนวแกน z จึงถูกนิวเคลียสของอะตอมกลางดึงเข้าหานิวเคลียสมากกว่าลิแกนด์ในแกน x และ y แรงดึงดูดนี้ทำให้โครงสร้างที่เกิดขึ้นมีพันธะสั้น 2 พันธะในแกน z และพันธะยาว 4 พันธะในแกน x และ y เรียกการบิดเบี้ยวแบบนี้ว่า เทตระโกนัลแบบแกน z หดเข้า (เกิดในแนวแกน z) สารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{2+} ส่วนมากจะไม่เกิดการบิดเบี้ยวแบบนี้ แต่เกิดการบิดเบี้ยวแบบแกน z ยืดออกเป็นส่วนมาก

ภาพต่อไปนี้จะแสดงรูปร่างโมเลกุลและพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า และเมื่อโมเลกุลนี้บิดเบี้ยวแบบแกน z ยืดออกทำให้รูปร่างโมเลกุลเปลี่ยนเป็นรูปเทตระโกนัล ดังแสดงในภาพที่ 3.15



ภาพที่ 3.15 แสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ และรูปร่างโมเลกุลทรงแปดหน้าและเตตระโกนัล
ที่มา : (Jones, 2001 : 107)

ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า t_{2g} -ออร์บิทัลมีพลังงานต่ำกว่า e_g -ออร์บิทัล เมื่อเกิดรูปทรงเตตระโกนัล พบว่า $d_{x^2-y^2}$ -ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า e_g -ออร์บิทัลเดิม และ d_{z^2} มีพลังงานต่ำกว่า e_g -ออร์บิทัลเดิม ผลต่างของพลังงานของ $d_{x^2-y^2}$ กับ d_{z^2} -ออร์บิทัล มีค่าเท่ากับ δ_1 ส่วน d_{xy} -ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า t_{2g} -ออร์บิทัลเดิม และ d_{xz} และ d_{yz} -ออร์บิทัล มีพลังงานเท่ากันแต่ต่ำกว่า t_{2g} -ออร์บิทัลเดิม ผลต่างของพลังงานของ d_{xy} กับ d_{yz} -ออร์บิทัล มีค่าเท่ากับ δ_2 ดังในภาพที่ 3.15

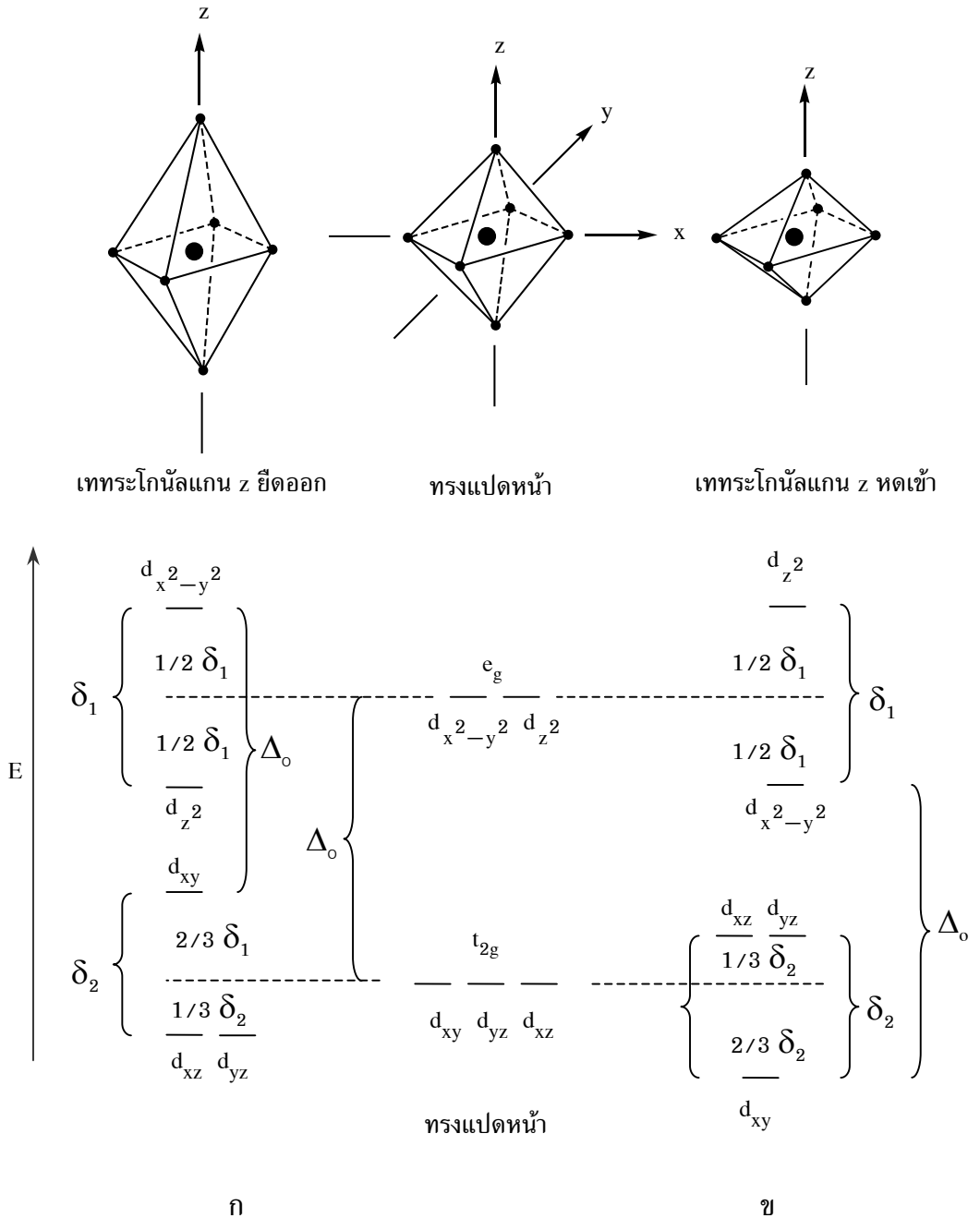
การหาค่า CFSE ของโครงสร้างทั้ง 2 แบบดังนี้

