

บทที่ 7

สมบัติแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะแทรนซิชัน (Magnetic properties of transition metal complexes)

สมบัติแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันทำให้เราทราบเกี่ยวกับโครงสร้างของสารนั้น เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นแบบสปินสูงหรือสปินต่ำ จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว เป็นต้น สมบัติแม่เหล็กที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบเชิงซ้อน เช่น พาราแมกเนติก ไดอะแมกเนติก

พาราแมกเนติก สารที่มีคุณสมบัตินี้จะต้องมีอิเล็กตรอนเดี่ยว เมื่อนำสารนี้ไปวางในสนามแม่เหล็กจะถูกดึงดูด (attract) เข้าไปในสนามแม่เหล็กด้วยแรงที่แปรผันโดยตรงกับผลคูณความแรงของสนามแม่เหล็กและสนามเกรเดียนต์ (field gradient) อิเล็กตรอนเดี่ยวแต่ละตัวจะทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็ก (magnetic moment : μ) หรือ โมเมนต์เชิงพาราแมกเนติก (paramagnetic moment) โดยไม่จำเป็นต้องได้รับอิทธิพลของสนามแม่เหล็กจากภายนอก

ไดอะแมกเนติก สารที่มีสมบัตินี้จะต้องไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว (อิเล็กตรอนจับคู่หมดทุกออร์บิทัล) เมื่อนำสารนี้ไปวางในสนามแม่เหล็กจะถูกผลักทำให้การโคจรของอิเล็กตรอนบิดเบี้ยวไปจากแรงผลักรนี้ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กเล็กน้อย ทิศทางการเกิดโมเมนต์แม่เหล็กจะเกิดตรงกันข้ามกับทิศทางของสนามแม่เหล็ก สารที่มีสมบัตินี้ถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอกจะไม่สามารถเกิดโมเมนต์แม่เหล็กได้เลย

นอกจากสมบัติแม่เหล็กที่เป็นพาราแมกเนติก ไดอะแมกเนติกแล้วยังมีสมบัติแม่เหล็กอีก 2 อย่างที่จะกล่าวภายหลังคือ สมบัติเฟอร์โรแมกเนติก และแอนติเฟอร์โรแมกเนติก

ที่มาของโมเมนต์เชิงพาราแมกเนติก (origin of paramagnetic moment)

โมเมนต์เชิงพาราแมกเนติก คือ โมเมนต์ที่เกิดจากสารที่มีคุณสมบัติพาราแมกเนติก หรือเรียกว่าโมเมนต์แม่เหล็ก โมเมนต์นี้เกิดจากพฤติกรรมของอิเล็กตรอน 2 อย่างคือ

กรณีที่ 1 อิเล็กตรอนถือว่าเป็นทรงกลมขนาดเล็กมีประจุไฟฟ้าลบ หมุนรอบแกนของตัวเอง ทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กที่เรียกว่า โมเมนต์เชิงสปิน (spin moment : μ_s)

กรณีที่ 2 อิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสทำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กเช่นกัน เรียกว่า โมเมนต์เชิงออร์บิทัล (orbital moment : μ_L)

โมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมหรือไอออนหรือโมเลกุลหาได้จากผลรวมของโมเมนต์เชิงสปินและโมเมนต์เชิงออร์บิทัล เราสามารถแสดงค่าโมเมนต์แม่เหล็กในหน่วยของโบร์แมกเนตอน (Bohr magnetons : B.M.)

$$1 \text{ B.M.} = e h / 4\pi m c$$

กำหนดให้ e	คือ	ประจุของอิเล็กตรอน
h	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์
m	คือ	มวลของอิเล็กตรอน
c	คือ	ความเร็วของแสง

โมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากโมเมนต์เชิงสปิน (μ_s) เพียงอย่างเดียว เช่น ในอะตอมหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว เราสามารถหาค่าโมเมนต์แม่เหล็กได้จากสูตร

$$\mu_s (\text{B.M.}) = g \sqrt{S(S+1)}$$

กำหนดให้ S	คือ	ผลรวมของเลขควอนตัมสปิน (spin quantum number) ของอิเล็กตรอน
g	คือ	อัตราส่วนไจโรแมกเนติก (gyromagnetic ratio) คำนวณได้จากอัตราส่วนของ โมเมนต์แม่เหล็กกับค่าโมเมนต์เชิงมุม มีค่าประมาณ 2.00023 ($\cong 2.00$) สำหรับอิเล็กตรอนอิสระ

ถ้ามีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัวหาค่า μ_s ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \mu_s (\text{B.M.}) &= 2\sqrt{1/2(1/2+1)} \\ &= \sqrt{3} \\ \mu_s &= 1.73 \text{ B.M.} \end{aligned}$$

อะตอมหรือไอออนหรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว เช่น Cu^{2+} ClO_2 มีค่าโมเมนต์แม่เหล็กเท่ากับ 1.73 B.M. คำนี้นี้คิดแต่โมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียว

กรณีที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวในอะตอมหรือไอออนหรือโมเลกุลมากกว่า 1 ตัว ค่า S จะหาได้ดังนี้ ตัวอย่าง เช่น Mn^{2+} (สปินสูง) มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัว

$$\begin{aligned} S &= s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 \\ &= 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 = (5) (1/2) = 5/2 \end{aligned}$$

สำหรับ Gd^{3+} (gadolinium (III) ion) มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 7 ตัว

$$S = 7 (1/2) = 7/2$$

หรืออาจกล่าวได้ว่า $S = n/2$ (n คือ จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว) ดังนั้นค่าโมเมนต์เชิงสปินหาได้จากสูตร

$$\begin{aligned}\mu_S \text{ (B.M.)} &= 2\sqrt{S(S+1)} \\ \text{หรือ } \mu_S \text{ (B.M.)} &= \sqrt{n(n+2)}\end{aligned}$$

การหาค่าโมเมนต์เชิงสปินของ Mn^{2+} (สปินสูง) ซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 5 ตัว ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\mu_S \text{ (B.M.)} &= \sqrt{S(S+1)} \\ &= 5.92 \text{ B.M.}\end{aligned}$$

ค่าโมเมนต์แม่เหล็กของ Mn^{2+} (สปินสูง) = 5.92 B.M.

การคำนวณหาค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากโมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียวอาจเรียกว่า เฉพาะสปิน (spin-only) ตารางที่ 7.1 แสดงค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่คิดเฉพาะโมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียว

ตารางที่ 7.1 แสดงค่าโมเมนต์เชิงสปินของอิเล็กตรอนเดี่ยวจำนวนต่าง ๆ

จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว	S	μ_s (B.M.)
1	1/2	1.73
2	1	2.83
3	3/2	3.87
4	2	4.90
5	5/2	5.92
6	3	6.93
7	7/2	7.93

ที่มา : (Cotton & Wilkinson, 1972 : 538)

ถ้าเราทราบจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวของอะตอมหรือไอออนหรือโมเลกุล เราสามารถคำนวณหาโมเมนต์แม่เหล็กของอะตอมหรือโมเลกุลหรือไอออนเหล่านั้นได้ ในทางตรงกันข้ามถ้าเราทราบค่าโมเมนต์แม่เหล็กเราก็สามารถบอกได้ว่าสารนั้นมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสปินสูงหรือสปินต่ำได้ เช่น

ตัวอย่าง 7.1 ที่อุณหภูมิห้อง $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ มีค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลอง 4.75 B.M. สารประกอบนี้เป็นสารประกอบสปินสูงหรือสปินต่ำ (คิดเฉพาะโมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียว)

วิธีทำ $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ เป็นสารประกอบทรงแปดหน้า

