

บทที่ 6

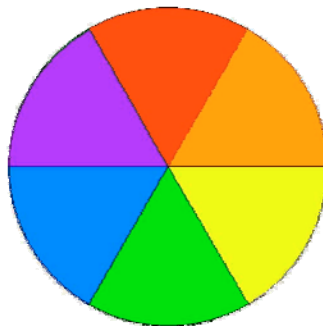
สเปกตรัมอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (Electronic Spectra of Coordination Compounds)

ความประทับใจของสารประกอบโคออร์ดิเนชันของโลหะทรานซิชันคือ เป็นสารประกอบที่มีสีสดใส ตัวอย่างเช่น สีพรัสเซียนบลู (prussian blue) ใช้เป็นสีย้อมมาแล้วกว่าสองศตวรรษ และยังคงใช้ในการทำพิมพ์เขียว (blue prints) สารประกอบโคออร์ดิเนชันนี้จะมี Fe^{2+} และ Fe^{3+} เกิดสารประกอบทรงแปดหน้าโดยมี CN^- เป็นลิแกนด์ เพชรพลอยที่มีสีสวยงามเป็นผลมาจากมีโลหะทรานซิชันรวมอยู่ในผลึกของเพชรพลอยเหล่านั้น ตัวอย่างเช่น มรกตเป็นพลอยสีเขียวเนื่องจากมี Cr^{3+} จำนวนเล็กน้อยรวมอยู่ในผลึก $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ อะเมทิสต์ (amethysts) เป็นพลอยสีม่วงเนื่องจากมี Fe^{2+} Fe^{3+} และ Ti^{4+} อยู่ในผลึก Al_2O_3 ทับทิมเป็นพลอยสีแดงเนื่องจากมี Cr^{3+} อยู่ในผลึก Al_2O_3 สีแดงของเลือดเกิดจากเหล็กในฮีโมโกลบิน เป็นต้น

เป็นที่น่ายินดีที่เราสามารถทราบได้ว่าเพราะเหตุใดสารประกอบโคออร์ดิเนชันจึงมีสี ซึ่งตรงข้ามกับสารอินทรีย์ที่ส่วนมากจะใส ก่อนที่จะศึกษาถึงการเกิดสีของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน ควรศึกษาเรื่องการดูดกลืนแสงและการวัดขนาดของแสงที่ถูกดูดกลืน

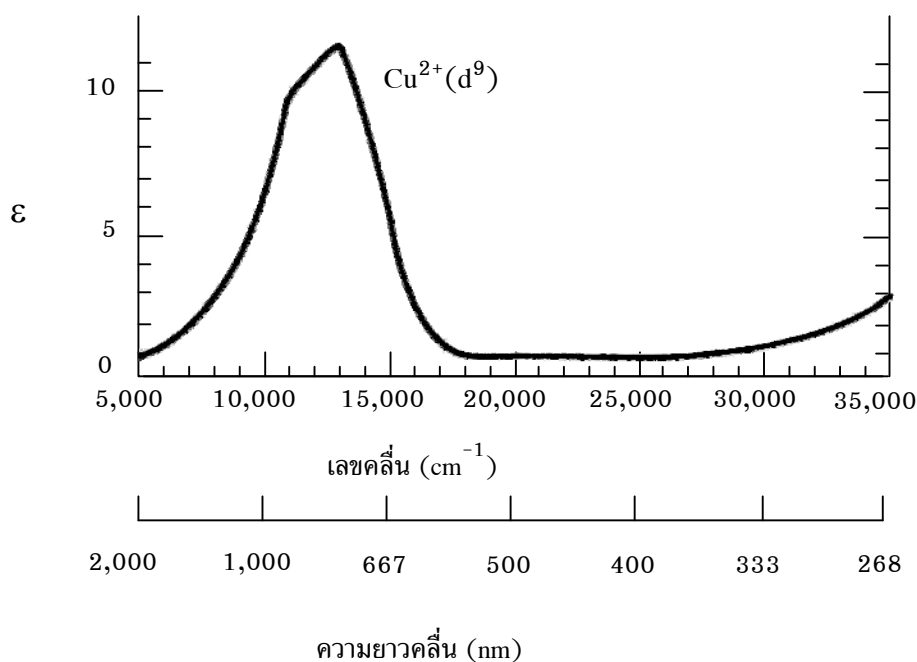
การดูดกลืนแสง (absorption of light)

สารประกอบโคออร์ดิเนชันเป็นสารที่มีสีสดใสสามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์กับสีเติมเต็ม (complementary colors) ถ้าสารประกอบดูดกลืนแสงสีหนึ่ง เราสามารถมองเห็นสารนั้นเป็นสีเติมเต็มของสีที่ถูกดูดกลืน ตัวอย่างเช่น แสงสีขาวซึ่งประกอบด้วยสเปกตรัมของแสงที่มีความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้คือ สีม่วง น้ำเงิน เขียว เหลือง ส้ม และแดง ถ้าสารประกอบดูดกลืนแสงสีแดงเราจะมองเห็นว่าสารประกอบนั้นมีสีเขียว เนื่องจากสีเขียวเป็นสีเติมเต็มของสีแดง สีเติมเต็มอื่นแสดงในวงกลมข้างล่างนี้



วิธีการใช้วงกลมสีเติมเต็ม โดยดูจากสีที่อยู่ตรงข้ามกัน เช่น
 สีเขียวเป็นสีเติมเต็มของสีแดงและสีแดงเป็นสีเติมเต็มของสีเขียว
 สีม่วงเป็นสีเติมเต็มของสีเหลืองและสีเหลืองเป็นสีเติมเต็มของสีม่วง
 สีน้ำเงินเป็นสีเติมเต็มของสีส้มและสีส้มเป็นสีเติมเต็มของสีน้ำเงิน

การดูดกลืนแสงของสารประกอบอาจไม่ได้ดูดกลืนแสงเพียงสีเดียว แต่อาจดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นผสมกัน ดังนั้นสีของสารประกอบที่มองเห็นจึงอาจมีสีผสมกัน ทำให้ได้สารประกอบที่มีสีอื่น ๆ มากกว่าที่ปรากฏในวงกลมสีเติมเต็ม เช่น สารประกอบที่มีสีครามเกิดจากสีม่วงปนกับสีน้ำเงิน ตัวอย่างเช่น $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ เมื่อละลายอยู่ในน้ำจะเห็นเป็นสีน้ำเงินอ่อน (สีฟ้า) เนื่องจากไอออนนี้ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่น 600-1000 nm ค่าที่ดูดกลืนมากที่สุดคือประมาณ 800 nm ซึ่งเป็นความยาวคลื่นของแสงสีเหลืองไปจนถึงแสงอินฟราเรด สีน้ำเงินอ่อนที่มองเห็นจึงเป็นการรวมสีเติมเต็มของสีที่ดูดกลืน ดังแสดงในภาพที่ 6.1



ภาพที่ 6.1 แสดงสเปกตรัมดูดกลืนของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
 ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 380)

การทำนายสีของสารประกอบโคออร์ดิเนชันโดยตรงเป็นไปได้ยาก เนื่องจากการดูดกลืนแสงของสารประกอบนั้นสามารถดูดกลืนได้สองสีหรือมากกว่า ซึ่งสีที่ดูดกลืนนั้นมีพลังงานและความเข้มต่างกัน มีผลทำให้สีที่มองเห็นของสารนั้นเป็นไปตามสีที่มีอิทธิพลเหนือกว่า (predominate) และไม่เป็นตามสเปกตรัมของแสงวิสิเบิล ในตารางที่ 6.1 แสดงช่วงความยาวคลื่น เลขคลื่น และสีเติมเต็มของแสงวิสิเบิล

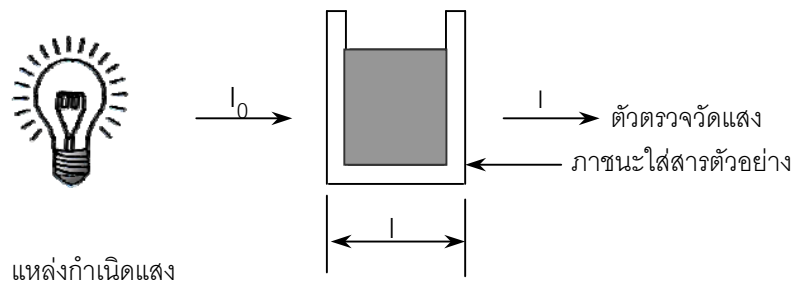
ตารางที่ 6.1 แสดงความยาวคลื่นของแสงวิสิเบิลและสีเติมเต็ม

ความยาวคลื่น (nm)	เลขคลื่น (cm^{-1})	สี	สีเติมเต็ม
<400	>25,000	อัลตราไวโอเล็ต	-
400-450	22,000-25,000	ม่วง	เหลือง
450-490	20,000-22,000	น้ำเงิน	ส้ม
490-550	18,000-20,000	เขียว	แดง
550-580	17,000-18,000	เหลือง	ม่วง
580-650	15,000-17,000	ส้ม	น้ำเงิน
650-700	14,000-15,000	แดง	เขียว
>700	<14,000	อินฟราเรด	-

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 380)

กฎการดูดกลืนแสงของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert absorption law)

กฎของเบียร์และแลมเบิร์ตสามารถนำมาใช้อธิบายการดูดกลืนแสงของสารประกอบได้ โดยไม่คิดถึงกรกระเจิงแสง (scattering of light) และการสะท้อนกลับ (reflection) ของแสงบนผิวของภาชนะใส่สารตัวอย่าง เมื่อกำหนดค่าความยาวคลื่นของแสงและชนิดของสารตัวอย่าง สามารถคำนวณค่าการดูดกลืนแสงของสารประกอบได้ ดังแสดงในภาพที่ 6.2



ภาพที่ 6.2 แสดงการดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่าง
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 381)

จากกฎของเบียร์และแลมเบิร์ตแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของแสงที่ถูกดูดกลืนกับความเข้มข้นของสารตัวอย่างดังนี้

$$\log I_0/I = A = \epsilon l c$$

กำหนดให้	I_0	คือ	ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ (intensity of incident light)
	I	คือ	ความเข้มของแสงที่ผ่านออกมา (intensity of transmitted light)
	A	คือ	แอมซอร์เบ้นซ์ (absorbance)
	ϵ	คือ	ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ (molar absorptivity) มีหน่วยเป็น $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
	l	คือ	ความยาวของสารละลายที่แสงผ่าน มีหน่วยเป็น cm
	c	คือ	ความเข้มข้นของสารละลาย มีหน่วยเป็น $mol \cdot L^{-1}$

จากสมการ พบว่า ค่าแอมซอร์เบ้นซ์ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่างความเข้มข้นและระยะทางที่แสงผ่านสารตัวอย่าง ถ้าสารตัวอย่างมีความเข้มข้น $1.00 \text{ mol } L^{-1}$ ภาชนะที่ใส่สารตัวอย่างมีความยาว 1.00 cm และค่า ϵ เท่ากับ $1.00 \text{ L } mol^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่ความยาวคลื่นค่าหนึ่งจะคำนวณค่าแอมซอร์เบ้นซ์ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 A &= \epsilon l c \\
 A &= (1.00 \text{ L } mol^{-1} \text{ cm}^{-1}) (1.00 \text{ cm}) (1.00 \text{ mol } L^{-1}) \\
 A &= 1.00 \\
 \log I_0/I &= 1.00 \\
 I_0/I &= 10.0
 \end{aligned}$$

ถ้าค่า $A = 1.00$ แสดงว่าสารตัวอย่างสามารถดูดกลืนแสงได้ 90% ถ้า ค่า $A = 2$ แสดงว่าสารตัวอย่างสามารถดูดกลืนแสงได้ 99%

สเปกตรัมที่เกิดขึ้นได้จากการเขียนกราฟระหว่างค่าแอมพลิจูดกับค่าความยาวคลื่น จะได้สเปกตรัมมีลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด หรืออาจเขียนกราฟระหว่างค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ (ϵ) กับค่าความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น ก็จะได้สเปกตรัมเฉพาะของสารเช่นกัน ดังแสดงในภาพที่ 6.1 เป็นภาพสเปกตรัมดูดกลืนของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

เลขควอนตัมของอะตอมหลายอิเล็กตรอน (quantum numbers of multielectron atoms)

ในอะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัวการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมเหล่านั้นต้องคำนึงถึงกฎเหล่านี้คือ

1. เมื่อจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบใดแล้วอะตอมนั้นต้องมีพลังงานน้อยที่สุด
2. หลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) กล่าวว่า อิเล็กตรอนแต่ละตัวในอะตอมจะไม่มีเลขควอนตัมทั้ง 4 เหมือนกันเลย

3. กฎของฮุนด์ (Hund's rule) การจัดอิเล็กตรอนลงในออร์บิทัลจะต้องทำให้สปินรวมมีค่าสูงสุด หรือกล่าวว่าจะต้องมีจำนวนสปินขนาน (parallel spin) สูงสุด อิเล็กตรอนสองตัวจัดอยู่ในออร์บิทัลเดียวกันจะมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนที่จัดอยู่ออร์บิทัลละหนึ่งตัว เพราะอิเล็กตรอนในออร์บิทัลเดียวกันมีแรงผลัทางไฟฟ้าสถิตซึ่งกันและกัน ค่ามัลติพลิตี (multiplicity) หมายถึง จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวบวก 1 หรือ $n + 1$ ตารางที่ 6.2 แสดงค่ามัลติพลิตีของการจัดเรียงอิเล็กตรอน 1-6 ตัวในแบบต่างๆ ของ p-ออร์บิทัล

ตารางที่ 6.2 แสดงค่ามัลติพลิตีของการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล

จำนวนอิเล็กตรอน	การจัดเรียงอิเล็กตรอนใน p-ออร์บิทัล			จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว	ค่ามัลติพลิตี
1	\uparrow	—	—	1	2
2	\uparrow	\uparrow	—	2	3
3	\uparrow	\uparrow	\uparrow	3	4
4	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	2	3
5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	1	2
6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	0	1

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 35)

เมื่ออิเล็กตรอนสองตัวมาอยู่ในออร์บิทัลเดียวกันจะผลักซึ่งกันและกัน เนื่องจากอิเล็กตรอนมีประจุไฟฟ้าลบ ซึ่งเป็นไปตามกฎของคูลอมบ์ (P_c) ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงชอบที่จะอยู่เป็นอิเล็กตรอนเดี่ยว (ออร์บิทัลละ 1 ตัว) มากกว่าที่จะมาจับคู่กัน

สำหรับพลังงานการแลกเปลี่ยน (P_e) พลังงานนี้จะมีค่ามากหรือน้อยขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่สามารถแลกเปลี่ยนตำแหน่งกัน (รายละเอียดในบทที่ 5) ทั้งค่า P_c และ P_e รวมทั้งกฎต่างๆ ที่กล่าวมาแล้วจะเป็นตัวกำหนดการจัดเรียงอิเล็กตรอนของอะตอม ถ้าพิจารณาการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ C คือ $1s^2 2s^2 2p^2$ ในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ 2p-ออร์บิทัล ซึ่งมีออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันสามออร์บิทัลหรือทริเปิลดีเจนเนอเรซี การจัดเรียงอิเล็กตรอนที่เสถียรที่สุดของ 2p-ออร์บิทัล คือ



อิเล็กตรอนแต่ละตัวใน 2p-ออร์บิทัลของคาร์บอนมีเลขควอนตัมดังนี้คือ $n = 2$ $l = 1$ m_l อาจเป็น $+1$ หรือ 0 หรือ -1 และ $m_s = +1/2$ หรือ $-1/2$

อิเล็กตรอนทั้งสองตัวใน 2p-ออร์บิทัลของคาร์บอนถึงแม้ว่าจะจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบอิเล็กตรอนเดี่ยว สามารถเกิดอันตรกิริยาซึ่งกันและกันหรือการคู่ควบ (coupling) ของสนามแม่เหล็กที่เกิดจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและสปินของอิเล็กตรอน

ค่า m_l และ m_s ของอิเล็กตรอนแต่ละตัวในอะตอมสามารถรวมกันเป็นเลขควอนตัมของอะตอม (atomic quantum numbers) คือ M_L และ M_S ดังนี้

$$M_L = \sum m_l$$

$$M_S = \sum m_s$$

นอกจากนี้ยังมีเลขควอนตัมของอะตอมอีก 3 ตัว คือ L S และ J ซึ่งเลขควอนตัมทั้ง 3 นี้ใช้อธิบายพลังงานและสมมาตรของอะตอมหรือไอออนและใช้อธิบายสถานะของอะตอมหลายอิเล็กตรอน

L หมายถึง ค่าโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัลรวม (total orbital angular momentum)

S หมายถึง ค่าโมเมนตัมเชิงมุมสปินรวม (total spin angular momentum)

J หมายถึง โมเมนตัมเชิงมุมรวม (total angular momentum)

ค่าโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัลรวม (L) เกิดจากการคู่ควบโมเมนตัมเชิงมุมออร์บิทัลหรือการคู่ควบแบบ L-L (L - L coupling) ดังนั้นค่า L มีค่าเท่ากับ 1 ของอิเล็กตรอนที่เกิดการคู่ควบมารวมกัน ดังนี้

$$L = l_1 + l_2 + \dots + l_n \quad l_1 + l_2 + \dots + l_n - 1 \quad l_1 + l_2 + \dots + l_n - 2, \dots$$

เนื่องจาก L มีหลายค่าดังนั้นการพิจารณาค่าสูงสุดและต่ำสุดของ L ทำได้ดังนี้

1. ถ้าอิเล็กตรอนที่มาคู่ควบกันมีค่า l เท่ากัน ค่า L สูงสุดคือ 2l ส่วนค่าต่ำสุดคือ 0 เช่น จะหาค่า L ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d² อิเล็กตรอน 2 ตัว มีค่า l = 2 ทั้ง 2 ตัว ค่า L สูงสุดคือ 4 (2l = 2×2) และค่า L ต่ำสุดคือ 0 ดังนั้นค่า L ที่เป็นไปได้ทั้งหมดคือ L = 4 3 2 1 0

2. ถ้าอิเล็กตรอนที่มาคู่ควบกันมีค่า l บางตัวไม่เท่ากัน ค่า L สูงสุด หาได้จาก l₁+l₂+...+l_n ส่วน ค่า L ต่ำสุดเท่ากับผลต่างของค่า l สูงสุดกับผลรวมของค่า l ที่เหลือ เช่น จงหาค่า L ของอะตอมที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ 2p¹ 3p¹ 4f¹ อิเล็กตรอนทั้ง 3 ตัวมีค่า l เท่ากับ 1 1 และ 3 ตามลำดับ ดังนั้นค่า L สูงสุดคือ 5 (l₁+l₂+l₃ = 1+1+3 = 5) ค่า L ต่ำสุดคือ 1 (3-1-1)

ค่า L แสดงสถานะอะตอม (atomic state) ดังนี้

L	=	0	แสดงสถานะ	S
L	=	1	แสดงสถานะ	P
L	=	2	แสดงสถานะ	D
L	=	3	แสดงสถานะ	F
L	=	4	แสดงสถานะ	G เป็นต้น

ค่าโมเมนต์เชิงมุมสปินรวม (S) เกิดจากการคู่ควบโมเมนต์เชิงสปินหรือการคู่ควบแบบ S-S (S-S coupling) ดังนั้นค่า S มีค่าเท่ากับผลรวมของสปินของอิเล็กตรอนที่เกิดคู่ควบ ดังนี้ กำหนดให้ s คือ สปินของอิเล็กตรอนแต่ละตัว