$$\text{CFSE ของรูปทรงแปดหน้า} = 3(3/5) - 6(2/5) \Delta_o = -3/5 \Delta_o$$

$$\begin{aligned} \text{CFSE ของรูปเตตระโกนัล} &= -3/5 \Delta_o + (2 \times 2/3) \delta_2 - (4 \times 1/3) \delta_2 \\ &\quad + (1/2 \delta_1) - (2 \times 1/2) \delta_1 \\ &= -3/5 \Delta_o - 1/2 \delta_1 \end{aligned}$$

จากค่า CFSE ของรูปทรงแทงโก้นัลมีค่ามากกว่ารูปทรงแปดหน้า ดังนั้นโครงสร้างของ
 ทรงแทงโก้นัลจึงมีความเสถียรมากกว่ารูปทรงแปดหน้า

ภาพต่อไปนี้แสดงการเปรียบเทียบพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ และรูปร่างโมเลกุลเมื่อ
 สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เกิดการบิดเบี้ยวเป็นรูปทรงแทงโก้นัลทั้งแบบแกน z ยึดออก
 และแบบแกน z หดเข้า ดังแสดงในภาพที่ 3.16



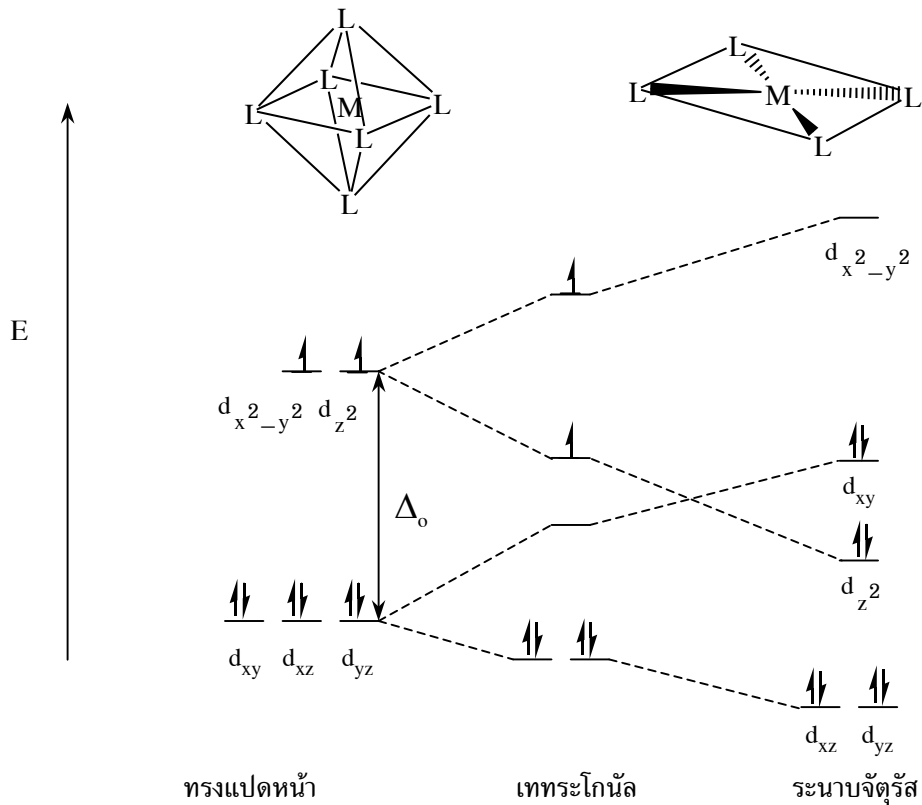
ภาพที่ 3.16 แสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ และรูปร่างโมเลกุลทรงแปดหน้าและ
 ทรงแทงโก้นัลแบบแกน z ยึดออก และแบบแกน z หดเข้า