Cr^{2+} มีอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล 4 ตัว

สารประกอบสปินสูงมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว

สารประกอบสปินต่ำมีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว

$$\begin{aligned} \mu_S &= 2\sqrt{S(S+1)} \\ \text{สารประกอบสปินสูง } \mu_S &= 2\sqrt{4/2(4/2+1)} \\ \mu_S &= \sqrt{24} \\ &= 4.90 \text{ B.M.} \\ \text{สารประกอบสปินต่ำ } \mu_S &= 2\sqrt{2/2(2/2+1)} \\ \mu_S &= \sqrt{8} \\ &= 2.83 \text{ B.M.} \end{aligned}$$

ค่า μ_S ของสารประกอบสปินสูง มีค่าใกล้เคียงกับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่ได้จากการทดลองแสดงว่า $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_2$ เป็นสารประกอบสปินสูง

สำหรับไอออน Mn^{2+} (d^5) Fe^{3+} (d^5) และ Gd^{3+} (f^7) และไอออนอื่นๆ ที่มีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น คือ S พบว่าโมเมนต์แม่เหล็ก มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้โดยใช้สูตรที่คิดเฉพาะค่าโมเมนต์เชิงสปิน อาจกล่าวได้ว่าสารประกอบเหล่านี้ไม่มีโมเมนต์เชิงออร์บิทัล เนื่องจากไอออนที่สถานะพื้นคือ S แสดงว่า $L = 0$ (ไม่มีโมเมนต์เชิงมุม) ดังนั้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กมีค่าใกล้เคียง ค่าโมเมนต์เชิงสปิน (μ_S)

ไอออนที่สถานะพื้นมีเทอมสัญลักษณ์เป็น D หรือ F จะมีโมเมนต์เชิงมุม ดังนั้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กหาจากโมเมนต์เชิงออร์บิทัลรวมกับโมเมนต์เชิงสปิน ซึ่งคำนวณได้จากสูตร

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

กำหนดให้ L คือ ผลรวมของค่าโมเมนต์เชิงมุมของไอออน

ค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่คำนวณจากสูตรนี้เป็นโมเมนต์ที่มาจากโมเมนต์เชิงสปินและโมเมนต์เชิงออร์บิทัลเต็มที่ (100%) ไม่มีส่วนใดถูกระงับ (quench) ตารางที่ 7.2 แสดงค่าโมเมนต์แม่เหล็กตามทฤษฎี เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของไอออนบางชนิด

ตารางที่ 7.2 แสดงค่าโมเมนต์แม่เหล็กตามทฤษฎีและจากการทดลองของไอออนโลหะ
แทรนซิชันบางชนิด ในหน่วย B.M.

ไอออน	เลขควอนตัมสถานะพื้น		เทอมสัญลักษณ์ ที่สถานะพื้น	μ_S	μ_{S+L}	μ จากการ ทดลอง
	S	L				
V^{4+}	1/2	2	2D	1.73	3.00	1.7-1.8
Cu^{2+}	1/2	2	2D	1.73	3.00	1.7-2.2
V^{3+}	1	3	3F	2.83	4.47	2.6-2.8
Ni^{2+}	1	3	3F	2.83	4.47	2.8-4.0
Cr^{3+}	3/2	3	4F	3.87	5.20	~3.8
Co^{2+}	3/2	3	4F	3.87	5.20	4.1-5.2
Fe^{2+}	2	2	5D	4.90	5.48	5.1-5.5
Co^{3+}	2	2	5D	4.90	5.48	~5.4
Mn^{2+}	5/2	0	6S	5.92	5.92	~5.9
Fe^{3+}	5/2	0	6S	5.92	5.92	~5.9

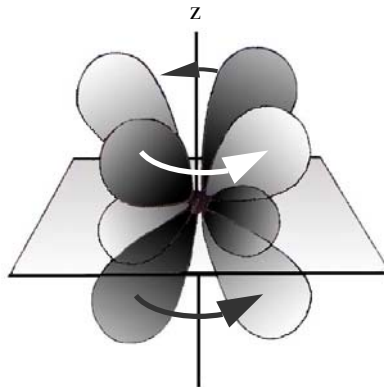
ที่มา : (Cotton & Wilkinson, 1972 : 538)