เนื่องจาก S มีหลายค่าเช่นเดียวกับ L การพิจารณาค่าสูงสุดและต่ำสุดของ S ทำได้ดังนี้

1. เมื่อมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่

$$S = s_1 + s_2 + \dots + s_n \quad s_1 + s_2 + \dots + s_n - 1 \quad \dots 0$$

2. เมื่อมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่

$$S = s_1 + s_2 + \dots + s_n \quad s_1 + s_2 + \dots + s_n - 1 \quad \dots 1/2$$

ตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมแบบ d² ค่า S ที่เป็นไปได้มีดังนี้

$$S = 1/2 + 1/2 \quad 1/2 + 1/2 - 1 \dots$$

$$S = 1 \quad 0$$

ในกรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนในอะตอมแบบ 2p¹ 3p¹ 4f¹ ค่า S ที่เป็นไปได้มีดังนี้

$$S = 1/2 + 1/2 + 1/2 \quad 1/2 + 1/2 + 1/2 - 1$$

$$S = 3/2 \quad 1/2$$

ค่า S ใช้สำหรับคำนวณหาค่าสปินมัลติพลีซิตี หาได้จากสูตร

ค่าสปินมัลติพลีซิตี	=	$2S + 1$	
$S = 0$		สปินมัลติพลีซิตี	1
$S = 1/2$		สปินมัลติพลีซิตี	2
$S = 1$		สปินมัลติพลีซิตี	3
$S = 3/2$		สปินมัลติพลีซิตี	4
$S = 2$		สปินมัลติพลีซิตี	5
			เป็นต้น

ค่าสปินมัลติพลีซิตีเขียนเป็นตัวยกทางด้านซ้ายของตัวอักษรที่แสดงสถานะ เช่น 1S 3P 4D 5F เป็นต้น ค่าสปินมัลติพลีซิตีมีชื่อเรียกดังนี้

สปินมัลติพลีซิตี 1	เรียกว่า	ซิงเกิลต (singlet)
สปินมัลติพลีซิตี 2	เรียกว่า	ดับเบิลต (doublet)
สปินมัลติพลีซิตี 3	เรียกว่า	ทริพลต (triplet)
สปินมัลติพลีซิตี 4	เรียกว่า	ควอร์เทต (quartet)

ตัวอย่าง 1S (ซิงเกิลต S) ที่สถานะ S นี้มีค่า $L = 0$ $M_L = 0$ ค่าสปินมัลติพลีซิตี = 1 แสดงว่าค่า $S = 0$, $M_S = 0$ ด้วย

ตัวอย่าง 2P (ดับเบิลต P) ที่สถานะ P นี้มีค่า $L = 1$ M_L สามารถเป็นไปได้ 3 ค่า คือ $+1$ 0 และ -1 ค่าสปินมัลติพลีซิตี = 2 แสดงว่า $S = 1/2$ และ M_S สามารถเป็นไปได้ 2 ค่า คือ $+1/2$ และ $-1/2$

สถานะอะตอมที่แสดงด้วยค่า S และ L เรียกว่า เทอมไอออนอิสระ (free-ion terms) หรือ เทอมรัสเซลล์-ซอนด์เลอร์ (Russell-Saunders terms) เนื่องจากค่าเหล่านี้ใช้อธิบายเฉพาะอะตอมหรือไอออนที่ไม่มีลิแกนด์ แต่สัญลักษณ์ที่เขียนแสดงค่า S และ L และค่ามัลติพลีซิตี เรียกว่า เทอมสัญลักษณ์ (term symbols) เช่น 1S 2P 3D 5F เป็นต้น

ค่าโมเมนต์เชิงมุมรวม (J) หรือเรียกอีกอย่างว่า การคู่ควบของรัสเซลล์-ซอนด์เลอร์ (Russell-Saunders coupling) หรือ การคู่ควบสปิน-ออร์บิต (spin-orbit coupling) หรือ การคู่ควบ $L-S$ ($L-S$ coupling) ค่า J ได้จากการรวมเวกเตอร์ L และ S ดังนี้

$$J = L+S \quad L+S-1 \quad L+S-2 \quad \dots \quad |L-S|$$

ค่า J นี้จะเขียนห้อยด้านขวามือของสัญลักษณ์

เทอมสัญลักษณ์ทั่วไปคือ $^{2s+1}L_J$ เช่น 3P_0 3P_1 เป็นต้น

เมื่ออะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็กหรือกำลังพิจารณาการคู่ควบสปินจึงจะระบุค่า J ในเทอมสัญลักษณ์ แต่โดยทั่วไปจะไม่ระบุในเทอมสัญลักษณ์

การหาทอมสัญลักษณ์ของอะตอม

การหาทอมสัญลักษณ์ของอะตอมหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว พิจารณา
ค่า L และ S ก็สามารถเขียนได้เอง เช่น

อะตอมที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ s^1 อิเล็กตรอนนี้มีเลขควอนตัม $l = 0$ และ
 $s = 1/2$ ดังนั้น $L = 0$ (สถานะ S) และ $S = 1/2$ ค่าสปินมัลติพลิตี $(2S+1) = 2$

ทอมสัญลักษณ์คือ 2S

อะตอมที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ p^1 อิเล็กตรอนนี้มีเลขควอนตัม $l = 1$ และ $s = 1/2$
ดังนั้น $L = 1$ (สถานะ P) และ $S = 1/2$ ค่าสปินมัลติพลิตี $(2S+1) = 2$

ทอมสัญลักษณ์คือ 2P

การหาทอมสัญลักษณ์ของไอออนหรืออะตอมหลายอิเล็กตรอนค่อนข้างยุ่งยาก
เนื่องจากอิเล็กตรอนเกิดอันตรกิริยากัน หรือเกิดการคู่ควบกันดังกล่าวแล้ว วิธีการหาทอมสัญลักษณ์
แบ่งเป็น 2 แบบ คือ

1. อะตอมที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแล้วมีเลขควอนตัม n, l เหมือนกัน เช่น การจัดเรียง
อิเล็กตรอนแบบ p^2 d^2 เป็นต้น การหาทอมสัญลักษณ์จะต้องหาค่า L M_L S และ M_S ค่า M_L
และ M_S ทำให้เกิดไมโครสเตต (microstate) ซึ่งเกิดจากการรวมกันของค่า m_l และ m_s ของแต่ละ
อิเล็กตรอนหรือเรียกว่า แบบการจัดของอิเล็กตรอนที่เป็นไปได้ การหาทอมสัญลักษณ์ของ
อะตอมคาร์บอนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $1s^2 2s^2 2p^2$ จะหาทอมสัญลักษณ์ของ $2p^2$ เท่านั้น
ส่วน $1s^2$ และ $2s^2$ มีอิเล็กตรอนเต็มออร์บิทัลจึงไม่นำมาหาทอมสัญลักษณ์

เลขควอนตัมของอิเล็กตรอน 2 ตัวใน $2p$ คือ $n = 2$ $l = 1$ $m_l = 1$ 0 -1
 $m_s = 1/2$ หรือ $-1/2$ หาทอมสัญลักษณ์ได้ดังนี้

$$\text{ค่า } L = 1+1 = 2$$

$$\begin{aligned} \text{ค่า } M_L &= L \quad L-1 \quad \dots \quad -L \\ &= 2 \quad 1 \quad 0 \quad -1 \quad -2 \end{aligned}$$

$$\text{ค่า } S = 1/2 + 1/2 = 1$$

$$\begin{aligned} \text{ค่า } M_S &= S \quad S-1, \dots, -S \\ &= 1 \quad 0 \quad -1 \end{aligned}$$

นำค่า M_L และ M_S ไปทำตารางไมโครสเตต โดยยึดหลักการกีดกันของเพาลี
ที่กล่าวว่า อิเล็กตรอนสองตัวในออร์บิทัลเดียวกันจะมีเลขควอนตัมทั้ง 4 เหมือนกันไม่ได้ เช่น

$$\text{อิเล็กตรอนตัวที่ 1 มีค่า } n = 2 \quad l = 1 \quad m_l = +1 \quad m_s = +1/2$$

อิเล็กตรอนตัวที่ 2 มีค่า $n = 2$ $l = 1$ $m_l = 0$ $m_s = -1/2$

นำตัวเลขควอนตัมของอิเล็กตรอนไปเขียนเป็นสัญลักษณ์ลงในตารางไมโครสเตต
ดังนี้

อิเล็กตรอนตัวที่ 1 $m_l = +1$ $m_s = +1/2$ ใช้สัญลักษณ์ 1^+

อิเล็กตรอนตัวที่ 2 $m_l = 0$ $m_s = -1/2$ ใช้สัญลักษณ์ 0^-

ดังนั้นจึงเขียนสัญลักษณ์ลงในตาราง คือ $1^+ 0^-$ สัญลักษณ์นี้เรียกว่า 1 ไมโครสเตต
ส่วนไมโครสเตตอื่นๆ ที่เป็นไปได้แสดงในตารางที่ 6.3

ตารางที่ 6.3 แสดงไมโครสเตตของ p^2

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+2		$1^+ 1^-$	
	+1	$1^- 0^-$	$1^+ 0^-$ $1^- 0^+$	$1^+ 0^+$
	0	$-1^- 1^-$	$-1^+ 1^-$ $0^+ 0^-$ $-1^- 1^+$	$-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$	$-1^+ 0^+$
	-2		$-1^+ -1^-$	

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 383)

การเขียนสัญลักษณ์ลงในตารางมีข้อควรระมัดระวัง 2 ข้อ คือ

1. ต้องแน่ใจว่าอิเล็กตรอน 2 ตัวในไมโครสเตตเดียวกันมีเลขควอนตัมทั้ง 4
ไม่เหมือนกัน

2. การนับจำนวนไมโครสเตตทั้งหมดจะต้องไม่มีไมโครสเตตซ้ำกันเช่น $(1^+ 0^-)$
และ $(0^- 1^+)$ เป็นไมโครสเตตเดียวกัน หรือ $(0^+ 0^-)$ และ $(0^- 0^+)$ ก็เช่นกัน

จำนวนไมโครสเตตของ p^2 มีทั้งหมด 15 ไมโครสเตต ดังแสดงในตารางที่ 6.3
แต่ละไมโครสเตตแสดงเทอมสัญลักษณ์ต่างๆ กัน แต่มีไมโครสเตตที่ต้องพิจารณาเป็นหลักดังนี้

1. ไมโครสเตตที่มีค่า M_L สูงสุด ได้แก่ $(1^+ 1^-)$ ซึ่ง $L = 2$ $S = 0$ ค่าสปิน
มัลติพลีซิตี = 1 เทอมสัญลักษณ์คือ 1D

2. ไมโครสเตตที่มีค่า M_S สูงสุด $(1^+ 0^+)$ ซึ่ง $L = 1$ $S = 1$ ค่าสปิน
มัลติพลีซิตี = 3 เทอมสัญลักษณ์คือ 3P

3. ไมโครสเตตที่มีค่า M_L และ M_S ต่ำสุด $(0^+ 0^-)$ ซึ่ง $L = 0$ $S = 0$ ค่าสปิน
มัลติพลีซิตี = 1 เทอมสัญลักษณ์คือ 1S

การหาเทอมสัญลักษณ์ของไมโครสเตตอื่นๆ ให้พิจารณาจากการจัดเรียงอิเล็กตรอน
แต่ละตัวของ p-ออร์บิทัลว่ามีโอกาสอยู่ในออร์บิทัลได้บ้างและมีสปินแบบใดตั้งสรุปไว้ใน ตารางที่
6.4

ตารางที่ 6.4 แสดงเทอมสัญลักษณ์ของไมโครสเตตต่างใน p^2

	m_l			M_L	M_S	Term Symbols
	+1	0	-1			
1	↑↓			2	0	1D
2	↑	↓		1	-1	3P
3	↑	↓		1	0	3P 1D
4	↓	↑		1	0	
5	↑	↑		1	1	3P
6	↓		↓	0	-1	3P
7	↓		↑	0	0	1D 3P 1S
8		↑↓		0	0	
9	↑		↓	0	0	
10	↑		↑	0	1	3P
11		↓	↓	-1	-1	3P
12		↓	↑	-1	0	3P 1D
13		↑	↓	-1	0	3P 1D
14		↑	↑	-1	1	3P
15			↑↓	-2	0	1D

จากตารางที่ 6.4 เทอมสัญลักษณ์ของแต่ละไมโครสเตตเมื่อนำมาพิจารณาจะมีอยู่ 3 ชนิด
คือ 1D 3P 1S

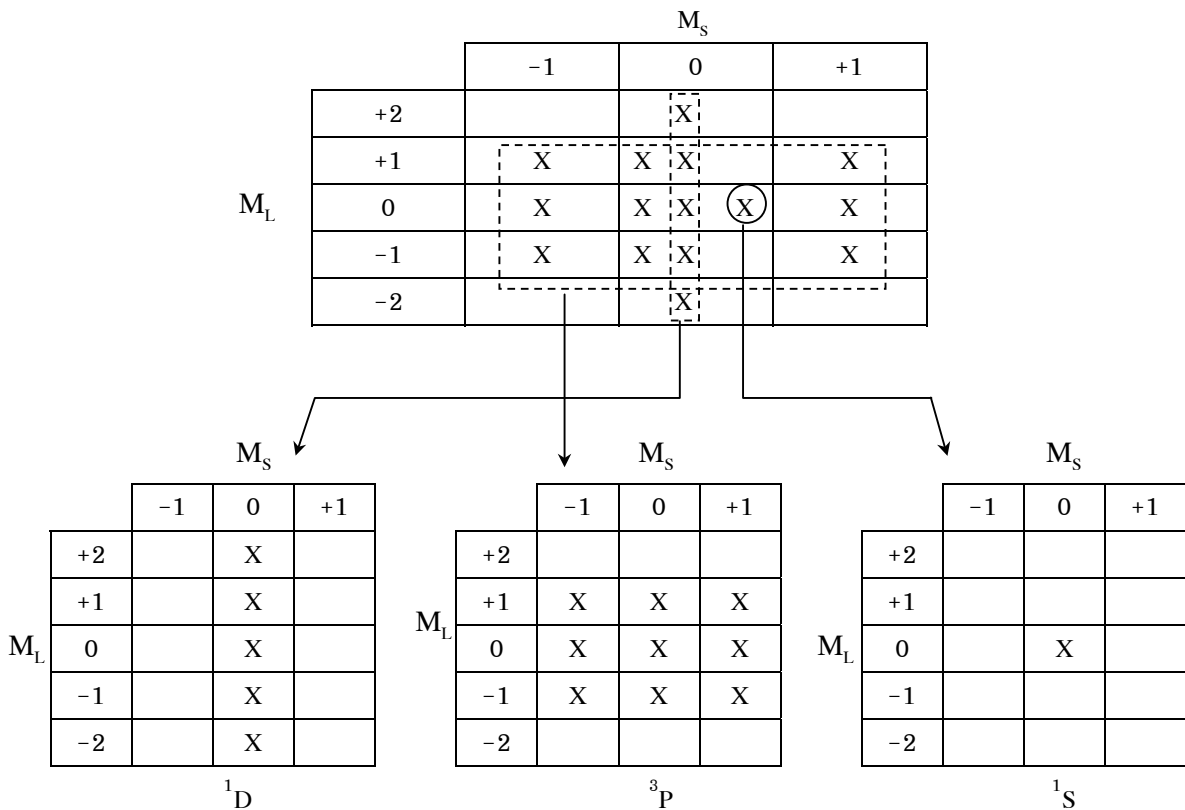
การทำตารางไมโครสเตตแบบย่อและใช้ตารางนั้นเพื่อหาเทอมสัญลักษณ์ ตัวอย่างเช่น เทอมสัญลักษณ์ 1S (ซิงเกิลต S) มีค่า $L = 0$ $M_L = 0$ ค่าสปินมัลติพลิซิติ $(2S + 1) = 1$ ค่า $S = 0$ และ $M_S = 0$ ทำตารางไมโครสเตตและตารางไมโครสเตตแบบย่อได้ดังนี้



ในตารางไมโครสเตตแบบย่อใช้ X แทนไมโครสเตต ($0^+ \ 0^-$) และ X มีเทอมสัญลักษณ์คือ 1S

จากตารางที่ 6.3 นำมาทำตารางไมโครสเตตแบบย่อและแสดงให้เห็นว่าแต่ละไมโครสเตตมีเทอมสัญลักษณ์ชนิดใด ดังแสดงในตารางที่ 6.5

ตารางที่ 6.5 แสดงไมโครสเตตแบบย่อของ p^2



ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 387)

จากตารางไมโครสเตตแบบย่อ จำนวนไมโครสเตตทั้งหมด 15 ไมโครสเตต สามารถเขียนเป็นเทอมสัญลักษณ์ได้ 3 ชนิด คือ 1D จำนวน 6 ไมโครสเตต 3P จำนวน 9 ไมโครสเตต และ 1S จำนวน 1 ไมโครสเตต

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ก็สามารถนำมาทำตารางไมโครสเตตได้เช่นเดียวกับ p^2 แต่จะได้จำนวนไมโครสเตตมากกว่า เนื่องจาก d -ออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน 5 ออร์บิทัล ทำให้เกิดไมโครสเตตได้ถึง 45 ไมโครสเตต สำหรับ 2 อิเล็กตรอน เทอมสัญลักษณ์ที่เกิดขึ้นมี 5 ชนิด คือ 1G 3F 1D 3P 1S เทอมสัญลักษณ์แต่ละชนิดเกิดจากไมโครสเตตจำนวนต่างๆ กันดังนี้

1G	จำนวน	9	ไมโครสเตต
3F	จำนวน	21	ไมโครสเตต
1D	จำนวน	5	ไมโครสเตต
3P	จำนวน	9	ไมโครสเตต
1S	จำนวน	1	ไมโครสเตต
	รวม	45	ไมโครสเตต (Shriver & Atkins, 1999 : 441)

2. อะตอมที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแล้วมีอิเล็กตรอนเดี่ยวที่มีค่า n, l ต่างกัน เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $1s^1 2p^1$ การหาเทอมสัญลักษณ์โดยการสร้างตารางไมโครสเตตทำได้ดังนี้