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 450)

การบิดเบี้ยวแบบแกน z ยืดออกมีผลทำให้ออร์บิทัลที่เกี่ยวข้องกับแกน z มีค่าพลังงานลดลงดังแสดงในภาพที่ 3.16 ก การบิดเบี้ยวแบบแกน z หดเข้ามีผลตรงข้ามกับ z ยืดออก คือ ทำให้ออร์บิทัลที่เกี่ยวข้องกับแกน z มีค่าพลังงานเพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 3.16 ข พลังงาน δ มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ Δ_0 ดังนี้ $\Delta_0 \gg \delta_1 > \delta_2$

ผลของสนามผลึกในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสเกิดจากการบิดเบี้ยวของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าแบบแกน z ยืดออกไปเรื่อยๆ และในที่สุดลิแกนด์ในแนวแกน z ก็หลุดออกไปจากสารประกอบเชิงซ้อน ทำให้เกิดสารเชิงซ้อนใหม่มีลิแกนด์เพียง 4 ตัว เท่านั้น มีผลทำให้พลังงานของออร์บิทัลที่เกี่ยวข้องกับแกน z มีพลังงานลดลงดังแสดงในภาพที่ 3.17



ภาพที่ 3.17 แสดงพลังงานของออร์บิทัลต่างๆ และรูปร่างโมเลกุลทรงแปดหน้าของ d^8 และระนาบจัตุรัส

ที่มา : (Jones, 2001 : 109)

จากภาพที่ 3.17 สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่อะตอมกลางมีอิเล็กตรอนแบบ d^8 จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $t_{2g}^6 e_g^2$ เมื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์ (โมโนเดนเทต) 6 ลิแกนด์ ออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ มีอิเล็กตรอน 1 ตัว แต่ถูกผลักด้วยลิแกนด์ 4 ตัวในแกน x และ y ส่วนออร์บิทัล d_{z^2} มีอิเล็กตรอน 1 ตัวเช่นกัน แต่ถูกผลักด้วยลิแกนด์ในแกน z 2 ตัว ดังนั้นพลังงานของ $d_{x^2-y^2}$ จึงสูงกว่า d_{z^2} ถ้าลิแกนด์เป็นลิแกนด์สนามแรง (สปินต่ำ) เช่น CN^- ใน $[Ni(CN)_4]^{2-}$ จะทำให้ผลต่างของพลังงานระหว่าง $d_{x^2-y^2}$ กับ d_{z^2} -ออร์บิทัลต่างกันมาก เมื่อลิแกนด์ในแกน z หลุดออกจากอะตอมกลางจะได้โครงสร้างระนาบจัตุรัส พลังงานของแต่ละออร์บิทัลในรูประนาบจัตุรัส แสดงในภาพที่ 3.17 ไอออนของโลหะที่สามารถเกิดรูประนาบจัตุรัส คือ Rh^+ Ir^+ Pd^{2+} Pt^{2+} และ Au^{3+} ไอออนทุกตัวมีอิเล็กตรอนแบบ d^8 ผลต่างของพลังงานระหว่าง $d_{x^2-y^2}$ กับ d_{z^2} จะมีค่ามากขึ้นเมื่อลิแกนด์เป็นชนิดสนามแรงร่วมกับอะตอมกลางเป็นไอออนของโลหะแทรนซิชัน แถว 2 และ 3 ดังนั้นอิเล็กตรอนทั้ง 8 ตัวจึงจับคู่หมด ดังแสดงในภาพที่ 3.17 คุณสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนกลุ่มนี้จะเป็นไดอะแมกเนติก

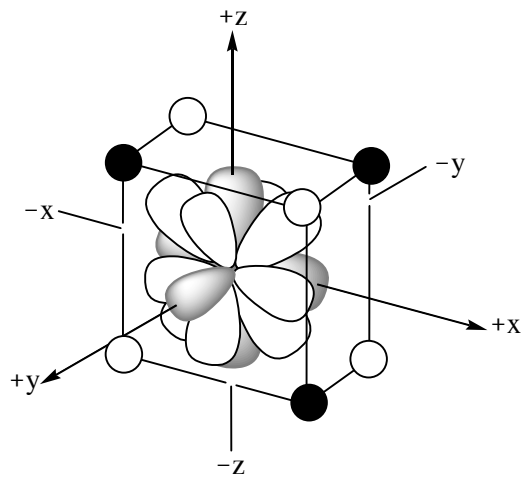
ผลของสนามผลึกในสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า

สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าเมื่อพิจารณา d -ออร์บิทัลของอะตอมกลางจะแบ่งเป็น 2 กลุ่ม ตามสัญลักษณ์สมมาตร คือ

กลุ่มที่ 1 t_2 -ออร์บิทัล มี 3 ออร์บิทัลคือ d_{xy} d_{yz} และ d_{xz}

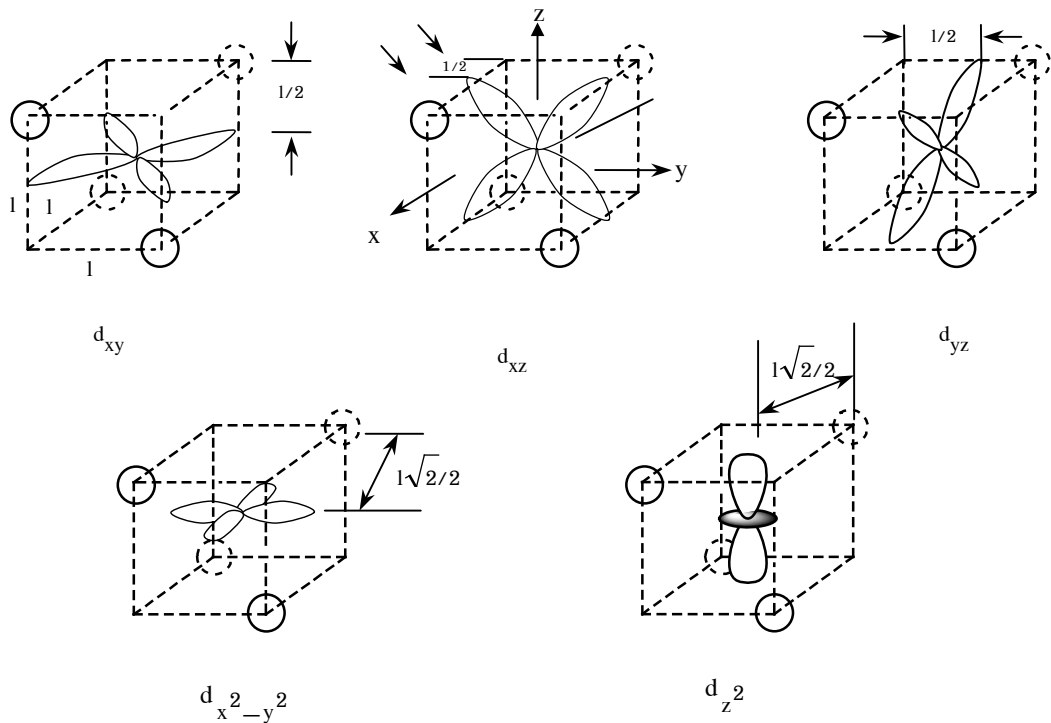
กลุ่มที่ 2 e -ออร์บิทัลมี 2 ออร์บิทัลคือ $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2}

การหาสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าจะยากกว่าการหาสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าและสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส วิธีที่ทำให้เข้าใจง่ายขึ้นคือการพิจารณาจากรูปลูกบาศก์ดังแสดงในภาพที่ 3.18 ซึ่งแสดงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนลูกบาศก์ โดยลิแกนด์ทั้งแปดที่มุมของรูปลูกบาศก์จะอยู่ห่างจากอะตอมกลางเท่ากัน สารประกอบเชิงซ้อนลูกบาศก์ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าสองรูปคือ รูปที่ 1 ประกอบด้วยลิแกนด์สีขาว (4 ลิแกนด์) รูปที่ 2 ประกอบด้วยลิแกนด์สีดำ (4 ลิแกนด์ ในภาพเห็นเพียง 3 ลิแกนด์ ถูกบังอยู่ด้านหลังอีกหนึ่งลิแกนด์) เมื่อพิจารณาจากภาพไม่มี d -ออร์บิทัลใดที่จะชี้ตรงไปยังลิแกนด์เลย



ภาพที่ 3.18 แสดงการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนลูกบาศก์
ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 402)