อิเล็กตรอนใน s - ออร์บิทัลมีเลขควอนตัมคือ

$$n = 1 \quad l = 0 \quad m_l = 0 \quad m_s = +1/2$$

ส่วนอิเล็กตรอนใน p -ออร์บิทัลมีเลขควอนตัมคือ

$$n = 2 \quad l = 1 \quad m_l = 1 \quad 0 \quad -1 \quad m_s = +1/2$$

การหาค่าเทอมสัญลักษณ์เริ่มจากการหาค่าต่างๆ ดังนี้

$$\text{ค่า } L = 0+1 = 1$$

$$\text{ค่า } M_L = 1 \quad 0 \quad -1$$

$$\text{ค่า } S = 1/2 + 1/2 = 1$$

$$\text{ค่า } M_S = 1 \quad 0 \quad -1$$

นำค่า M_L และ M_S ไปทำตารางไมโครสเตตได้ดังแสดงในตารางที่ 6.6

ตารางที่ 6.6 แสดงไมโครสเตตของ $1s^1 2p^1$

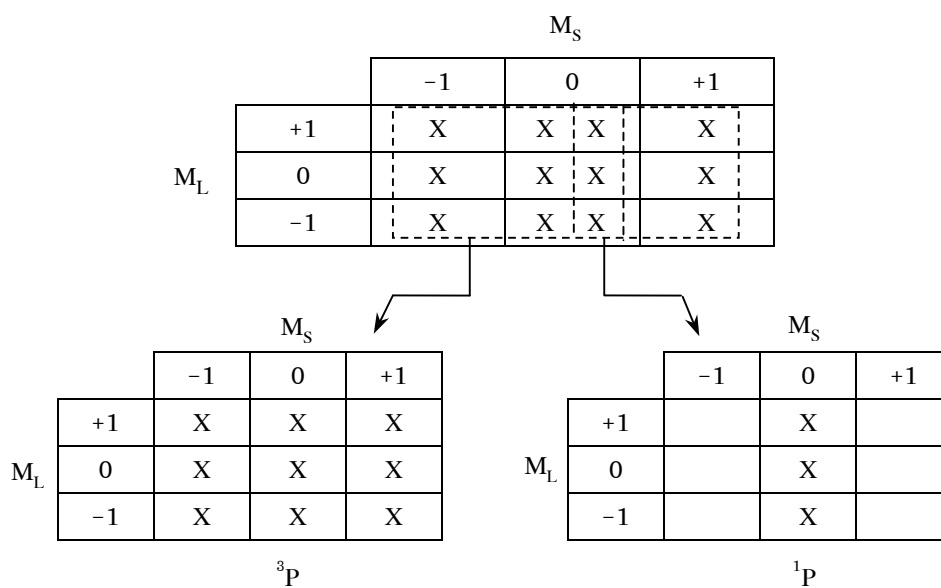
		M _s		
		-1	0	+1
M _L	+1	$0^- 1^-$	$0^- 1^+$ $0^+ 1^-$	$0^+ 1^+$
	0	$0^- 0^-$	$0^+ 0^-$ $0^- 0^+$	$0^+ 0^+$
	-1	$0^- -1^-$	$0^- -1^+$ $0^+ -1^-$	$0^+ -1^+$

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 383)

จากตารางไมโครสเตต ($0^+ 0^-$) กับ ($0^- 0^+$) ไมโครสเตตทั้งสองนี้แตกต่างกันเนื่องจากอิเล็กตรอนตัวหนึ่งอยู่ใน s-ออร์บิทัล ส่วนอิเล็กตรอนตัวที่ 2 อยู่ใน p- ออร์บิทัล ดังนั้น ($0^+ 0^-$) และ ($0^- 0^+$) นับเป็น 2 ไมโครสเตต จำนวนไมโครสเตตทั้งหมดเป็น 12 ไมโครสเตต

การทำตารางไมโครสเตตแบบย่อได้ดังตารางที่ 6.7

ตารางที่ 6.7 แสดงไมโครสเตตแบบย่อของ $1s^1 2p^1$



ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 387)

เทอมสัญลักษณ์ที่เกิดขึ้นจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $1s^1 2p^1$ คือ 3P และ 1P

3P จะมีค่า $L = 1$ $S = 1$ ค่าสปินมัลติพลิตี = 3

1P จะมีค่า $L = 1$ $S = 0$ ค่าสปินมัลติพลิตี = 1

จำนวนไมโครสเตตทั้งหมด 12 ไมโครสเตต เทอมสัญลักษณ์ 3P จำนวน 9 ไมโครสเตต และ 1P จำนวน 3 ไมโครสเตต

เทอมสัญลักษณ์ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลของโลหะทรานซิชัน แสดงในตารางที่ 6.8

ตารางที่ 6.8 แสดงเทอมสัญลักษณ์ของการจัดเรียงอิเล็กตรอน $d^1 - d^{10}$ ที่มีค่า n เท่ากัน

การจัดเรียงอิเล็กตรอน	เทอมสัญลักษณ์
d^1	2D
d^2	1S 1D 1G 3P 3F
d^3	2D 4P 4F 2P 2D 2F 2G 2H
d^4	5D 1S 1D 1G 3P 3F 3P 3D 3F 3G 3H 1S 1D 1F 1G 1I
d^5	2D 4P 4F 2P 2D 2F 2G 2H 2S 2D 2F 2G 2I 4D 4G 6S
d^6 เหมือน d^4	
d^7 เหมือน d^3	
d^8 เหมือน d^2	
d^9 เหมือน d^1	
d^{10}	1S

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 389)

จากตารางที่ 6.8 การจัดเรียงอิเล็กตรอน d^1 กับ d^9 มีเทอมสัญลักษณ์เหมือนกัน เนื่องจากมีอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่ากันรวมทั้ง d^2 กับ d^8 d^3 กับ d^7 และ d^4 กับ d^6 ก็เช่นกัน

สถานะพลังงาน (energy states) ของเทอมสัญลักษณ์

แต่ละเทอมสัญลักษณ์ของอะตอมจะมีพลังงานแตกต่างกันในการหาสถานะพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ใช้กฎของฮุนด์ดังนี้

1. เทอมสัญลักษณ์ที่มีพลังงานต่ำสุด (สถานะพื้น) จะต้องมีการสปินมัลติพลิตีสูงสุด เช่น อะตอมคาร์บอนมีเทอมสัญลักษณ์คือ $1D$ $1S$ $3P$ เทอมที่มีพลังงานต่ำสุดคือ $3P$ หรือเรียกว่า $3P$ คือสถานะพื้น

2. เทอมสัญลักษณ์ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 เช่น Ti^{2+} มีเทอมสัญลักษณ์ดังนี้คือ $3F$ $3P$ $1S$ $1D$ $1G$ จากกฎทั้งสองข้อสามารถทำนายการเรียงลำดับพลังงานเทอมสัญลักษณ์เหล่านี้ได้ดังนี้

อะตอมหรือไอออนที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 เช่น Ti^{2+} มีเทอมสัญลักษณ์ดังนี้คือ $3F$ $3P$ $1S$ $1D$ $1G$ จากกฎทั้งสองข้อสามารถทำนายการเรียงลำดับพลังงานเทอมสัญลักษณ์เหล่านี้ได้ดังนี้

$${}^3F < {}^3P < {}^1G < {}^1D < {}^1S$$

แต่จากการศึกษาทางสเปกโทรสโคปีของ Ti^{2+} พบว่าลำดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ต่างไปจากการทำนายคือ

${}^3F < {}^1D < {}^3P < {}^1G < {}^1S$ (Shriver & Atkins, 1999 : 442) แสดงว่าเราไม่สามารถใช้กฎเหล่านี้ทำนายลำดับพลังงานที่ถูกต้องของเทอมสัญลักษณ์เหล่านี้ได้

3. เทอมสัญลักษณ์มีค่า S และ L เท่ากัน ให้พิจารณาระดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์จากค่า J คือ J ที่มีค่าน้อยจะมีพลังงานต่ำสุดถ้าอิเล็กตรอนในชั้นย่อย (subshell) น้อยกว่าจำนวนครึ่งหนึ่ง (half-filled) ของชั้นย่อยนั้น และ J ที่มีค่ามากจะมีพลังงานต่ำสุดถ้ามีอิเล็กตรอนในชั้นย่อยมากกว่าจำนวนครึ่งหนึ่งของชั้นย่อยนั้น ถ้ามีอิเล็กตรอนในชั้นย่อยจำนวนครึ่งหนึ่งของการบรรจุในชั้นย่อยนั้น ค่า J จะมีเพียงค่าเดียว (Miessler & Tarr, 2004 : 388)

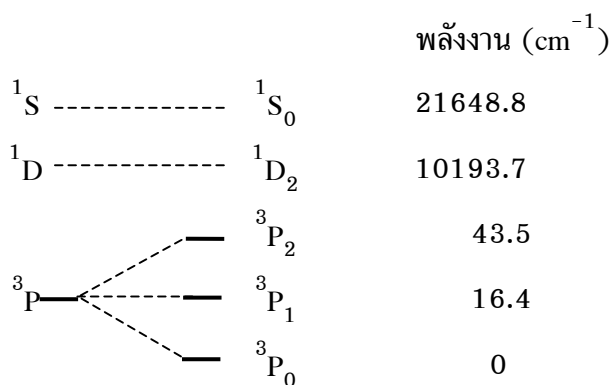
ตัวอย่างการหาค่า J สำหรับเทอมสัญลักษณ์ของ $2p^2$ ซึ่งมี 3 เทอม คือ $3D$ $1S$ และ $3P$

$1S$ มีค่า $L = 0$ $S = 0$ ดังนั้น $J = 0+0 = 0$ เทอมสัญลักษณ์ของ $1S$ คือ $1S_0$

$1D$ มีค่า $L = 2$ $S = 0$ ดังนั้น $J = 2+0 = 2$ เทอมสัญลักษณ์ของ $1D$ คือ $1D_2$

$3P$ มีค่า $L = 1$ $S = 1$ ดังนั้น $J = 1+1$ $1+1-1$ $1+1-2$ J จึงมีได้ 3 ค่า คือ 2 1 และ 0 เทอมสัญลักษณ์ของ $3P$ จึงมี 3 เทอมคือ $3P_2$ $3P_1$ และ $3P_0$

จากกฎข้อ 3 กล่าวได้ว่า 3P_0 มีพลังงานต่ำสุด แผนภูมิต่อไปนี้แสดงพลังงานของแต่ละเทอมสัญลักษณ์ ที่มีการศึกษาไว้แล้ว (Miessler & Tarr, 2004 : 388) ดังนี้



จากกฎทั้ง 3 ข้อ สามารถหาพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^1 - d^{10}$ ได้ดังแสดงในตารางที่ 6.9

ตารางที่ 6.9 แสดงเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $d^1 - d^{10}$

การจัดเรียงอิเล็กตรอน	เทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น
d^1 และ d^9	2D
d^2 และ d^8	3F
d^3 และ d^7	4F
d^4 และ d^6	5D
d^5	6S

ที่มา : (Jones, 2001 : 136)

การแยกเทอมสัญลักษณ์ของไอออนอิสระในสนามผลึก

สารประกอบโคออร์ดิเนชันรูปทรงแปดหน้า ลิแกนด์ (มอโนเดนเทต) ทั้ง 6 ตัว จะทำให้เกิดสนามผลึกมีผลทำให้พลังงานของออร์บิทัลต่างๆ แตกต่างกัน ด้วยค่า Δ_0 ดังนั้น เทอมสัญลักษณ์ต่างๆ ของไอออนอิสระหรืออะตอมอิสระเมื่ออยู่ในสนามผลึกก็จะมีพลังงานต่างกัน เทอมสัญลักษณ์เหล่านี้จะแยกออกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยหรือสถานะย่อย (substate) เหมือนออร์บิทัลต่างๆ ดังนี้

เทอมสัญลักษณ์ S	แยกได้เช่นเดียวกับ	s-ออร์บิทัล
เทอมสัญลักษณ์ P	แยกได้เช่นเดียวกับ	p-ออร์บิทัล
เทอมสัญลักษณ์ D	แยกได้เช่นเดียวกับ	d-ออร์บิทัล
เทอมสัญลักษณ์ F	แยกได้เช่นเดียวกับ	f-ออร์บิทัล

ตัวอย่างการแยกเทอมสัญลักษณ์เป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยหรือสถานะย่อยที่อยู่ในสนามทรงแปดหน้าแสดงในตารางที่ 6.10

ตารางที่ 6.10 แสดงการแยกของเทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึกของรูปทรงแปดหน้า

เทอมสัญลักษณ์	เทอมสัญลักษณ์ย่อยในสนามผลึก
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$E_g + T_{2g}$
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 392)

จากตารางที่ 6.10 เทอมสัญลักษณ์ย่อยต่างๆ ที่เกิดในสนามผลึกทรงแปดหน้าจะมี A E และ T ซึ่งมีความหมายดังนี้

A หมายถึง เทอมที่มีระดับพลังงานเดี่ยวที่เท่ากัน (single degenerate)

E หมายถึง เทอมที่มีสองระดับพลังงานที่เท่ากัน (doubly degenerate)

T หมายถึง เทอมที่มีสามระดับพลังงานที่เท่ากัน (triple degenerate)

เทอมสัญลักษณ์ย่อยทุกตัวมีตัวห้อยข้างท้ายเป็น g ทั้งหมด เนื่องจากโมเลกุลหรือไอออนรูปทรงแปดหน้า เป็นโมเลกุลที่มีศูนย์กลางสมมาตร เทอมสัญลักษณ์ P และ F มีตัวห้อยข้างท้ายเป็น g เช่นกัน ทั้ง ๆ ที่ p -ออร์บิทัลเมื่ออยู่ในสนามผลึกจะแยกเป็น T_{1u} (ตัวห้อยข้างท้ายเป็น u) ส่วน f -ออร์บิทัลจะถูกแยกเป็น a_{2u} t_{2u} และ t_{1u} กรณีโมเลกุลหรือไอออนรูปทรงสี่หน้า เทอมสัญลักษณ์ย่อยทุกตัวไม่มีตัวห้อยข้างท้ายเหมือนของโมเลกุลทรงแปดหน้า เนื่องจากเป็นโมเลกุลที่ไม่มีศูนย์กลางสมมาตร เช่น เทอมสัญลักษณ์ D แยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อย T_2 และ E เป็นต้น

สเปกตรัมอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชัน (electronic spectra of coordination compounds)

สเปกตรัมอิเล็กทรอนิกส์ของสารประกอบโคออร์ดิเนชันเกิดจากการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเล็ตใกล้ วิสิเบิล หรือ อินฟราเรดใกล้ ซึ่งมีความยาวคลื่น $2,000-30,000 \text{ \AA}$ เข้าไปแล้วเกิดแทรนซิชันอิเล็กทรอนิกส์ (electronic transitions) จากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้น แทรนซิชันอิเล็กทรอนิกส์อาจเกิดในอะตอมเดียวกัน หรือเกิดระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์ หรือในลิแกนด์ด้วยตัวเอง การเกิดแทรนซิชันอิเล็กทรอนิกส์ทุกครั้งไม่จำเป็นต้องเกิดสเปกตรัมทุกครั้ง จากการศึกษาชนิดของสเปกตรัมพบว่าขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นแต่ละกรณี ข้อมูลที่จำเป็นสำหรับอธิบายการเกิดสเปกตรัม คือ กฎการเลือก (selection rule) ถ้าสถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นทำให้เกิดสเปกตรัมเรียกว่า แทรนซิชันยินยอม (allowed transition) แต่ถ้าสถานะทั้งสองไม่ทำให้เกิดสเปกตรัมเรียกว่า แทรนซิชันต้องห้าม (forbidden transition) กฎการเลือกนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 กฎดังนี้

1. กฎของลาพอร์ต (La Porte's rule) กล่าวว่า แทรนซิชันยินยอมจะเกิดขึ้นระหว่างออร์บิทัลที่มีสมมาตรต่างกัน เช่น ออร์บิทัลที่มีสมมาตรแบบ u เช่น p -ออร์บิทัล ออร์บิทัลที่มีสมมาตรแบบ g เช่น s -ออร์บิทัล ดังนั้น การเกิดแทรนซิชัน ระหว่าง $u \rightarrow g$ หรือ $g \rightarrow u$ จัดเป็นแทรนซิชันยินยอม เช่น

การเกิดแทรนซิชันจาก d -ออร์บิทัลไปยัง p -ออร์บิทัล ($d \rightarrow p$)

หรือการเกิดแทรนซิชันจาก s -ออร์บิทัล ไปยัง p -ออร์บิทัล ($s \rightarrow p$)

แต่แทรนซิชันระหว่าง d -ออร์บิทัลด้วยตัวเอง ($d \rightarrow d$) หรือแทรนซิชันจาก s -ออร์บิทัลไปยัง d -ออร์บิทัล ($s \rightarrow d$) จัดเป็นแทรนซิชันต้องห้าม

แทรนซิชันยินยอมตามกฎนี้จะมีความเข้มของแสงสูงหรือค่า $\epsilon \cong 10,000$

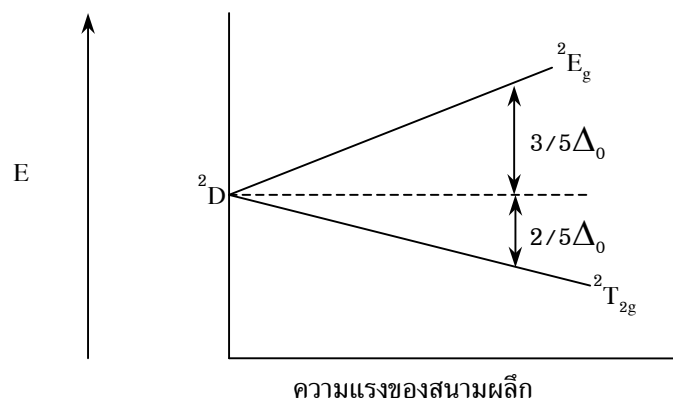
สำหรับแทรนซิชันต้องห้าม จะมีความเข้มของแสงต่ำประมาณ $\epsilon = 10^2-1$

2. กฎการเลือกสปิน (spin selection rule) กฎนี้จะกล่าวว่าการเกิดทรานซิชัน ยินยอมเกิดจากสถานะที่มีสปินมัลติพลิตีเท่ากัน เช่น ${}^3A_{2g}$ เกิดทรานซิชันไปยัง ${}^3T_{2g}$ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$) ส่วนทรานซิชันต้องห้ามเกิดขึ้นระหว่างสถานะที่มีค่าสปินมัลติพลิตีต่างกัน เช่น ${}^3A_{2g}$ เกิดทรานซิชันไปยัง ${}^1T_{2g}$ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}$)

d-ออร์บิทัลของไอออนโลหะในสารประกอบทรงแปดหน้าจะเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์ ทำให้ออร์บิทัลแยกเป็น 2 กลุ่ม คือ e_g กับ t_{2g} เมื่อไอออนโลหะมีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล ก็สามารถเกิด d-d ทรานซิชันได้ แต่ทรานซิชันนี้เป็นทรานซิชันต้องห้ามตามกฎของลาพอร์ต เนื่องจากมีสมมาตรเหมือนกันคือ g กับ g แต่พบว่าเมื่อสเปกตรัมเกิดขึ้นมีความเข้มต่ำแต่พอสั่งเกตได้ (ϵ ประมาณ 10) ทั้งนี้เพราะว่าภายในโมเลกุลของสารประกอบซึ่งประกอบด้วยอะตอม และอะตอมเหล่านั้นจะเกิดการสั่นได้หลายแบบมีผลทำให้รูปร่างโมเลกุลบิดเบี้ยวไป ออร์บิทัลต่างๆ ก็เสียสมมาตร สามารถผสมกันได้ เช่น d-ออร์บิทัล ผสมกับ p-ออร์บิทัล เมื่อเกิดทรานซิชันขณะนั้น ทำให้ทรานซิชันของ d-d ไม่บริสุทธิ์ คือ เกิดทรานซิชันแบบ $d \rightarrow d+p$ สเปกตรัมที่เกิดขึ้น จึงมีความเข้มเพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์ที่เกิดการสั่นของอะตอมพร้อมกับเกิดทรานซิชันของอิเล็กตรอนเรียกว่า เกิดการคู่ควบแบบไวบรอนิก (vibronic coupling : vibronic มาจาก vibration + electronic transition)