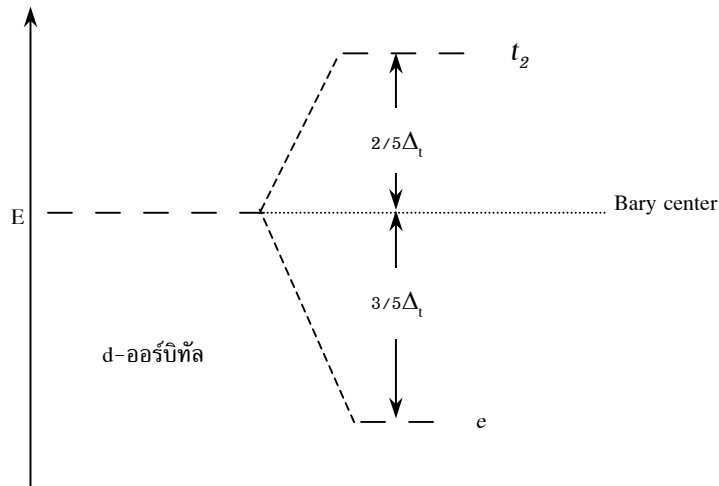
แต่จากภาพที่ 3.19 แสดงให้เห็นว่าลิแกนด์ทั้ง 4 ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าจะ
เข้าใกล้ d-ออร์บิทัลในกลุ่ม t_2 มากกว่ากลุ่ม e



ภาพที่ 3.19 แสดงระยะห่างของลิแกนด์กับพู่ของ d-ออร์บิทัลของอะตอมกลางใน
สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า

ที่มา : (Rodgers, 1994 : 66)

ถ้ากำหนดให้แต่ละด้านของรูปลูกบาศก์มีความยาว 1 หน่วย ลิแกนด์ทั้ง 4 จะอยู่ห่างจากพูของ d-ออร์บิทัล กลุ่ม t_2 เป็นระยะทาง $1/2$ หรือ 0.5 Å (แถวบนของภาพที่ 3.19) แต่ลิแกนด์เหล่านี้จะอยู่ห่างจากพูของ d-ออร์บิทัล ในกลุ่ม e เป็นระยะทาง $\sqrt{2} \cdot 1/2$ หรือ 0.71 Å ในสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า t_2 -ออร์บิทัลมีพลังงานสูงกว่า e-ออร์บิทัล แต่สูงกว่าไม่มากนักเมื่อเทียบกับสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ดังแสดงในภาพที่ 3.20

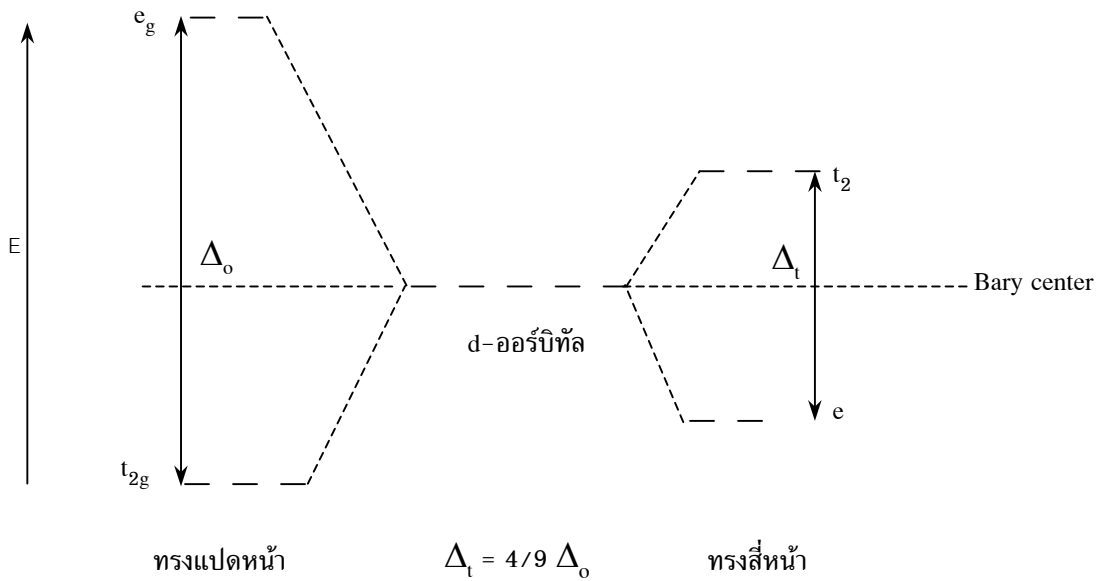


ภาพที่ 3.20 แสดงการแยกตัวในสนามผลึกของ d-ออร์บิทัล ในสารประกอบเชิงซ้อนรูปทรงสี่หน้า

ผลต่างของระดับพลังงานของ t_2 กับ e-ออร์บิทัลมีค่าเท่ากับ Δ_t ($t = \text{tetrahedral}$) พลังงานของ t_2 -ออร์บิทัลเท่ากับ $2/5 \Delta_t$ และพลังงานของ e-ออร์บิทัลเท่ากับ $3/5 \Delta_t$ e-ออร์บิทัลเสถียรกว่า t_2 -ออร์บิทัล เนื่องจากมีพลังงานต่ำกว่าศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกัน จากการศึกษาแบบจำลองประจุ (point charge model) พบว่า สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้าที่มีอะตอมกลางชนิดเดียวกัน ลิแกนด์ชนิดเดียวกัน ระยะห่างระหว่างลิแกนด์กับอะตอมกลางเท่ากัน แล้วค่า Δ_t จะน้อยกว่าค่า Δ_o ประมาณครึ่งหนึ่งเสมอ

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o \approx 1/2 \Delta_o$$

ดังแสดงในภาพที่ 3.21



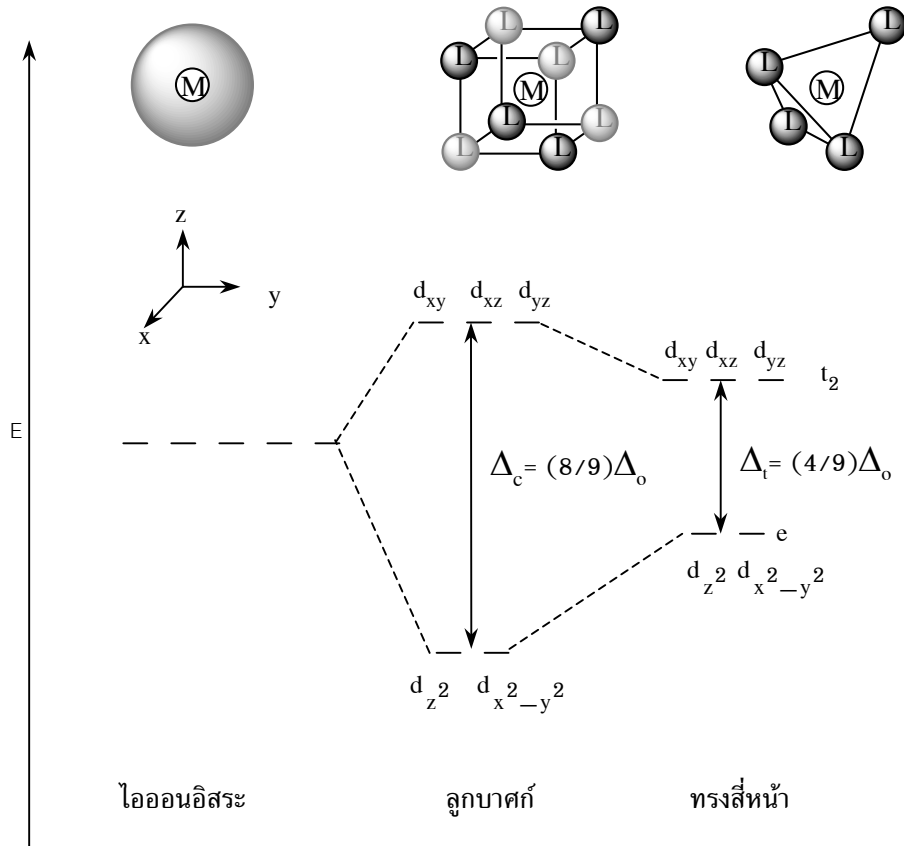
ภาพที่ 3.21 แสดงการเปรียบเทียบค่า Δ_o กับ Δ_t

ค่า Δ_t น้อยกว่า Δ_o เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้ามีจำนวนลิแกนด์น้อยกว่า สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า มีผลทำให้แรงผลักของอิเล็กตรอนจากลิแกนด์กับอะตอมกลางจึงมีค่าน้อย สารประกอบเชิงซ้อนรูปทรงสี่หน้าส่วนมากจึงเป็นสารประกอบสปินสูง ตัวอย่าง

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \text{ (ทรงสี่หน้า)} \quad \Delta_t = 5,900 \text{ cm}^{-1}$$

$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \text{ (ทรงแปดหน้า)} \quad \Delta_o = 10,200 \text{ cm}^{-1}$$

ถ้านำค่า Δ_t ไปเปรียบเทียบกับค่า Δ_c (c = cubic) ของรูปลูกบาศก์พบว่าค่า Δ_c มีค่ามากกว่า Δ_t Δ_c คือ พลังงานการแยกตัวในสนามผลึกของรูปลูกบาศก์ ดังแสดงในภาพที่ 3.22