แผนภาพการแยกของเทอมสัญลักษณ์

ไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1-d^9 จะมีสถานะพื้น และการแยกเทอมสัญลักษณ์ดังนี้คือ ไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 เช่น Ti^{3+} เทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นคือ 2D (ตารางที่ 6.9) เมื่ออยู่ในสนามผลึกทรงแปดหน้าจะแยกเป็นสถานะย่อย 2E_g และ ${}^2T_{2g}$ (ตารางที่ 6.10) ${}^2T_{2g}$ มีพลังงานต่ำเป็นสถานะพื้นดังแสดงในภาพที่ 6.2



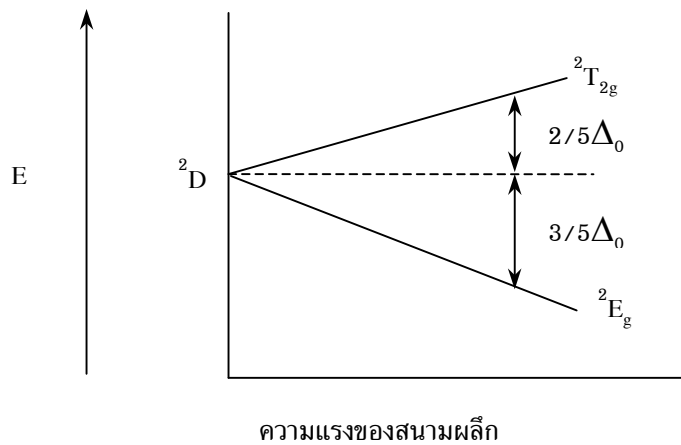
ภาพที่ 6.3 แผนภาพแสดงพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยของ 2D (d^1)

ในสนามผลึกทรงแปดหน้า

ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 470)

ในภาพที่ 6.3 ผลต่างของพลังงานระหว่าง ${}^2T_{2g}$ กับ 2E_g มีค่าเท่ากับ Δ_0 ของสารประกอบนั้นๆ เช่น $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ เกิดแทรนซิชันเนื่องจากอิเล็กตรอนเปลี่ยนสถานะจาก ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ที่ $20,100 \text{ cm}^{-1}$ และ $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$ เกิดแทรนซิชันที่ $22,300 \text{ cm}^{-1}$ จากข้อมูลกล่าวได้ว่า CN^- เป็นลิแกนด์ที่ทำให้ค่า Δ_0 สูงกว่า H_2O ในทำนองเดียวกันได้นำลิแกนด์ชนิดอื่นๆ มาแทน H_2O ใน $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ แล้วบันทึกค่าแทรนซิชันที่เกิดขึ้น ทำให้สามารถเรียงลำดับความแรงของลิแกนด์ได้ (บทที่ 3)

ไอออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^9 เช่น Cu^{2+} มีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นเป็น 2D เหมือนของ d^1 (ตารางที่ 6.9) เมื่ออยู่ในสนามผลึกทรงแปดหน้าแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยคือ 2E_g กับ ${}^2T_{2g}$ การจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบ $t_{2g}^6 e_g^3$ จึงมีอิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ใน 2E_g หรือกล่าวว่า 2E_g มีช่องบวก (positive hole) คือ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ (0 แทนช่องบวก) 2E_g คือสถานะพื้น แทรนซิชันจึงเกิดจาก ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ผลที่เกิดขึ้นคือช่องบวกเคลื่อนที่จาก e_g ไปยัง t_{2g} -ออร์บิทัล ดังแสดงในภาพที่ 6.4 แผนภาพข้างล่างนี้จะกลับแผนภาพที่ปรากฏในภาพที่ 6.3



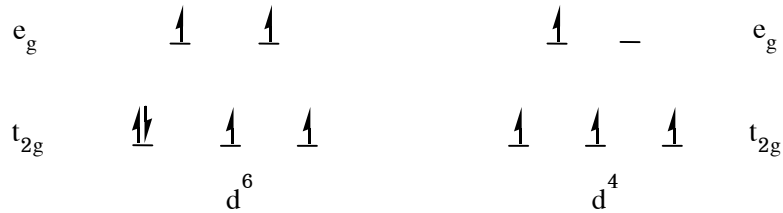
ภาพที่ 6.4 แผนภาพแสดงพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยของ 2D (d^9) ในสนามผลึกทรงแปดหน้า

อาจกล่าวเป็นหลักทั่วไปได้ว่าเทอมสัญลักษณ์ย่อยที่ถูกแยกจากเทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึกของไอออน d^n ($n = 1$ ถึง 9) จะมีแบบเหมือนกับของ d^{10-n} แต่พลังงานจะกลับกัน เช่น ถ้า $n = 1$ d^1 มีแบบเหมือน d^9 (d^{10-1}) มีเทอมสัญลักษณ์เหมือนกัน คือ 2D และเทอมสัญลักษณ์ย่อยในสนามผลึกคือ 2E_g กับ ${}^2T_{2g}$ แต่พลังงานกลับกัน คือในกรณี d^1 ${}^2T_{2g}$ พลังงาน

ต่ำกว่า 2E_g ส่วนกรณี d^9 2E_g พลังงานต่ำกว่า ${}^2T_{2g}$ (ดังภาพที่ 6.3 และ 6.4) หรือกล่าวได้ว่า d^1 ประกอบด้วย 1 อิเล็กตรอน ส่วน d^9 ประกอบด้วย 1 ช่องบวก

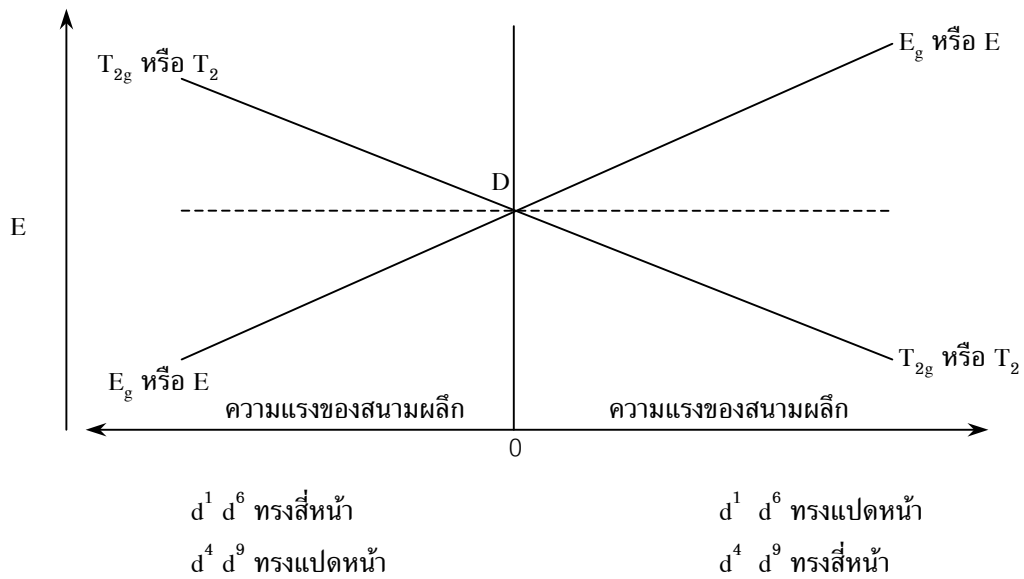
สารประกอบทรงสี่หน้าที่อะตอมกลางจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 จะมี 2E เป็นสถานะพื้นซึ่งตรงข้ามกับ d^1 ของรูปทรงแปดหน้า ส่วน d^9 ในสารประกอบทรงสี่หน้าจะมี 2T_2 เป็นสถานะพื้น

ไอออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6 สปินสูง และ d^4 สปินสูงในสารประกอบทรงแปดหน้า มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน t_{2g} และ e_g -ออร์บิทัล ดังนี้



เทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นของ d^6 และ d^4 คือ 5D เมื่ออยู่ในสนามผลึกทรงแปดหน้า จะมีเทอมสัญลักษณ์ย่อยคือ 5E_g และ ${}^5T_{2g}$ (ตารางที่ 6.9) เช่นเดียวกับ d^1 และ d^9 สำหรับ d^6 สถานะพื้นคือ ${}^5T_{2g}$ เนื่องจากมีอิเล็กตรอนที่มีสปินไม่เหมือนอิเล็กตรอนตัวอื่น (ที่จับคู่) สามารถเกิดแทรนซิชันจาก ${}^5T_{2g}$ ไปยัง 5E_g ได้ จึงมีลักษณะเหมือนของ d^1 สำหรับ d^4 มีออร์บิทัลว่าง 1 ออร์บิทัลคิดเป็น 1 ช่องบวกเหมือนของ d^9 ดังนั้น d^4 จึงมี 5E_g เป็นสถานะพื้น แผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d^6 ไอออนเป็นไปตามภาพที่ 6.3 และแผนภาพแสดงระดับพลังงานของ d^4 ไอออนเป็นไปตามภาพที่ 6.4

เมื่อนำแผนภาพตามภาพที่ 6.3 และ 6.4 มารวมไว้ในแผนภาพเดียวกันเรียกว่า แผนภาพของออร์เกิล (Orgel diagram) ซึ่งแสดงในภาพที่ 6.5 ในภาพไม่ได้แสดงค่าสปินมัลติพลีซิติ



ภาพที่ 6.5 แสดงแผนภาพออร์เกิลของ d^1 d^4 (สปีนสูง) d^6 (สปีนสูง) และ d^9 ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้า

ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 470)

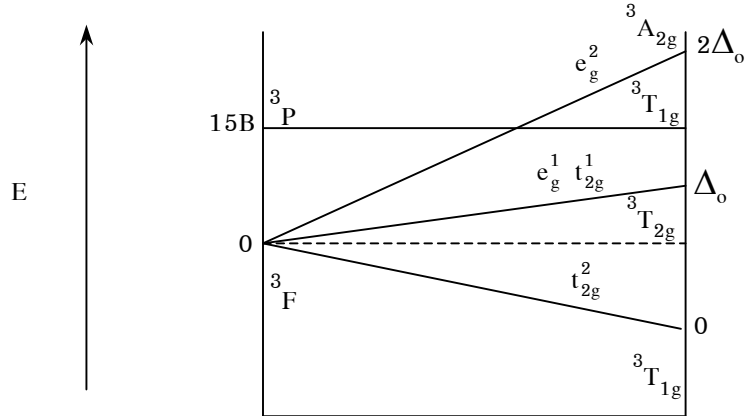
จากแผนภาพออร์เกิลถ้าสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในสนามผลึกทรงแปดหน้าใช้สัญลักษณ์ T_{2g} กับ E_g สารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในสนามผลึกทรงสี่หน้าใช้สัญลักษณ์ T_2 กับ E จากแผนภาพนี้ แสดงการเกิดแทรนซิชันอิเล็กตรอนเพียงแถบเดียวคือ แทรนซิชันที่เกิดจากสถานะพื้นไปสถานะถูกกระตุ้น คือ

d^1 และ d^6	ในสนามผลึกทรงแปดหน้าเกิดแทรนซิชันดังนี้	$T_{2g} \rightarrow E_g$
d^4 และ d^9	ในสนามผลึกทรงแปดหน้าเกิดแทรนซิชันดังนี้	$E_g \rightarrow T_{2g}$
d^1 และ d^6	ในสนามผลึกทรงสี่หน้าเกิดแทรนซิชันดังนี้	$E \rightarrow T_2$
d^4 และ d^9	ในสนามผลึกทรงสี่หน้าเกิดแทรนซิชันดังนี้	$T_2 \rightarrow E$

แทรนซิชันที่เกิดขึ้นนี้เป็นไปตามกฎการเลือกทางสปินซึ่งแสดงแถบสเปกตรัมเพียงแถบเดียว เช่น สเปกตรัมดูดกลืนของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Cu^{2+} จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^9 (ดังแสดงในภาพที่ 6.1)

ไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 และแบบ d^7 กรณีของ d^2 เป็นกรณีที่จะต้องคิดถึงการแยกของออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันและแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน จากตารางที่ 6.8 เทอมสัญลักษณ์ของไอออนอิสระที่มีสปินมัลติพลิตีสูงสุดมี 2 เทอม คือ 3F (สถานะพื้น) และ 3P ซึ่งทั้งสองเทอมนี้มีค่าพลังงานต่างกัน $15B$ (B คือ ราคาห์พารามิเตอร์ : racah parameter)

คือ ผลรวมของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานต่างกันแต่มีค่าสปินมัลติพลีซิติเท่ากัน เช่น 3P กับ 3F จากตารางที่ 6.10 เทอมสัญลักษณ์ 3F เมื่ออยู่ในสนามผลึกทรงแปดหน้าจะแยกเป็น เทอมสัญลักษณ์ย่อย คือ $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$ และ $^3A_{2g}$ ส่วน 3P เมื่ออยู่ในสนามผลึกมีเพียง เทอมสัญลักษณ์ย่อยเดียวคือ $^3T_{1g}$ เพื่อไม่ให้สับสน $^3T_{1g}$ ที่มาจาก 3P จะเขียนว่า $^3T_{1g}(P)$ ดังแสดงในภาพที่ 6.6



ความแรงของสนามผลึก

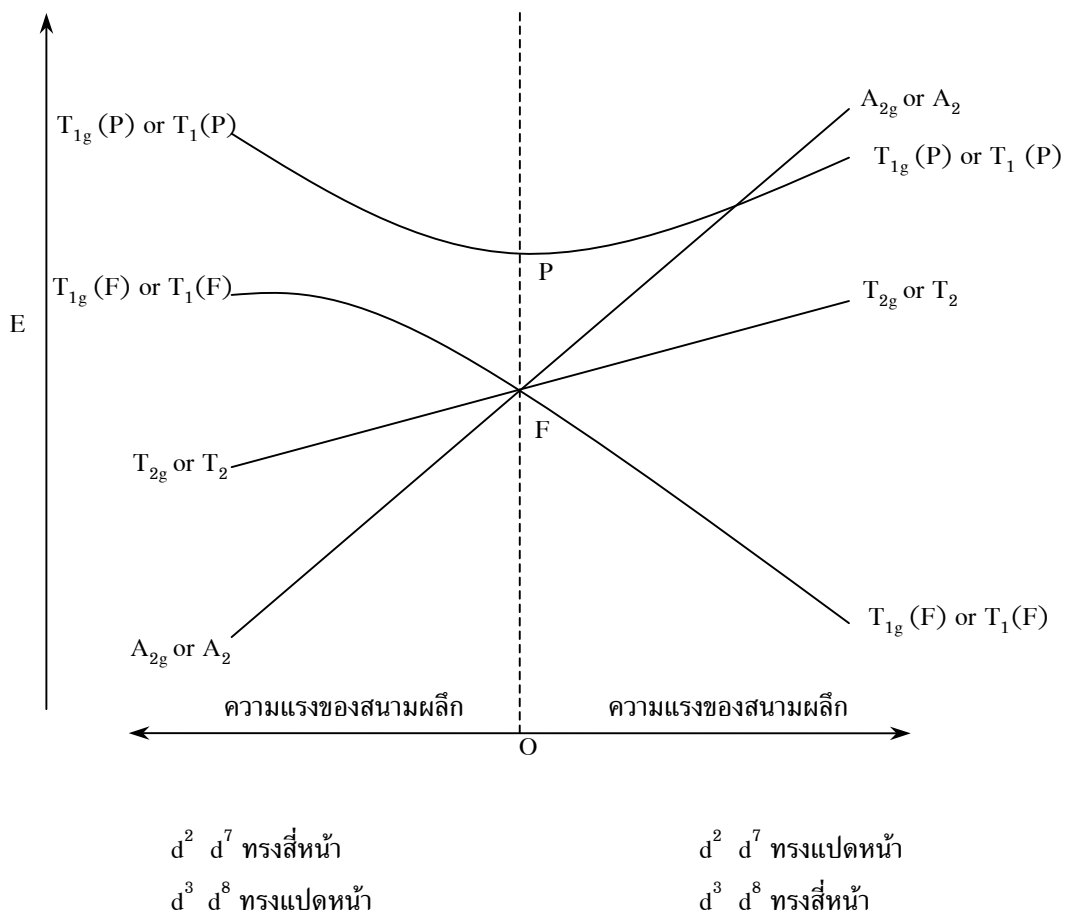
ภาพที่ 6.6 แผนภาพแสดงพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยของ 3F และ 3P ในสนามผลึกทรงแปดหน้า

ที่มา : (Shriver & Atkins, 1999 : 445)

จากภาพที่ 6.6 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ในอะตอมอิสระเทอมสัญลักษณ์ 3F มีพลังงานต่ำกว่า 3P คือ ถ้ากำหนดให้พลังงานของ $^3F = 0$ และพลังงานของ $^3P = 15B$ (แสดงทางด้านซ้ายของภาพ) อิเล็กตรอน 2 ตัวใน d^2 สามารถจัดเรียงตัวได้ 3 แบบ ในสนามผลึกทรงแปดหน้า คือ t_{2g}^2 $t_{2g}^1 e_g^1$ และ e_g^2 เมื่อพิจารณาพลังงานของการจัดทั้ง 3 แบบคือ

แบบที่ 1	t_{2g}^2	มีพลังงานต่ำสุดเท่ากับ	$^3T_{1g}(F)$
แบบที่ 2	$t_{2g}^1 e_g^1$	มีพลังงานเท่ากับ	$^3T_{2g}$
แบบที่ 3	e_g^2	มีพลังงานสูงสุดเท่ากับ	$^3A_{2g}$
กำหนดให้	พลังงานของ	$^3T_{1g}$	= 0
	พลังงานของ	$^3T_{2g}$	= Δ_o
	พลังงานของ	$^3A_{2g}$	= $2\Delta_o$
	พลังงานของ	$^3T_{1g}(P)$	= 3P

เทอมสัญลักษณ์ย่อย ${}^3T_{1g}(F)$ และ ${}^3T_{1g}(P)$ มีสมมาตรเหมือนกันในสนามผลึกทรงแปดหน้า สถานะทั้งสองจึงเกิดอันตรกิริยาต่อกันหรือมีการผสมของสถานะมีผลทำให้พลังงานของทั้งสองสถานะเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงซึ่งจะโค้งออกจากกันเป็นไปตามกฎการไม่ตัดกัน (noncrossing rule) ซึ่งกฎนี้กล่าวว่าถ้าสถานะทั้งสองมีสมมาตรเหมือนกันและมีพารามิเตอร์ที่ตัดกัน (cross) สถานะทั้งสองจะผสมกันและหลีกเลี่ยงการตัดกัน จึงมีผลทำให้แผนภาพของออร์บิทัลที่แสดงพลังงานของสถานะทั้งสองเป็นเส้นโค้งออกจากกัน แทนที่จะเป็นเส้นตรงเหมือนเส้นอื่นๆ ดังแสดงในภาพที่ 6.7



ภาพที่ 6.7 แสดงแผนภาพออร์บิทัลของ $d^2 d^3 d^7$ (สปินสูง) และ d^8
 ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้า
 ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 471)

ในสารประกอบทรงแปดหน้าไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 จะมีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นคือ ${}^3T_{1g}(F)$ (ด้านขวาของภาพ) ส่วนไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^8 จะมีช่องบวก 2 ช่อง คล้ายกับกรณีของ d^2 แต่สถานะพื้นคือ ${}^3A_{2g}$ (ด้านซ้ายของภาพ) กฎการไม่ตัดกันมีผลทำให้เส้นพลังงานของ T_{1g} ของ P และ F โค้งออกจากกัน ดังแสดงในภาพที่ 6.7 การโค้งออกจากกันของเส้นทั้งสองนี้มีผลทำให้ผลต่างของพลังงานระหว่าง ${}^3A_{2g}$ กับ ${}^3T_{1g}(F)$ มีค่าลดลง แต่ผลต่างของพลังงานระหว่าง ${}^3A_{2g}$ กับ ${}^3T_{1g}(P)$ มีค่าเพิ่มขึ้น (ด้านซ้ายของภาพ)

ไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^3 และ d^7 สปินสูง ใช้แผนภาพของออร์เกิลตามภาพที่ 6.7 เช่นกัน คือ d^3 ในสนามผลึกทรงแปดหน้าใช้แผนภาพเหมือน d^8 (ทางด้านซ้ายของภาพ) สำหรับ d^7 สปินสูงในสนามผลึกทรงแปดหน้าใช้แผนภาพออร์เกิลเหมือน d^2 (ทางด้านขวาของภาพ) d^2 กับ d^7 ในสนามผลึกทรงสี่หน้าใช้แผนภาพออร์เกิล (ทางด้านซ้ายของภาพ) d^3 กับ d^8 ในสนามผลึกทรงสี่หน้าใช้แผนภาพออร์เกิล (ทางด้านขวาของภาพ)

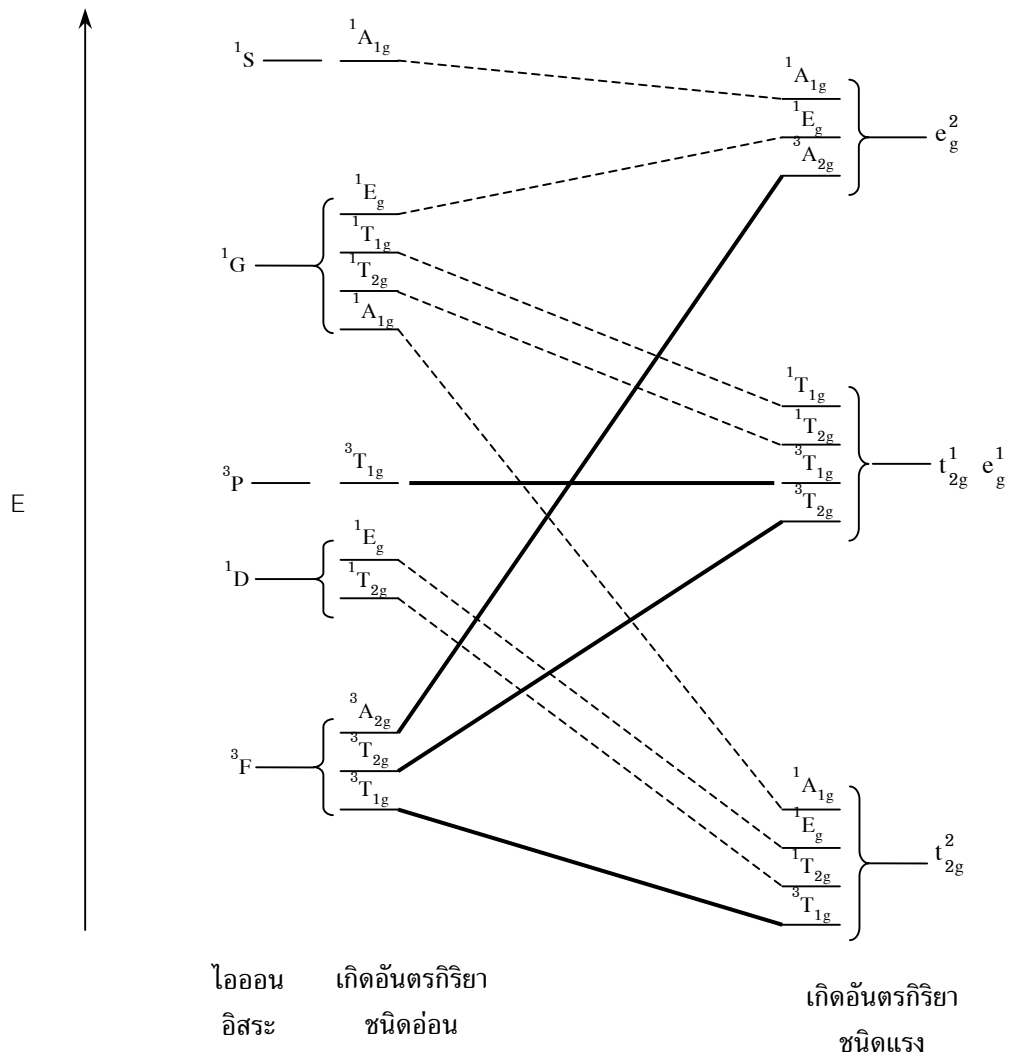
ไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^5 สปินสูง สถานะพื้นคือ 6S (ตารางที่ 6.9) เมื่ออยู่ในสนามผลึก 6S ไม่แยกเป็นสถานะย่อย แต่มีเพียงสถานะเดียวคือ ${}^6A_{1g}$ การเกิดแทรนซิชันของ d^5 จึงเป็นแบบต้องห้ามทั้งของลาพอร์ต และกฎการเลือกทางสปินเนื่องจากไม่มีเทอมสัญลักษณ์ย่อยใดที่มีสปินมัลติพลิตีเท่ากับสปินมัลติพลิตีของ ${}^6A_{1g}$ เลย สเปกตรัมที่เกิดจึงเกิดจากแทรนซิชันของสถานะที่มีสปินมัลติพลิตีที่ไม่เท่ากันแถบดูดกลืนจึงอ่อนมากค่า ϵ ประมาณ 0.02-0.03 สารประกอบของ d^5 จึงมีสีค่อนข้างอ่อน เช่น ชมพูอ่อนของ $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ เป็นต้น

แผนภาพความสัมพันธ์ (correlation diagrams)

แผนภาพความสัมพันธ์ที่จะกล่าวถึงนี้เป็นแผนภาพความสัมพันธ์ของการเกิดอันตรกิริยาระหว่างไอออนโลหะกับลิแกนด์ชนิดอ่อนและชนิดแรงในสารเชิงซ้อนทรงแปดหน้าไอออนโลหะจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ดังแสดงในภาพที่ 6.8 ดังนี้

1. เมื่อไอออนโลหะเป็นไอออนอิสระ (ไม่มีสนามผลึก) และมีจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ V^{3+} มีเทอมสัญลักษณ์คือ 3F 3P 1G 1D และ 1S (ตารางที่ 6.8) โดย 3F มีพลังงานต่ำสุดเป็นสถานะพื้น เทอมสัญลักษณ์เหล่านี้มีพลังงานแตกต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 6.8 ทางด้านซ้ายมือสุด เมื่อไอออนโลหะเกิดอันตรกิริยาชนิดอ่อน

(weak interaction) กับลิแกนด์ในสารประกอบทรงแปดหน้า เทอมสัญลักษณ์ต่างๆ จะแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยซึ่งปรากฏทางด้านซ้ายมือของภาพ



ภาพที่ 6.8 แผนภาพความสัมพันธ์ของเทอมสัญลักษณ์กับพลังงานของ d^2 ในสารประกอบทรงแปดหน้า

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 391)

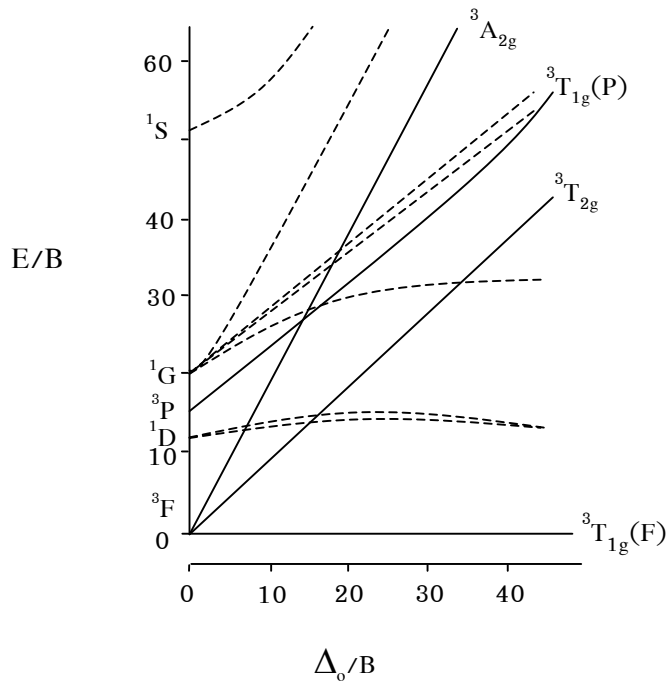
2. เมื่อไอออนโลหะเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์ชนิดแรง (strong interaction)

สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนโลหะแบบ d^2 ในสารประกอบทรงแปดหน้า มีโอกาสเป็นไปได้ 3 แบบ คือ $t_{2g}^2 e_g^0$, $t_{2g}^1 e_g^1$ และ e_g^2 การจัดเรียงแบบ t_{2g}^2 มีพลังงานต่ำสุด จัดเป็นสถานะพื้น สำหรับสถานะอื่นๆ คือสถานะถูกกระตุ้น ดังแสดงในภาพที่ 6.8 ทางด้านขวามือสุด การจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละแบบจะเกี่ยวข้องกับทอมส์สัญลักษณ์ย่อยต่างๆ ซึ่งปรากฏทางด้านขวามือของภาพ

ในแผนภาพนี้แสดงความสัมพันธ์ของพลังงานของทอมส์สัญลักษณ์ย่อย เมื่อเกิดอันตรกิริยาระหว่างอันตรกิริยาชนิดอ่อนและชนิดแรง โดยพลังงานของทอมส์สัญลักษณ์ย่อยเหล่านี้จะเปลี่ยนแปลง ดังนี้คือ มีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลงหรือเท่าเดิม ดังแสดงในภาพที่ 6.8 และเส้นแสดงความสัมพันธ์เหล่านี้จะไม่ตัดกัน ซึ่งเป็นไปตามกฎการไม่ตัดกัน แผนภาพนี้จะเปลี่ยนไปเมื่อไอออนโลหะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน d -ออร์บิทัลเปลี่ยนไป

แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagrams)

แผนภาพของออร์เกิลใช้กับสารประกอบสปินสูงเท่านั้น ส่วนแผนภาพของทานาเบ-ซูกาโนใช้ได้ทั้งสารประกอบสปินสูงและสปินต่ำ ในแผนภาพนี้สถานะพื้นที่มีพลังงานต่ำสุดจะเขียนไว้ในแนวนอน (แกน x) ในแกน y จะกำหนดระยะทางที่จะบอกถึงพลังงานของสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่ามากกว่าสถานะพื้น ตัวอย่างเช่น สารประกอบทรงแปดหน้าของไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ทอมส์สัญลักษณ์สถานะพื้นของไอออนอิสระคือ 3F และทอมส์สัญลักษณ์ 3F แยกเป็นทอมส์สัญลักษณ์ย่อย คือ ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$ และ ${}^3A_{2g}$ พบว่า ${}^3T_{1g}$ คือสถานะพื้น แผนภาพนี้แสดงสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลีซิติเท่ากับสถานะพื้นคือ ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$ และ ${}^3A_{2g}$ พลังงานของแต่ละสถานะไม่เท่ากัน (ภาพที่ 6.8) สำหรับสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลีซิติไม่เท่ากับสถานะพื้นเช่น ${}^1T_{2g}$, 1E_g (ภาพที่ 6.8) ไม่มีความสำคัญต่อการเกิดสเปกตรัมของสารประกอบนี้ จึงแสดงเป็นเส้นปะ (---) ภาพที่ 6.9 แสดงแผนภาพทานาเบ-ซูกาโนของ d^2 ในสารประกอบทรงแปดหน้า



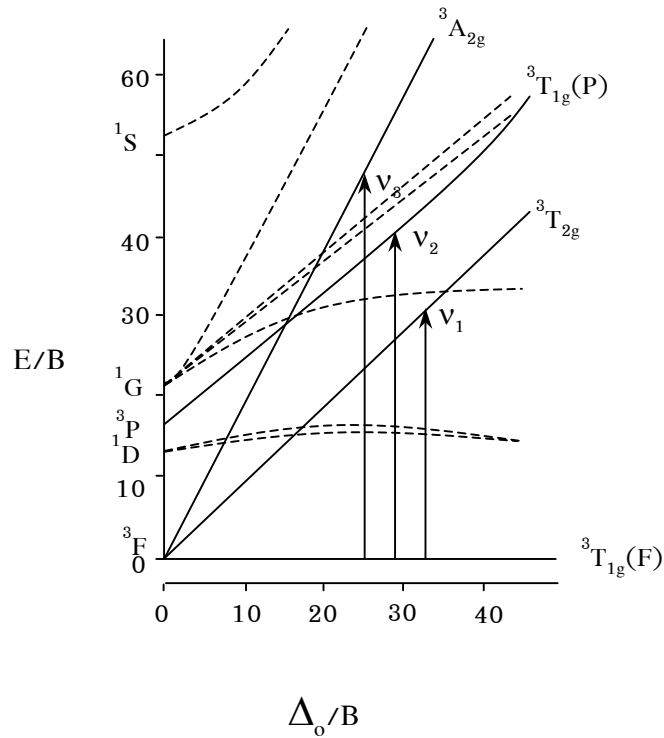
ภาพที่ 6.9 แสดงแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน ของ d^2 ในสารประกอบทรงแปดหน้า

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 393)

กำหนดให้ E คือ พลังงาน
B คือ ราคาห์พารามิเตอร์

ภาพที่ 6.9 คือ กราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Δ_0/B (แกน x) กับค่า E/B (แกน y) แผนภาพนี้เมื่อค่า $\Delta_0/B = 0$ 3F คือสถานะพื้น แต่เมื่อค่า Δ_0/B มีค่ามากขึ้น $^3T_{1g}(F)$ คือสถานะพื้น การกำหนดให้สถานะพื้นมีค่า $E/B = 0$ จะทำให้การหาค่า E/B ของสถานะถูกกระตุ้นแต่ละสถานะทำได้ง่ายขึ้น

ตัวอย่างไอออนเชิงซ้อน $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ซึ่ง V^{3+} จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 นับเป็นตัวอย่างที่ดีของการใช้ประโยชน์จากแผนภาพทานาเบ-ซูกาโนในการอธิบายสเปกตรัมอิเล็กตรอน ในที่นี้สถานะพื้น คือ $^3T_{1g}(F)$ เมื่อไอออนดูดกลืนแสงจะเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้นซึ่งมีค่าสปินมัลติพลิตีเท่ากับ 3 ซึ่งมี 3 สถานะ คือ $^3T_{2g}$ $^3T_{1g}(P)$ และ ชั้น $^3A_{2g}$ (แสดงด้วยเป็นทึบในภาพ) ทั้ง 3 สถานะนี้จัดเป็นแทรนซิชันยินยอม ดังแสดงในภาพที่ 6.10



ภาพที่ 6.10 แสดงแทรนซิชันนิยมนตามกฎการเลือกสปินของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 395)

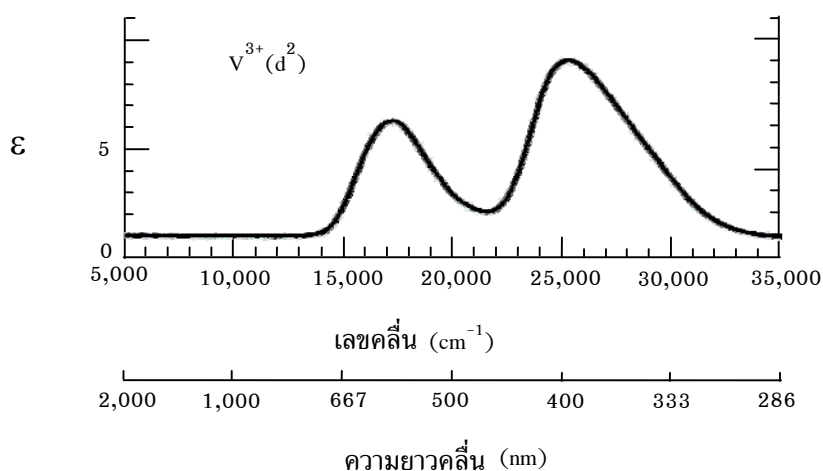
จากภาพที่ 6.10 การดูดกลืนแสงของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$ จะเกิดขึ้น 3 แถบ คือ

แถบที่ 1 (V_1) เกิดแทรนซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$

แถบที่ 2 (V_2) เกิดแทรนซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

แถบที่ 3 (V_3) เกิดแทรนซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$

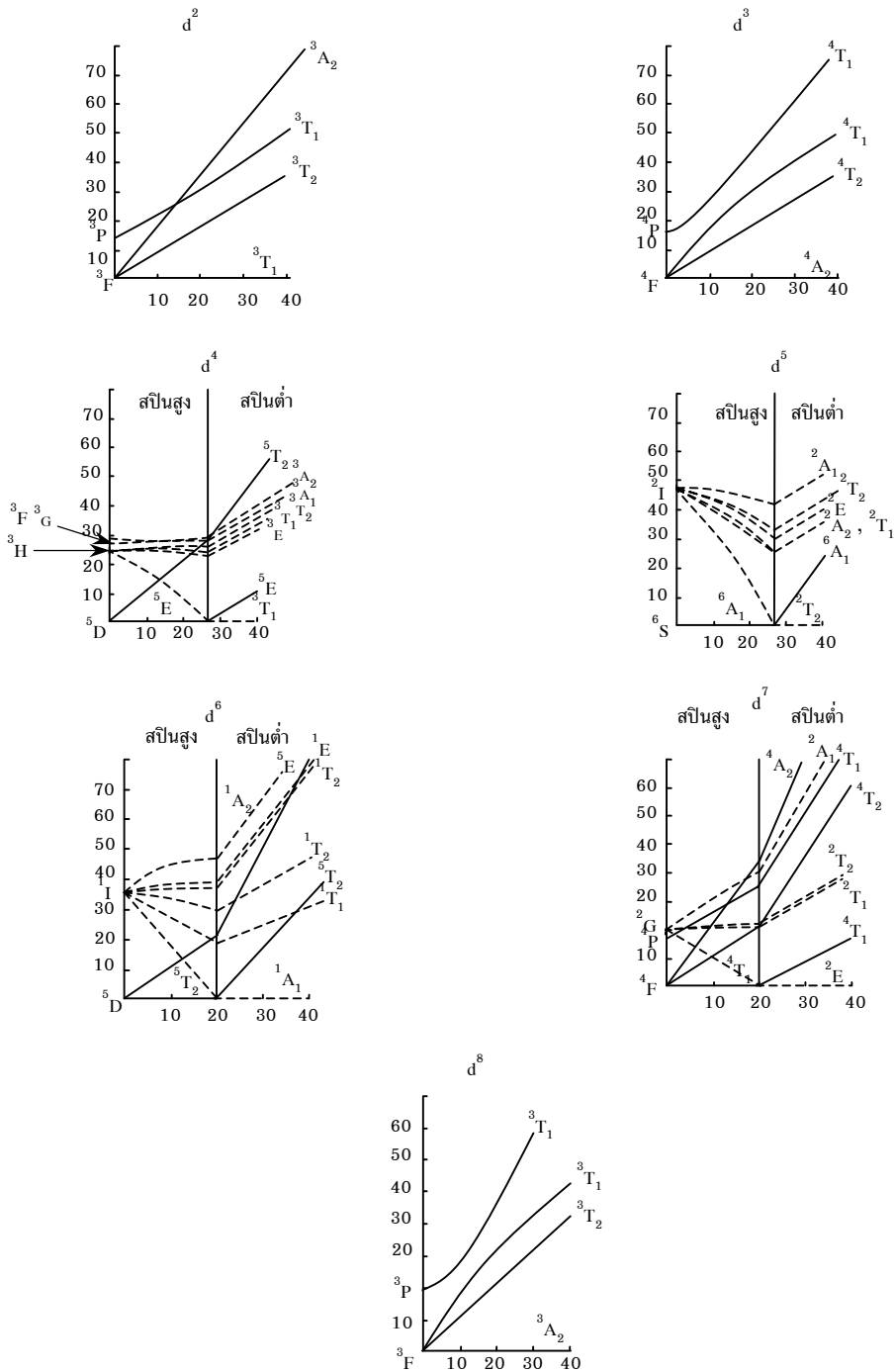
แถบที่ 1 2 ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ 350-700 nm สำหรับแถบที่ 3 ดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตซึ่งสังเกตด้วยตาเปล่าได้ไม่ชัดเจนในสารละลายที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำและในบริเวณนี้ก็จะเกิดแถบการถ่ายโอนประจุ ซึ่งจะบังแถบดูดกลืนแสงที่ 3 นี้ (แถบการถ่ายโอนประจุจะกล่าวถึงในตอนท้ายของบทนี้) แต่ในสถานะของแข็งแถบที่ 3 สามารถสังเกตเห็นได้ที่เลขคลื่นประมาณ $38,000 \text{ cm}^{-1}$ ดังนั้นเมื่อนำสารละลายในน้ำของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ไปวัดค่าการดูดกลืนแสงจึงสามารถเห็นสเปกตรัมดูดกลืนเพียง 2 แถบ ดังแสดงในภาพที่ 6.11



ภาพที่ 6.11 แสดงสเปกตรัมดูดกลืนของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 395)

จากภาพที่ 6.11 แถบที่ 1 ดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น $17,800\text{ cm}^{-1}$ และแถบที่ 2 ดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น $25,700\text{ cm}^{-1}$

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนโลหะใน d-ออร์บิทัลแบบอื่นๆ สามารถเขียนเป็นแผนภาพทานาเบ-ซูกาโนได้ ดังแสดงในภาพที่ 6.12 กรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 กับ d^9 จะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป แต่กรณีของ d^4 d^5 d^6 และ d^7 ในแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน จะแบ่งเป็น 2 ตอน ซึ่งแบ่งด้วยเส้นในแนวตั้ง ทางด้านซ้ายมือของเส้นแบ่งคือแผนภาพที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินสูง ส่วนทางด้านขวามือ มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินต่ำ



ภาพที่ 6.12 แสดงแผนภาพทานเบ-ชุกาโน ของการจัดเรียงอิเล็กทรอนิกส์ตรอน $d^2 - d^8$

ในสารประกอบทรงแปดหน้า

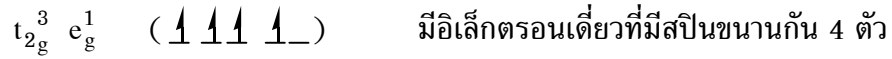
(สมมาตรเป็นแบบ g ทั้งหมด แกน x คือ Δ_0/B แกน y คือ E/B

ไม่ได้แสดงไว้ในแผนภาพ)

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 396)

ตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนโลหะแบบ d^4 ในสารประกอบทรงแปดหน้า สามารถจัดไว้ 2 แบบ ดังนี้

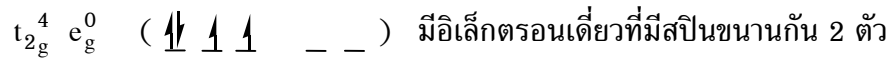
1. แบบสปินสูง (สนามอ่อน) จัดเรียงอิเล็กตรอนดังนี้



$$\text{ดังนั้น} \quad S = 4(1/2) = 2$$

$$\text{สปินมัลติพลีซิตี} = 2S + 1 = 5$$

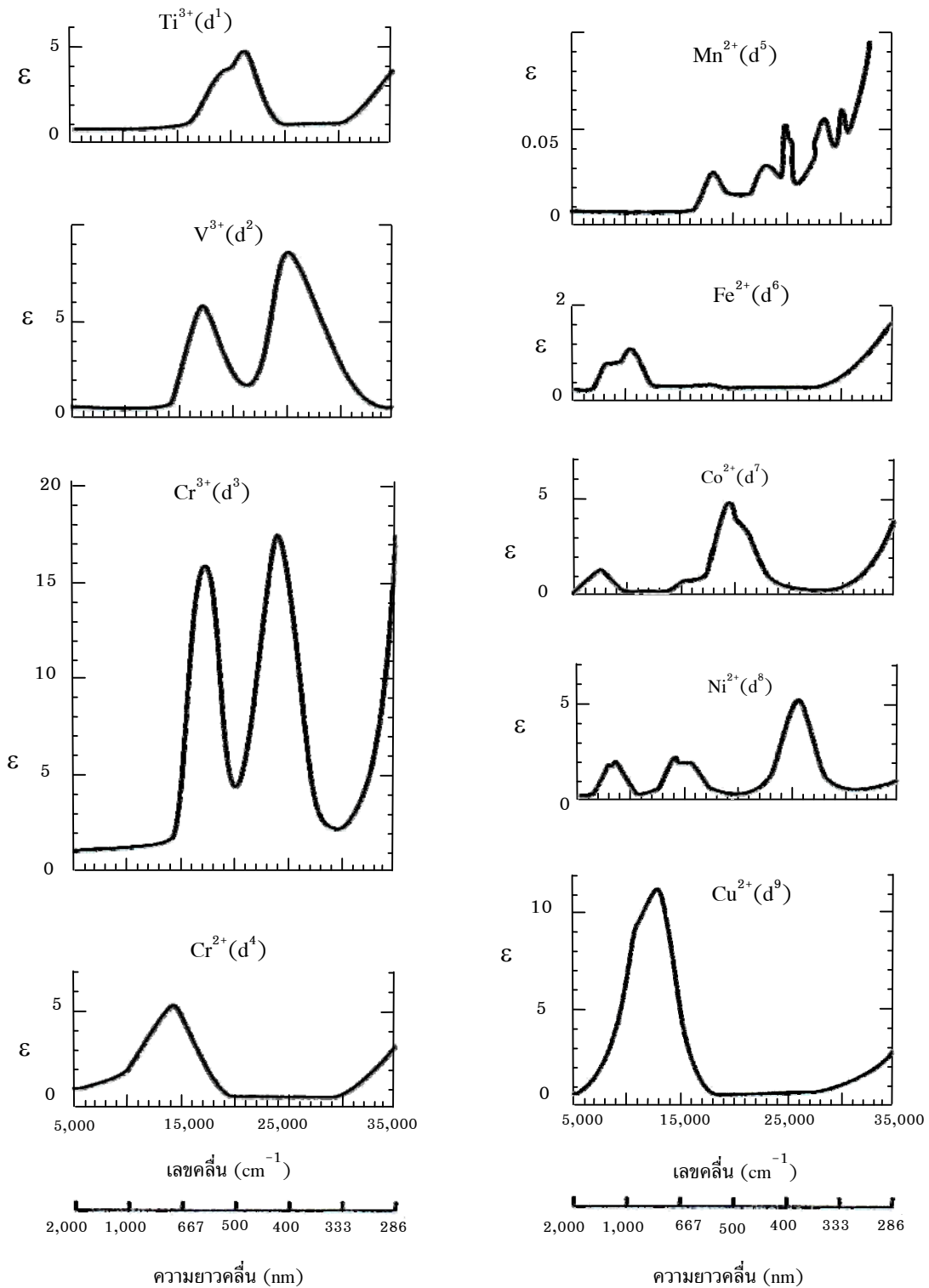
2. แบบสปินต่ำ (สนามแรง) จัดเรียงอิเล็กตรอน ดังนี้



$$\text{ดังนั้น} \quad S = 2(1/2) = 1$$

$$\text{สปินมัลติพลีซิตี} = 2S + 1 = 3$$

จากแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน ของ d^4 ในภาพที่ 6.12 ตำแหน่งที่ค่า $\Delta_o/B = 27$ มีเส้นแบ่งระหว่างแผนภาพของสารประกอบสปินสูง (ทางด้านซ้ายมือของเส้นแบ่ง) และแผนภาพของสารประกอบสปินต่ำ (ทางด้านขวามือของเส้นแบ่ง) สารประกอบสปินสูงมีสถานะพื้นคือ 5E_g สถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลีซิตี 5 มีเพียงสถานะเดียวคือ $^5T_{2g}$ ดังนั้น แทรนซิชันยินยอม จึงเกิดเพียงแถบเดียวคือ $^5E_g \rightarrow ^5T_{2g}$ ดังแสดงในภาพที่ 6.13 ตัวอย่างในภาพคือ แถบดูดกลืนแสงของ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ มีเลขคลื่นประมาณ $14,100 \text{ cm}^{-1}$ สารประกอบสปินต่ำมีสถานะพื้นคือ $^3T_{1g}$ สถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลีซิตี 3 มีหลายสถานะ ซึ่งสัมพันธ์กับสถานะ 3H ในไอออนอิสระในแผนภาพ (ภาพที่ 6.12) ดังนั้น แทรนซิชันยินยอมเกิดขึ้นหลายแถบ แต่พลังงานแตกต่างกันไม่มากนัก สเปกตรัมในช่วงนี้จะไม่ค่อยชัดเจนเนื่องจากมีแถบการถ่ายโอนประจุที่เข้มกว่า เกิดซ้อนทับ ดูจากแผนภาพจะพบว่าสถานะถูกกระตุ้นเหล่านี้แสดงด้วยเส้นปะ (ภาพที่ 6.12) ซึ่งไม่ค่อยพบภาพแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนของสารประกอบสปินต่ำ หลักฐานอื่นที่สนับสนุนว่า สารประกอบนั้นเป็นสารประกอบสปินสูงหรือสปินต่ำ คือการวัดสมบัติทางแม่เหล็ก ในภาพที่ 6.13 แสดงสเปกตรัมดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 มีสูตรทั่วไปคือ $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$



ภาพที่ 6.13 แสดงสเปกตรัมดูดกลืนของ $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ ของโลหะทรานซิชันแถวที่ 1
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 397)

สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 ที่ใช้ H_2O เป็นลิแกนด์ เนื่องจากน้ำเป็นลิแกนด์สนามอ่อน ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจึงเป็นสารประกอบสปีนสูง ซึ่งแสดงทางด้านซ้ายของแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน จำนวนแถบที่เกิดขึ้นในภาพที่ 6.13 นำไปเปรียบเทียบกับ การเกิดแยกทรานซิชันในภาพที่ 6.12 ได้ และมีบางกรณีที่เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต แถบดูดกลืนนั้นก็จะไม่ปรากฏในภาพที่ 6.13 (เช่นกรณีของ d^2)

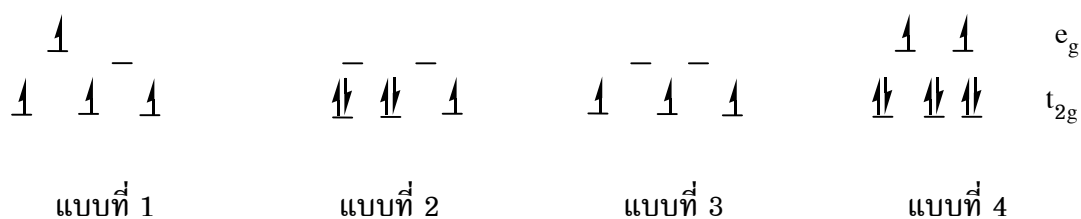
ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ที่แสดงในภาพที่ 6.13 ส่วนมากมีค่าอยู่ระหว่าง $1-20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ยกเว้นสเปกตรัมของ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ซึ่ง Mn^{2+} จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^5 มีค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ต่ำมาก ดังนั้นสีของ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ที่พบจึงเป็นสีชมพูอ่อน เพราะเหตุใดค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ของสารประกอบจึงต่ำ อธิบายได้ว่าไอออนเชิงซ้อนนี้จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปีนสูง ซึ่งจัดเรียงดังนี้ $t_{2g}^3 e_g^2$ ($\uparrow \uparrow \uparrow \quad \uparrow \uparrow$) อิเล็กตรอนเดี่ยวทั้ง 5 ตัวมีสปินขนานกันหมด

$$\text{ดังนั้น} \quad S = 5(1/2) = 5/2$$

$$\text{ค่าสปินมัลติพลีซิตี} = 2S+1 = 6$$

สถานะพื้นคือ ${}^6A_{1g}$ (ภาพที่ 6.12) สถานะถูกกระตุ้นมีหลายสถานะแต่ไม่มีสปินมัลติพลีซิตีเท่ากับ 6 เลย ทรานซิชันที่เกิดขึ้นจึงเป็นทรานซิชันต้องห้ามทั้งหมด (เส้นปะ) สเปกตรัมที่เกิดขึ้นจึงมีความเข้มต่ำ แคบ และค่อนข้างซับซ้อน ดังตัวอย่างสเปกตรัมของ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ หรือ $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ แสดงในภาพที่ 6.13

เมื่อบรรจุอิเล็กตรอนในดีเจเนอเรตออร์บิทัลไม่สมมาตร โมเลกุลสามารถเกิดการบิดเบี้ยวตามทฤษฎีของจาห์น-เทลเลอร์ได้ ตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนต่อไปนี้พบว่า การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่ 1 2 จัดเรียงแบบไม่สมมาตรในดีเจเนอเรตออร์บิทัล โมเลกุลสามารถเกิดการบิดเบี้ยวได้ แต่การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่ 3 และ 4 เป็นการจัดอิเล็กตรอนสมมาตรในดีเจเนอเรตออร์บิทัลโมเลกุลจึงไม่เกิดการบิดเบี้ยว



การวัดขนาดของการบิดเบี้ยวตามทฤษฎีของจาห์น-เทลเลอร์ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าจะวัดจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่สมมาตรใน e_g -ออร์บิทัล เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอน d^4 สปีนสูง (แบบที่ 1) ทฤษฎีของจาห์น-เทลเลอร์ไม่สามารถทำนายได้ว่าจะเกิดการ

บิดเบี้ยวแบบใด แต่ส่วนมากพบว่าเกิดการบิดเบี้ยวโดยแกน z ยึดออก ทฤษฎีนี้สามารถทำนายได้ว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนไม่สมมาตรใน t_{2g} -ออร์บิทัล เช่น d^5 สปินต่ำ (แบบที่ 2) สามารถเกิดการบิดเบี้ยวได้

สัญลักษณ์สมมาตรของการจัดเรียงอิเล็กตรอน การจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละแบบจะมีสัญลักษณ์สมมาตรดังนี้

T หมายถึง สถานะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบไม่สมมาตรในดีเจนเนอเรตออร์บิทัลหรือออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน 3 ออร์บิทัล เช่น



E หมายถึง สถานะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบไม่สมมาตรในดีเจนเนอเรตออร์บิทัลหรือออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัล เช่น



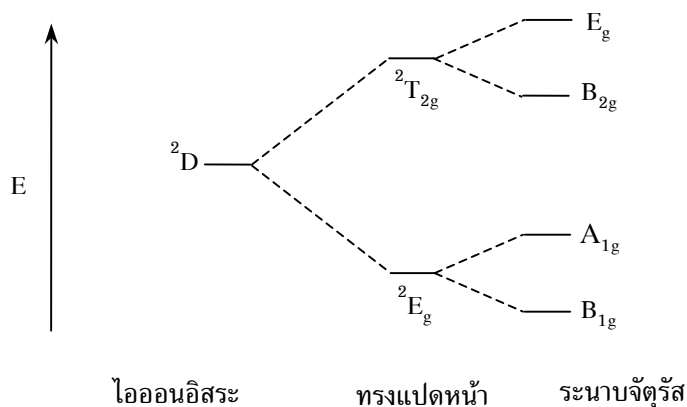
A หรือ B หมายถึง สถานะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสมมาตรในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากันและไม่สามารถจัดแบบอื่นได้อีก (nondegenerate) เช่น



เมื่อเทอมสัญลักษณ์ 2D ของ d^9 ถูกแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยในสนามผลึกของลิแกนด์ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าได้ 2 แบบดังนี้



เมื่ออยู่ในสภาวะที่พลังงานต่ำการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน t_{2g} เป็นแบบสมมาตรทั้ง 3 ออร์บิทัล แต่การจัดเรียงอิเล็กตรอนใน e_g จัดเป็นแบบไม่สมมาตรในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้สามารถจัดได้ 2 แบบ คือ $e_g \uparrow \downarrow \uparrow$ หรือ $\uparrow \uparrow \downarrow$ จึงมีสัญลักษณ์สมมาตรเป็น 2E_g ในสภาวะที่มีพลังงานสูง การจัดเรียงอิเล็กตรอนใน e_g เป็นแบบสมมาตรทั้ง 2 ออร์บิทัลแต่การจัดเรียงอิเล็กตรอนใน t_{2g} จัดเป็นแบบไม่สมมาตรในออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้สามารถจัดได้ 3 แบบคือ $t_{2g} \uparrow \uparrow \downarrow$ หรือ $\uparrow \downarrow \uparrow$ หรือ $\downarrow \uparrow \uparrow$ จึงมีสัญลักษณ์สมมาตรเป็น ${}^2T_{2g}$ ในภาพที่ 6.14 แสดงให้เห็นว่า 2E_g มีพลังงานต่ำกว่า ${}^2T_{2g}$ เมื่อเกิดการบิดเบี้ยวของรูปทรงแปดหน้า ไปเป็นรูประนาบจัตุรัสพลังงานที่แสดงในภาพ 6.14 คือ พลังงานของรูประนาบจัตุรัส



ภาพที่ 6.14 แสดงการแยกของ d-ออร์บิทัลของ d^9 ตามทฤษฎีจอร์แดน-เทลเลอร์ของสารประกอบทรงแปดหน้า

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 400)

สารประกอบทรงแปดหน้าที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^9 จะมี 2E_g เป็นสถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นคือ ${}^2T_{2g}$ เมื่อเกิดการบิดเบี้ยวได้สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส สถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นจะเกิดการแยกเป็นสถานะย่อยดังภาพที่ 6.14 ในสารประกอบนี้จะเกิดแถบดูดกลืนเพียงแถบเดียว เนื่องจากเกิดแทรนซิชันของอิเล็กตรอน 1 ตัวจาก ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ เมื่อเกิดการบิดเบี้ยวของรูปทรงเรขาคณิตของโมเลกุลทำให้ ${}^2T_{2g}$ แยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อย 2 เทอม คือ E_g และ B_{2g} และ 2E_g แยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยคือ B_{1g} และ A_{1g} แต่ทั้งสองเทอมนี้มีพลังงาน