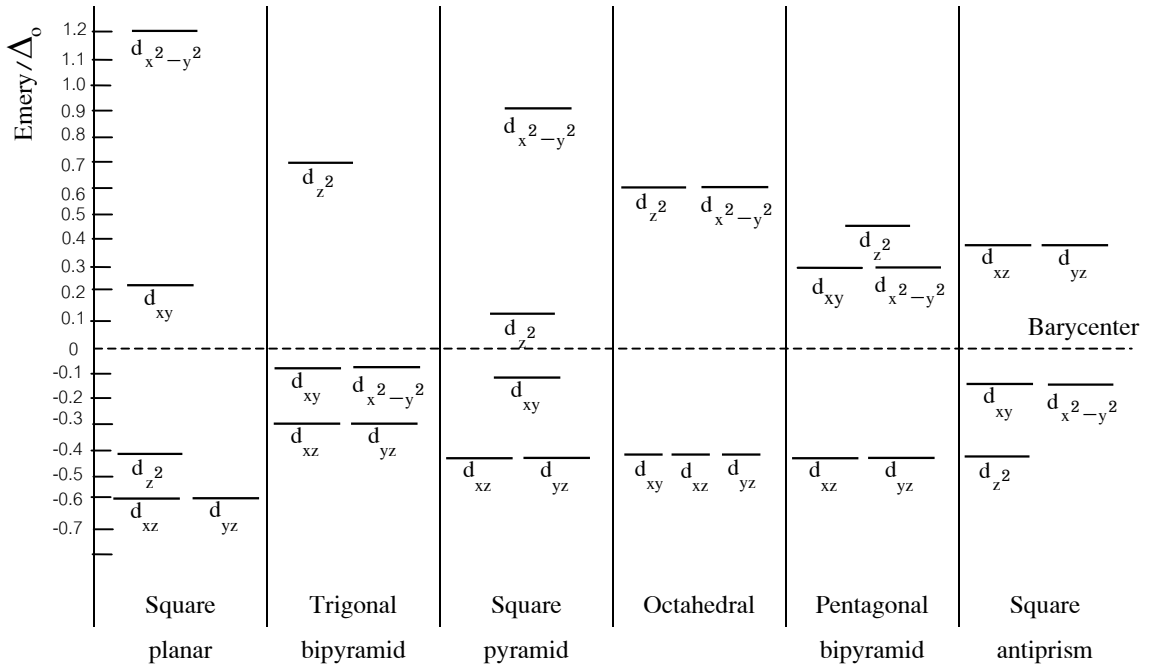
ภาพที่ 3.22 แสดงการเปรียบเทียบค่า Δ_c , Δ_t และ Δ_0 ของสารประกอบเชิงซ้อน
ที่มา : (Jones, 2001 : 108)

จากภาพที่ 3.22 ค่า Δ_c ของสารประกอบเชิงซ้อนลูกบาศก์จะเป็น 2 เท่าของ Δ_t เนื่องจากรูปลูกบาศก์เกิดจากรูปทรงสี่หน้าสองรูป ดังนั้นแรงผลักของอิเล็กตรอนจากลิแกนด์ต่ออิเล็กตรอนของอะตอมกลาง จึงมีมากกว่าและค่า Δ_c ของสารประกอบเชิงซ้อนลูกบาศก์เกือบเท่ากับค่า Δ_0 ดังนี้

$$\begin{aligned} \Delta_c &= 8/9 \Delta_0 \\ \Delta_t &= 4/9 \Delta_0 \end{aligned}$$

การแยก d-ออร์บิทัลในสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนรูปทรงเรขาคณิตแบบอื่น ๆ ไม่ได้กล่าวถึงในหนังสือนี้แต่นำตารางแสดงการแยกของ d-ออร์บิทัลและพลังงานของแต่ละออร์บิทัลแสดงไว้ในตารางที่ 3.3 ดังนี้

ตารางที่ 3.3 แสดงพลังงานของ d-ออร์บิทัลในสนามผลึกของรูปทรงเรขาคณิตแบบต่าง ๆ



ที่มา : (Housecroft and Sharpe, 2001 : 460)

จากตารางที่ 3.3 แสดงพลังงานของ d-ออร์บิทัลที่ต่ำและสูงกว่าศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกัน โดยเทียบกับค่า Δ_0 แต่ในตารางนี้คิดเป็นผลสำเร็จเช่น รูปทรงแปดหน้า พลังงานของ d_{xy} d_{yz} และ d_{xz} -ออร์บิทัลมีค่าเท่ากัน แต่พลังงานต่ำกว่าศูนย์กลางของความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกจากกันมีค่า = $-0.4\Delta_0$ (ซึ่งมีค่าเท่ากับ $-2/5\Delta_0$ ตามที่กล่าวมาแล้ว) สำหรับพลังงานของ $d_{x^2-y^2}$ กับ $d_{z^2} = + 0.6 \Delta_0$ ($+3/5\Delta_0$) ตัวอย่างการหาค่าพลังงานของ d-ออร์บิทัลต่าง ๆ ของรูปประนาบจัตุรัสจากตารางที่ 3.3

$$\begin{aligned}
 \text{รูปประนาบจัตุรัสพลังงานของ } d_{xz} \text{ } d_{yz} &= -0.514\Delta_0 \\
 d_{z^2} &= -0.428\Delta_0 \\
 d_{xy} &= +0.228\Delta_0 \\
 d_{x^2-y^2} &= +1.228\Delta_0 \quad \text{เป็นต้น}
 \end{aligned}$$