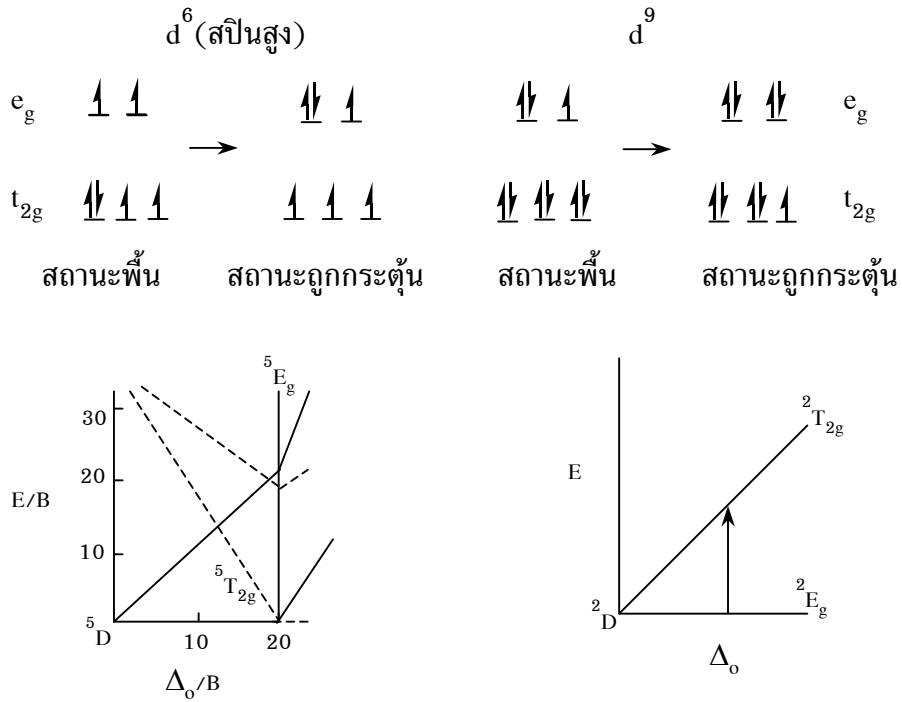
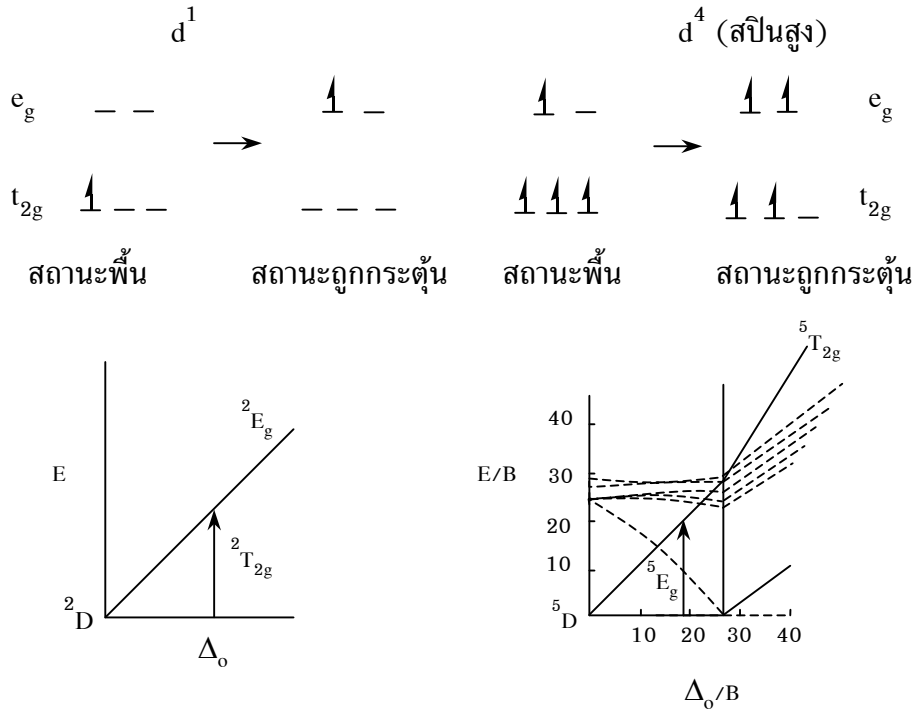
ต่างกันไม่มากนัก ดังนั้นแทรนซิชันของรูประนาบจัตุรัสจึงเกิดจาก $B_{1g} \rightarrow B_{2g}$ และ $B_{1g} \rightarrow E_g$ แลวดูดกลืนของ d^9 มีลักษณะค่อนข้างกว้าง เช่น แลวดูดกลืนแสงของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ หรือ $\text{Cu}^{2+} (d^9)$ (ภาพที่ 6.13) ซึ่งแลวดูดกลืนลักษณะนี้อาจประกอบด้วยแถบย่อยหลายๆ แถบได้ ซึ่งไม่สามารถแยกออกได้

สารประกอบทรงแปดหน้าที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 พบว่ามีแลวดูดกลืนเพียงแถบเดียวเช่นกัน เนื่องจากมี ${}^2T_{2g}$ เป็นสถานะพื้นและ 2E_g เป็นสถานะถูกกระตุ้นแทรนซิชันจึงเกิดจากอิเล็กตรอน 1 ตัวกระโดดจาก ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ เช่นตัวอย่างแลวดูดกลืนของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ หรือ $\text{Ti}^{3+} (d^1)$ (ภาพที่ 6.13) แต่แลวดูดกลืนของไอออนเชิงซ้อนนี้มีบ่าเหมือนเกิดการซ้อนเหลื่อมของแลวดูดกลืน เนื่องมาจากเกิดการบิดเบี้ยวตามทฤษฎีจาง์-เทลเลอร์ ทำให้สถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยและเทอมสัญลักษณ์ย่อยของ 2E_g มีพลังงานใกล้เคียงกัน จึงทำให้แลวดูดกลืนมีลักษณะดังกล่าว

การนำแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน ใช้หาขนาดของการแยกสนามผลึกจากสเปกตรัม

สเปกตรัมดูดกลืนของสารประกอบโคออร์ดิเนชันสามารถใช้หาขนาดการแยกสนามผลึก (Δ_0) สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า การหาขนาดของ Δ_0 ขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอิเล็กตรอนใน d -ออร์บิทัลของไอออนโลหะ ในบางกรณีก็สามารถหาขนาดของ Δ_0 จากสเปกตรัมได้ง่าย บางกรณีก็ทำได้ยาก ต่อไปนี้จะกล่าวถึงกรณีที่ทำได้ง่าย ดังนี้

กรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 d^4 (สปินสูง) d^6 (สปินสูง) และ d^9 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละแบบและแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน ดังแสดงในภาพที่ 6.15 ดังนี้



ภาพที่ 6.15 แสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนและแผนภาพทานาเบ-ซูกานอ

ของ d^1 d^4 (สปินสูง) d^6 (สปินสูง) และ d^9

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 402)

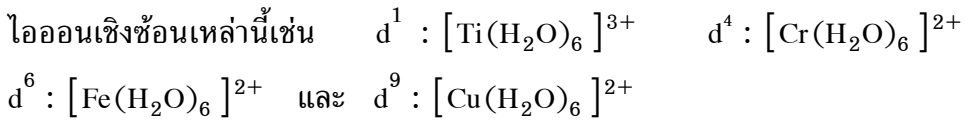
จากภาพที่ 6.15 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละแบบจะสอดคล้องกับการกระตุ้นอย่างง่ายของอิเล็กตรอนจาก t_{2g} ไปยัง e_g -ออร์บิทัล การจัดเรียงอิเล็กตรอนหลังจากถูกกระตุ้นแล้วจะมีสปินมัลติพลีซิตีเหมือนกับการจัดเรียงอิเล็กตรอนก่อนถูกกระตุ้น ตัวอย่างการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ d^1 ที่สถานะพื้นมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว ดังนั้น

$$S = 1/2 = 1(1/2) = 1/2$$

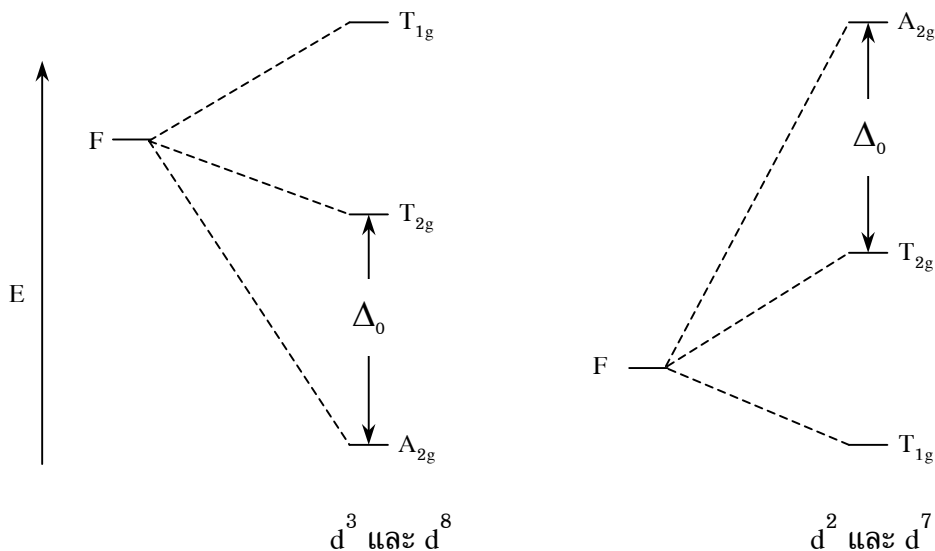
$$\text{ค่าสปินมัลติพลีซิตี} = 2S+1 = 2(1/2)+1 = 2$$

ที่สถานะถูกกระตุ้นมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว เช่นกัน ดังนั้นค่าสปินมัลติพลีซิตีจึงเท่ากับที่สถานะพื้น การจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละแบบตามภาพจะมีสถานะถูกกระตุ้นเพียงสถานะเดียวที่มีค่าสปินมัลติพลีซิตีเท่ากับสถานะพื้น ดังนั้นจึงเกิดแถบดูดกลืนเพียงแถบเดียว (ภาพที่ 6.13)

พลังงานของการดูดกลืนแสงสูงสุดมีค่าเท่ากับ Δ_0 ของสารประกอบเชิงซ้อน ตัวอย่างของ



กรณี d^3 และ d^8 การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้งสองแบบนี้มีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นคือ F ในสนามผลึกของรูปทรงแปดหน้า เทอมสัญลักษณ์ F สามารถแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยได้ ดังนี้ A_{2g} T_{2g} และ T_{1g} ดังแสดงในภาพที่ 6.16 เทอมสัญลักษณ์ย่อย A_{2g} มีพลังงานต่ำสุดสำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^3 และ d^8 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบนี้ พบว่า A_{2g} และ T_{2g}



ภาพที่ 6.16 แสดงการแยกของเทอมสัญลักษณ์ F ในสนามผลึกทรงแปดหน้า
 ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 403)

มีพลังงานต่ำกว่าเทอมสัญลักษณ์ F ผลต่างของพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยทั้งสองมีค่าเท่ากับ Δ_0 การหาค่า Δ_0 มาจากสเปกตรัมดูดกลืนของการเกิดแทรนซิชันของ $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$ ตัวอย่างเช่น $d^3 : [Cr(H_2O)_6]^{3+}$ และ $d^8 : [Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (ภาพที่ 6.13) เกิดแทรนซิชันจาก ${}^4A_{2g}$ ไปยัง ${}^4T_{2g}$ ซึ่งตรงกับแถบดูดกลืนที่มีพลังงานต่ำสุดของ d^3 ประมาณ $17,500 \text{ cm}^{-1}$ และแถบดูดกลืนที่มีพลังงานต่ำสุดของ d^8 ประมาณ $8,500 \text{ cm}^{-1}$ พลังงานนี้สอดคล้องกับค่า Δ_0 ของไอออนทั้งสอง

กรณี d^2 และ d^7 (สปินสูง) การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้งสองแบบนี้มีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นคือ F เช่นเดียวกับกรณีของ d^3 กับ d^8 แต่การหาค่า Δ_0 ของ d^2 กับ d^7 นี้ยุ่งยากกว่า d^3 และ d^8 มาก เราจะเปรียบเทียบแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน ของ d^3 กับ d^2 และ d^8 กับ d^7 (สปินสูง) ดังนี้

ในกรณีของ d^3 สถานะพื้น คือ ${}^4A_{2g}$ และมีสถานะถูกกระตุ้นที่มีสปินมัลติพลิซิตีที่เท่ากับสถานะพื้น 3 เทอม คือ ${}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g}(F)$ และ ${}^4T_{1g}(P)$ เทอมสัญลักษณ์ย่อย ${}^4T_{1g}(F)$ และ ${}^4T_{1g}(P)$ มีสมมาตรเหมือนกัน มีผลทำให้สามารถผสมกันได้ การผสมกันนี้จะทำให้สนามผลึกมีค่าสูงขึ้น เส้นที่แสดงสถานะทั้งสองนี้ในแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน จะโค้งออกจากกัน (ภาพที่ 6.12) สาเหตุนี้ไม่ทำให้การหาค่า Δ_0 ยุ่งยากสำหรับ d^3 เพราะว่าเกิดแทรนซิชันที่พลังงานต่ำ (${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) ไม่มีผลจากเส้นที่โค้งออกดังกล่าวข้างต้น

ในกรณีของ d^2 เมื่ออยู่เป็นไอออนอิสระมีเทอมสัญลักษณ์คือ 3F เมื่ออยู่ในสนามผลึกจะแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยคือ ${}^3T_{1g}$ ${}^3T_{2g}$ และ ${}^3A_{2g}$ แต่พลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยกลับกับของ d^3 คือ d^2 มี ${}^3T_{1g}$ เป็นสถานะพื้นตามแผนภาพความสัมพันธ์ การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ d^2 ในสถานะย่อย คือ ${}^3T_{1g}(F) (t_{2g}^2 e_g^0)$ ${}^3T_{2g} (t_{2g}^1 e_g^1)$ และ ${}^3A_{2g} (e_g^2)$ ค่า Δ_0 มาจากผลต่างของพลังงานระหว่าง ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ ดังแสดงในภาพที่ 6.16 เนื่องจาก ${}^3T_{1g}(F)$ สามารถผสมกับ ${}^3T_{1g}(P)$ ได้ ทำให้เกิดการโค้งออกจากกันของเส้นสถานะย่อยทั้งสองในแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน และมีผลทำให้เกิดความผิดพลาดในการใช้สถานะพื้นหาค่า Δ_0 ดังนั้นในกรณีของ d^2 จึงหาค่า Δ_0 จากการเกิดแทรนซิชันของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ $t_{2g}^1 e_g^1$ ไปยัง e_g^2 หรืออาจกล่าวว่าการหาค่า Δ_0 มาจากพลังงานของแทรนซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ ลบด้วยพลังงานของการเกิดแทรนซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

$$\Delta_0 = \text{ผลต่างของพลังงานระหว่าง } {}^3A_{2g} \text{ และ } {}^3T_{2g}$$

ตามแผนภาพทানাเบ-ซูกาโนของ d^2 (ภาพที่ 6.10) ควรเกิดแถบดูดกลืน 3 แถบ แต่พบสเปกตรัมเพียง 2 แถบ (ภาพที่ 6.13) แต่เราสามารถใช้อแผนภาพทানাเบ-ซูกาโนคำนวณหาตำแหน่งของแถบดูดกลืนที่ 3 ได้ดังนี้

ตัวอย่างไอออนเชิงซ้อน $[V(H_2O)_6]^{3+}$ มีแถบดูดกลืนที่ $17,800 \text{ cm}^{-1}$ และ $25,700 \text{ cm}^{-1}$ (ภาพที่ 6.13) จึงใช้อแผนภาพทানাเบ-ซูกาโนของ d^2 (ภาพที่ 6.10) หาค่าประมาณของ Δ_0 และ B ของไอออนเชิงซ้อนนี้และหาตำแหน่งของ V_3

จากภาพที่ 6.10 มีแทรนซิชันยินยอมตามกฎการเลือกสปิน 3 แถบ ด้วยกัน

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ กำหนดให้ V_1 พลังงานต่ำสุด

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ กำหนดให้ V_2 พลังงานสูง

${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ กำหนดให้ V_3 พลังงานสูงมาก

จากสเปกตรัมดูดกลืน ภาพที่ 6.13 นำค่า V_1 และ V_2 มาหาอัตราส่วนได้ดังนี้

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{17,800 \text{ cm}^{-1}} = 1.44$$

จากค่าอัตราส่วนของ $V_2/V_1 = 1.44$ หมายความว่า อัตราส่วนของพลังงานการเกิดแทรนซิชันที่มีค่าสูง (V_2 หรือ V_3) กับพลังงานการเกิดแทรนซิชันที่มีค่าต่ำ (V_1) ของไอออนนี้มีค่าประมาณ 1.44

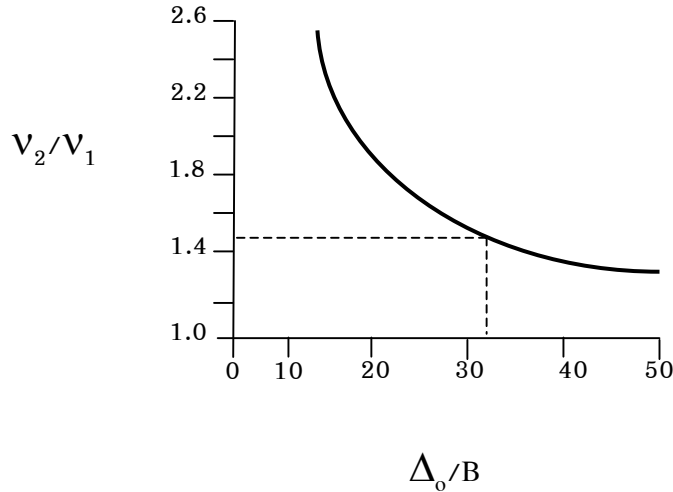
เมื่อทดลองนำค่าอัตราส่วนของ V_2/V_1 มาเขียนกราฟกับ Δ_0/B จะได้กราฟ ดังแสดงในภาพที่ 6.17

ตารางที่ 6.11 แสดงอัตราส่วนของ V_2/V_1 และค่า Δ_0/B ของ d^2

Δ_0/B	$V_1 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$V_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	V_2/V_1
0	0	15	-
10	8.74	21.50	2.46
20	18.20	31.40	1.73
30	27.90	40.80	1.46
40	37.70	50.40	1.34
50	47.60	60.20	1.26

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 405)

นำข้อมูลจากตารางที่ 6.11 มาเขียนกราฟได้ดังนี้



ภาพที่ 6.17 แสดงกราฟที่เกิดจากความสัมพันธ์ของ V_2/V_1 กับ Δ_0/B ของ d^2
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 405)

จากกราฟให้หาอัตราส่วนของ V_2/V_1 ที่มีค่า 1.44 (เส้นปะ) แล้วหาค่าอัตราส่วนของ Δ_0/B (เส้นปะ) ได้ค่า = 31 นำข้อมูลนี้มาหาค่า B และ Δ_0 ดังนี้

จากแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน ของ d^2 (ภาพที่ 6.10) ให้ขีดเส้นตรงขนานกับแกน y ที่ตำแหน่ง $\Delta_0/B = 31$ ให้ตัดเส้นสถานะย่อย ${}^3T_{2g}(F)$ ${}^3T_{1g}(P)$ และ ${}^3A_{2g}$ ที่จุดตัดทั้ง 3 เส้น ให้ลากเส้นขนานกับแกน x ไปตัดแกน y (E/B) ดังนี้