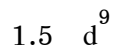
ทฤษฎีสนามผลึกสามารถอธิบายสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบโคออร์ดิเนชันได้ (รายละเอียดในบทที่ 7) สีของสารประกอบโคออร์ดิเนชันเป็นคุณลักษณะเด่นของสารประกอบนี้ และถูกนำไปใช้ประโยชน์ทางอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย ทฤษฎีสนามผลึกสามารถอธิบายการเกิดสีของสารได้เช่นกัน (รายละเอียดในบทที่ 6)

สรุป

ทฤษฎีสนามผลึกเป็นแบบจำลองที่เสนอว่าพันธะระหว่างลิแกนด์กับอะตอมกลางเป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าระหว่างประจุต่างชนิดกัน ในขณะที่เดียวกันก็เกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนของลิแกนด์กับอะตอมกลางทำให้เกิดการแยกของออร์บิทัลของอะตอมกลาง โดยเฉพาะ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 จะมีพลังงานต่างกัน ผลต่างของพลังงานเหล่านี้ทำให้สามารถหาค่าพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกได้ ขนาดของพลังงานการแยกตัวในสนามผลึกทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อนและสารประกอบเชิงซ้อนสนามแรง สารประกอบเชิงซ้อนแต่ละชนิดสามารถหาพลังงานเสถียรภาพในสนามผลึก (CFSE) ได้

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 3

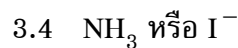
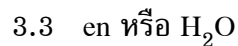
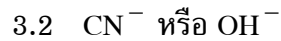
1. จงเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอมข้างล่างนี้เมื่อเกิดสารประกอบทรงแปดหน้าที่สามารถเป็นไปได้



2. จงเขียนสูตรโครงสร้างอย่างง่ายของสารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนทรงสี่หน้าของไอออนต่อไปนี้ โดยใช้ลิแกนด์ H_2O Cl^- $acac$ และ NH_3



3. นำลิแกนด์ต่อไปนี้มาเขียนสูตรโครงสร้างอย่างง่ายกับไอออนโลหะใดก็ได้ที่ทำหน้าที่เป็นอะตอมกลางแล้วได้สารประกอบเชิงซ้อนหรือไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้า



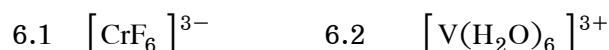
4. $[NiCl_4]^{2-}$ เป็นไอออนเชิงซ้อนทรงสี่หน้าแต่ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ สารไอออนเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสจงตอบคำถามต่อไปนี้

4.1 จงเขียนการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ni^{2+} ตามทฤษฎีสถานะผลึก

4.2 สารใดมีสมบัติเป็นพาราแมกเนติก

5. จงอธิบายว่าเพราะเหตุใดออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ จึงมีพลังงานสูงกว่า d_{xy} ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าโดยใช้ทฤษฎีสถานะผลึก

6. จงเขียนแผนผังแสดงระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลของไอออนเชิงซ้อนที่กำหนดให้และทำนายจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในแต่ละไอออน



7. สเปกตรัมการดูดกลืนที่ความยาวคลื่นสูงสุดของ $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$ คือ 544 nm จงคำนวณหาค่าพลังงานการแยกในสนามผลึกในหน่วยของ kJ mol^{-1} และตอบคำถามต่อไปนี้

7.1 NCS^- เป็นลิแกนด์ที่แรงมากหรือน้อยกว่า H_2O

7.2 จงทำนายสีของ $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{3-}$

8. ไอออนเชิงซ้อน $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ มีสีม่วง แต่ $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ มีสีเหลือง จงใช้ทฤษฎีสนามผลึกอธิบายความแตกต่างของสีของไอออนเชิงซ้อนทั้งสองนี้

9. ลิแกนด์สนามอ่อนมีแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง แต่ลิแกนด์สนามแรงมีแนวโน้มที่จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ เพราะเหตุใดจงอธิบาย

10. จงเปรียบเทียบค่า Δ_o ของไอออนเชิงซ้อนต่อไปนี้ พร้อมทั้งให้เหตุผล

10.1 $[\text{CrF}_6]^{3-}$ กับ $[\text{CrF}_6]^{4-}$

10.2 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ กับ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

10.3 $[\text{MnF}_6]^{2-}$ กับ $[\text{ReF}_6]^{2-}$

10.4 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ กับ $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$