จุดตัดบนเส้นสถานะย่อย ${}^3T_{2g}(F)$ ตัดแกน y ที่ค่า E/B = 29.1 กำหนดเป็นค่า V_1 (E/B) ประมาณ 29.1

จุดตัดบนเส้นสถานะย่อย ${}^3T_{1g}(P)$ ตัดแกน y มีค่า E/B = 42 กำหนดเป็นค่า V_2 (E/B) ประมาณ 42

จากภาพที่ 6.17 อัตราส่วนของ $\Delta_0/B = 31$

$$V_2 \text{ มีค่า } E/B = 42$$

$$\text{ดังนั้น } B = \frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{42} = 612 \text{ cm}^{-1}$$

$$V_1 \text{ มีค่า } E/B = 29.1$$

$$\text{ดังนั้น } B = \frac{17,800 \text{ cm}^{-1}}{29.1} = 612 \text{ cm}^{-1}$$

ค่า B จากการคำนวณข้างต้นมีค่า 612 cm^{-1}

$$\Delta_o/B = 31$$

$$\Delta_o = 31 \times 612 \text{ cm}^{-1} = 18,972 \text{ cm}^{-1}$$

ดังนั้น Δ_o มีค่าประมาณ $19,000 \text{ cm}^{-1}$

เราสามารถคำนวณหาตำแหน่งของ V_3 ได้ดังนี้

$$\Delta_o/B = 31$$

$$V_3(E/B) = 58$$

$$B = 612 \text{ cm}^{-1}$$

$$E/B = 58$$

$$E = 58 \times 612 \text{ cm}^{-1} = 35,496 \text{ cm}^{-1}$$

ตำแหน่งของ V_3 อยู่ที่เลขคลื่น $35,500 \text{ cm}^{-1}$

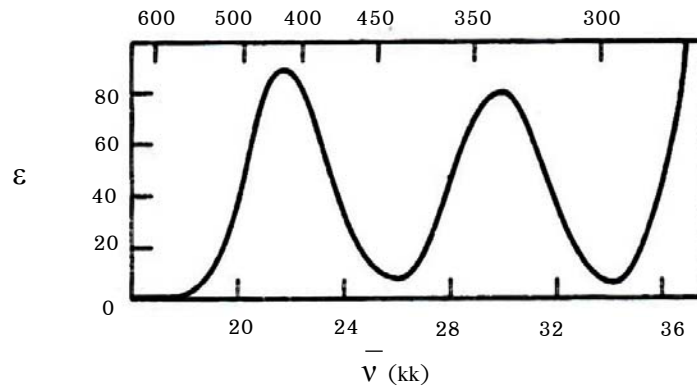
จากตัวอย่างการคำนวณนี้เราสามารถชี้แผนภาพทานาเบ-ซุกาโนคำนวณค่า Δ_o , B และตำแหน่งของแถบที่มองไม่เห็นของ d^n ได้ ($n = 2-9$)

กรณีของ d^5 (สปีนสูง) สารประกอบเชิงซ้อนที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^5 มีสถานะพื้นคือ ${}^6A_{1g}$ แต่สถานะถูกกระตุ้นไม่มีสถานะย่อยที่มีค่าสปีนมัลติพลีซิติเท่ากับ 6 (ภาพที่ 6.12) ดังนั้นแทรนซิชันที่เกิดขึ้นจะเป็นแทรนซิชันต้องห้ามตามกฎของการเลือกสปีนทั้งหมดแถบดูดกลืนที่เห็นจึงมีความเข้มค่อนข้างต่ำและแคบ ตัวอย่างเช่น ไอออนเชิงซ้อน $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (ภาพที่ 6.13)

กรณีของ d^4-d^7 (สปีนต่ำ) สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าเหล่านี้ การวิเคราะห์ทำได้ยากเนื่องจากมีสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปีนมัลติพลีซิติเท่ากับสถานะพื้นหลายอัน ดูได้จากแผนภาพทานาเบ-ซุกาโน (ภาพที่ 6.12) ตัวอย่างเช่น d^4 (สปีนต่ำ) มีสถานะพื้นคือ ${}^3T_{1g}$ สถานะถูกกระตุ้นที่มีสปีนมัลติพลีซิติเท่ากับ 3 หลายอัน แต่แถบดูดกลืนเหล่านี้จะถูกบดบังด้วยแถบดูดกลืนของการถ่ายโอนประจุ กรณีของ d^6 (สปีนต่ำ) มีสถานะพื้นคือ ${}^1A_{1g}$ (เนื่องจากมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ใน t_{2g} -ออร์บิทัลเต็มออร์บิทัล) สถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปีนมัลติพลีซิติหลายค่า แต่มีแทรนซิชันที่เกิดในช่วงวิสิเบิลและช่วงอัลตราไวโอเล็ตใกล้คือ



ซึ่งแถบดูดกลืนทั้งสองแถบนี้สามารถสังเกตเห็นได้ ดังแสดงในภาพที่ 6.18 แสดงแถบดูดกลืนของไอออนเชิงซ้อน $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ ซึ่ง Co^{3+} จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6 และแถบดูดกลืนนี้ไม่ถูกบดบังด้วยแถบดูดกลืนของการถ่ายโอนประจุ



ภาพที่ 6.18 แสดงแถบดูดกลืนของ $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$

(kk = kilokaysers, 10 kk = 10,000 cm^{-1})

ที่มา : (Douglas, Mc Daniel & Alexander, 1994 : 457)

สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า

โดยทั่วไปสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้ามีความเข้มของแถบดูดกลืนมากกว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เนื่องจากสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าไม่มีศูนย์กลางสมมาตร จึงสามารถเกิดการผสมของ d และ p -ออร์บิทัล ดังนั้นแทรนซิชันที่เกิดขึ้นจึงเกิดระหว่าง $d \rightarrow d+p$ จึงเป็นแทรนซิชันยินยอมตามกฎของลาพอร์ต ความเข้มของแถบดูดกลืนจึงมากกว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ถ้าพิจารณาความแรงของสนามผลึกของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า (Δ) มีค่าน้อยกว่าของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (Δ_0) ประมาณครึ่งหนึ่ง

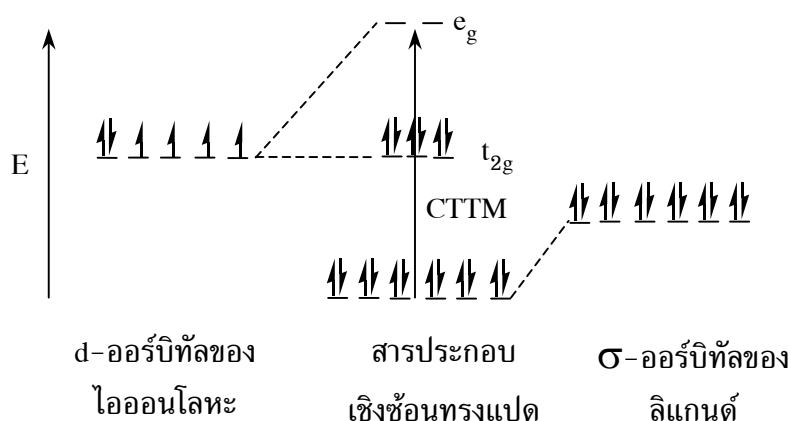
การแยกของ d -ออร์บิทัลในสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าจะกลับกันกับสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เมื่ออยู่ในสนามผลึก d -ออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าจะแยกเป็น t_{2g} (พลังงานต่ำ) และ e_g (พลังงานสูง) ในขณะที่ d -ออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าแยกเป็น e_g (พลังงานต่ำ) และ t_{2g} (พลังงานสูง)

สถานะพื้นของรัสเซลล์-แซนเดอร์ของ d^n ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า จะเกิดการแยกในสนามผลึกตรงกับ d^{10-n} ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า

ดังนั้น d^{10-n} ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าจะเกิดการแยกในสนามผลึกเหมือน d^n ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า เช่น d^2 ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าจะแยกเหมือน d^8 ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (ความสัมพันธ์นี้กล่าวโดยสรุปแล้วในภาพที่ 6.5 และ 6.7) แทรนซิชั่นอินยอมนในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า และแทรนซิชั่นอินยอมนของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าเกิดได้เหมือนกันโดยเกิดระหว่างสถานะพื้นกับสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลิตีเหมือนกัน แต่แถบดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าเข้มกว่าและจะเกิดที่ตำแหน่งที่มีพลังงานต่ำกว่าของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

สเปกตรัมการถ่ายโอนประจุ (charge-transfer spectra)

ในสารประกอบเชิงซ้อนนอกจากจะมีแทรนซิชั่นที่เกิดจาก $d \rightarrow d$ ออร์บิทัลแล้วยังมีแทรนซิชั่นอินยอมนที่เรียกว่า แถบการถ่ายโอนประจุซึ่งแถบการถ่ายโอนประจุนี้มีความเข้มมากกว่า (ค่า $\epsilon = 50,000 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ หรือมากกว่า) แถบที่เกิดจาก $d-d$ แทรนซิชั่น (ค่า $\epsilon = 20 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ หรือน้อยกว่า) แถบการถ่ายโอนประจุจะเกิดในช่วงของอัลตราไวโอเล็ต และช่วงต่อกับวิสิเบิล แถบที่เกิดขึ้นจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของลิแกนด์ไปยังไอออนของโลหะ หรือเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของโลหะไปยังลิแกนด์ ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6 ซึ่งมีลิแกนด์ชนิดผู้ให้แบบซิกมา (σ -donor) ดังแสดงในภาพที่ 6.19



ภาพที่ 6.19 แสดงการถ่ายโอนประจุจากลิแกนด์ไปยังโลหะ

(CTTM คือ charge transfer to metal)

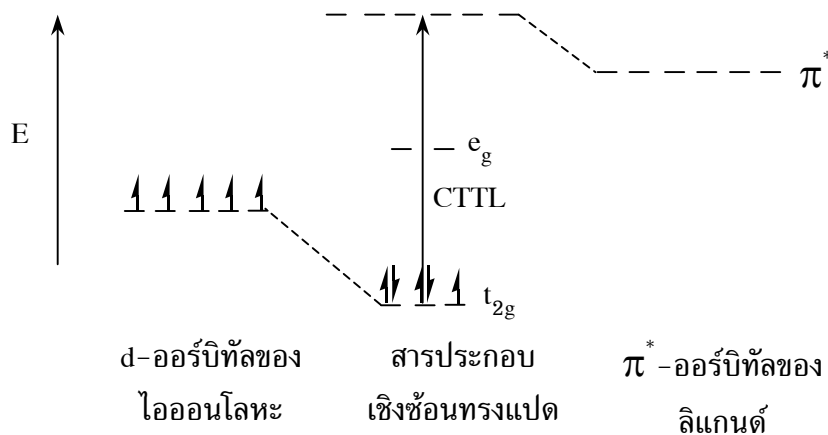
ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 407)

จากภาพที่ 6.19 อิเล็กตรอนสามารถเกิดแทรนซิชันได้โดยกระโดดจาก σ -ออร์บิทัลของลิแกนด์ไปยัง e_g -ออร์บิทัลของไอออนโลหะ เรียกว่าการถ่ายโอนประจุไปยังโลหะ (charge transfer to metal) การเกิดแทรนซิชันแบบนี้เหมือนไอออนโลหะรับอิเล็กตรอนจึงเรียกว่าการถ่ายโอนประจุแบบรีดักชัน (reduction charge transfer) ตัวอย่างเช่น การเกิดสเปกตรัมของไอออนเชิงซ้อน $[\text{IrBr}_6]^{2-} (d^5)$ และ $[\text{IrBr}_6]^{3-} (d^6)$ สเปกตรัมของไอออนทั้งสองสามารถพบแถบดูดกลืนเนื่องจากการถ่ายโอนประจุดังนี้

$[\text{IrBr}_6]^{2-}$ มีแถบดูดกลืน 2 แถบ คือ แถบที่เกิดใกล้ 600 nm และแถบใกล้ 270 nm เป็นผลมาจากอิเล็กตรอนเกิดแทรนซิชันจาก σ -ออร์บิทัล ไปยัง t_{2g} -ออร์บิทัล และ e_g -ออร์บิทัล ในกรณีของ $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ t_{2g} -ออร์บิทัลของไอออนโลหะบรรจุอิเล็กตรอนเต็ม (ภาพที่ 6.19) แทรนซิชันของอิเล็กตรอนในกรณีนี้เกิดขึ้นระหว่าง σ -ออร์บิทัล กับ e_g -ออร์บิทัลเท่านั้น เพราะฉะนั้นแถบดูดกลืนที่พลังงานต่ำจึงไม่สามารถสังเกตเห็น แต่จะเห็นแถบดูดกลืนที่ใกล้ 250 nm จึงสัมพันธ์กับการถ่ายโอนประจุไปยัง e_g -ออร์บิทัล

ตัวอย่างของสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าที่เกิดแถบดูดกลืนเนื่องจากการถ่ายโอนประจุ เช่น MnO_4^- ซึ่งมีสีม่วงเนื่องจากเกิดการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนจาก p -ออร์บิทัล ของ O ไปยังออร์บิทัลว่างของ Mn^{7+}

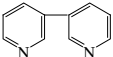
การถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ เรียกว่า การถ่ายโอนประจุไปยังลิแกนด์ (charge transfer to ligand) ลิแกนด์ที่จะเป็นผู้รับอิเล็กตรอนจากไอออนของโลหะจะต้องเป็นลิแกนด์ชนิดผู้รับแบบไพ โดยลิแกนด์ต้องมี π^* -ออร์บิทัลว่างสำหรับรับอิเล็กตรอน ดังแสดงในภาพที่ 6.20 ซึ่งเป็นกรณีที่ไอออนโลหะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^5



ภาพที่ 6.20 แสดงการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์

(CTTL คือ charge transfer to ligand)

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 408)

การถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ดูเหมือนว่าโลหะให้อิเล็กตรอนแก่ลิแกนด์ จึงเรียกว่า การถ่ายโอนประจุแบบออกซิเดชัน (oxidation charge transfer) ตัวอย่างเช่น สารประกอบเชิงซ้อนของ Fe^{3+} ถูกกระตุ้นให้กลายเป็น Fe^{4+} ที่สถานะถูกกระตุ้น ลิแกนด์ที่มี π^* -ออร์บิทัลว่างได้แก่ CO CN^- SCN^- S_2CNR_2^- (dithiocarbamate) และ 

ในกรณีของ $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ซึ่งมีทั้งออร์บิทัลชนิดผู้ให้แบบซิกมาและผู้รับแบบไพ ออร์บิทัลทั้งสองชนิดนี้เกิดการถ่ายโอนประจุได้ ไม่เป็นการง่ายที่จะหาว่าเกิดการถ่ายโอนประจุแบบใด ในสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้ ลิแกนด์หลายชนิดเมื่อเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจะมีสีสดใส ซึ่งอาจเกิดจากการซ้อนเหลื่อมของแถบดูดกลืนในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ต่อกับช่วงวิสิเบิล

สรุป

สารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่เป็นสารประกอบมีสีสดใส เนื่องจากสารประกอบเหล่านี้สามารถดูดกลืนแสงได้ โดยเฉพาะแสงวิสิเบิลซึ่งเป็นแสงที่มีความยาวคลื่นที่ตามองเห็นได้ สีของสารประกอบคือสีเติมเต็มของสีที่สารนั้นดูดกลืนเข้าไป สเปกตรัมดูดกลืนเกิดจากการแทนที่ชั้นของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้น สเปกตรัมเหล่านี้สามารถหาได้จากแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน สเปกตรัมที่เกิดจากการถ่ายโอนประจุจะมีความเข้มสูง (เห็นชัดเจน) ส่วนสเปกตรัม d-d มีความเข้มต่ำ นอกจากในสารประกอบนั้นไม่ได้เกิดสเปกตรัม d-d บริสุทธิ์ แต่เกิดการบิดเบี้ยวของโมเลกุลและ d-ออร์บิทัลไปรวมกับออร์บิทัลอื่น จึงทำให้มีความเข้มเพิ่มขึ้น

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 6

1. จากเทอมไอออนอิสระต่อไปนี้ จงหาค่า L M_L S และ M_S
 - 1.1 $^2D (d^3)$
 - 1.2 $^3G (d^4)$
 - 1.3 $^4F (d^7)$
2. จงเขียนตารางไมโครสเตตของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2
3. จงหาค่า J ของเทอมไอออนอิสระต่อไปนี้
 - 3.1 3P
 - 3.2 1D
 - 3.3 3F
4. จงหาเทอมที่สถานะพื้นของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^6 ทั้งสปินสูงและสปินต่ำของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า
5. จงจำแนกว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนต่อไปนี้เป็นการจัดเรียงแบบ A E หรือ T ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า
 - 5.1 $t_{2g}^4 e_g^2$
 - 5.2 t_{2g}^6
 - 5.3 $t_{2g}^3 e_g^3$
 - 5.4 t_{2g}^5
6. ถ้า M เป็นโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 เกิดสารประกอบเชิงซ้อนมีสูตรทั่วไปดังนี้ $[M(NH_3)_6]^{3+}$ โลหะแต่ละชนิดจะเกิดการบิดเบี้ยวหรือไม่ตามทฤษฎีของจาห์น-เทลเลอร์
7. จากสารประกอบเชิงซ้อน $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X = Cl \quad Br \quad I$) สารประกอบเชิงซ้อนเกิดแถบการถ่ายโอนประจุไปยังโลหะ สารประกอบเชิงซ้อนทั้ง 3 ตัวนี้ตัวใดมีพลังงาน Δ_o ต่ำสุดเพราะเหตุใด
8. จงอธิบายว่าเพราะเหตุใด $[Fe(CN)_6]^{3-}$ จึงเกิดแถบการถ่ายโอนประจุ 2 แถบ คือ แถบที่เกิดในช่วงวิสิเบิลมีความเข้มน้อยแต่แถบที่เกิดในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ความเข้มสูง และ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ เกิดแถบการถ่ายโอนประจุเพียงแถบเดียว ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตเท่านั้น

9. ใช้สเปกตรัมการดูดกลืนของ Co^{2+} จากภาพที่ 6.13 และแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (ภาพที่ 6.12) คำนวณหาค่า Δ_o เมื่อแถบการดูดกลืนที่เกิดจากอิเล็กตรอนแทรนซิชันจาก ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ เกิดที่ประมาณ $20,000 \text{ cm}^{-1}$ เกิดป่าของแถบที่ประมาณ 16000 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากอิเล็กตรอนแทรนซิชันจาก ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g} (P)$ และเกิดแถบดูดกลืนที่ $7,500 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งอิเล็กตรอนกระโดดจาก ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$

10. จากสเปกตรัมการดูดกลืน (ภาพที่ 6.13) และแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (ภาพที่ 6.10) จงคำนวณหา Δ_o ของสารประกอบเชิงซ้อนต่อไปนี้

10.1 $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ มีแถบดูดกลืนที่ $23,600 \text{ cm}^{-1}$ และ $17,400 \text{ cm}^{-1}$ และแถบที่ 3 น่าจะเกิดในช่วงอัลตราไวโอเล็ต

10.2 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ แถบดูดกลืนที่ $11,200, 18,350$ และ $29,000 \text{ cm}^{-1}$

ตามลำดับ