จากตารางที่ 7.2 พบว่าค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่ได้จากการทดลองส่วนมากจะมีค่ามากกว่า
ค่า μ_S แต่ไม่สูงเท่าค่า μ_{S+L} น่าจะมีสาเหตุมาจากสนามไฟฟ้าที่เกิดจากอะตอมหรือไอออน
หรือโมเลกุลที่ล้อมรอบไอออนของโลหะและเกิดสนามผลึกไปจำกัด (restrict) การเคลื่อนที่ของ
อิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ ดังนั้นโมเมนต์เชิงออร์บิทัลจึงถูกระงับไว้บางส่วน มีผลทำให้ค่าโมเมนต์
แม่เหล็กจากการทดลองมีค่าน้อยกว่า μ_{S+L}

กรณีของไอออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^3 (Cr^{3+}) และ d^8 (Ni^{2+}) ในสารประกอบ
เชิงซ้อนทรงแปดหน้า และไอออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^7 (Co^{2+}) ในสารประกอบ
เชิงซ้อนทรงสี่หน้า การถูกระงับของโมเมนต์เชิงออร์บิทัลของไอออนเหล่านี้ที่สถานะพื้น ทำให้การ
เกิดโมเมนต์แม่เหล็กของไอออนควรจะเกิดจากโมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียว แต่ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก
ที่ได้จากการทดลองมีค่าต่างจากค่าโมเมนต์เชิงสปิน สาเหตุนี้อาจเกิดจากการคู่ควบสปิน-ออร์บิต
(รายละเอียดจะกล่าวในหัวข้อต่อไป)

โมเมนต์เชิงออร์บิทัล

ไอออนอิสระ (ไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก) ออร์บิทัลบางชนิดที่สภาวะนี้จะมีพลังงานเท่ากันหรือเรียกว่า ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซี จึงสามารถเกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัลได้ ถ้าออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีหมดไป (ไม่มีออร์บิทัลใดมีพลังงานเท่ากันเลย) ค่าโมเมนต์เชิงออร์บิทัลมีค่าเท่ากับศูนย์ เรียกว่า โมเมนต์เชิงออร์บิทัลถูกระงับ เมื่อไอออนของโลหะทรานซิชันเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (ไอออนถูกวางไว้ในสนามผลึก) และมีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นคือ D หรือ F ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีของไอออนเหล่านี้อาจหมดไป ดังนั้นโมเมนต์เชิงออร์บิทัลจะถูกระงับไว้ บางครั้งการถูกระงับก็ระงับได้บางส่วน (partially quench) การเกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัลจำเป็นต้องมีออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีอย่างน้อย 2 ออร์บิทัลที่สามารถเปลี่ยนไปมาซึ่งกันและกันได้ (interconvert) เมื่อหมุนรอบแกนที่เหมาะสมของออร์บิทัลที่มีรูปร่างคล้ายกัน ตัวอย่างเช่น ออร์บิทัล d_{xz} และ d_{yz} ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ดังแสดงในภาพที่ 7.1 เมื่อหมุนรอบแกน z ไป 90° อิเล็กตรอนในออร์บิทัล d_{xz} สามารถเคลื่อนไปยังออร์บิทัล d_{yz} ได้ การเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนนี้ทำให้เกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัล การเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนนี้อาจเคลื่อนย้ายแบบตามเข็มนาฬิกาหรือแบบทวนเข็มนาฬิกาจะมีพลังงานเท่ากันเมื่อไม่มีสนามแม่เหล็กภายนอกมารบกวน



ภาพที่ 7.1 แสดงการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนของโลหะทรานซิชันรอบแกน z ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

ที่มา : (Kettle 1969 : 130)

ใน t_{2g} -ออร์บิทัลนอกจากความสัมพันธ์ของ d_{xz} กับ d_{yz} ดังกล่าวมาแล้วยังมีออร์บิทัล d_{xy} กับ d_{xz} มีความสัมพันธ์กันเมื่อหมุนรอบแกน x และ d_{xy} กับ d_{yz} มีความสัมพันธ์กันเมื่อหมุนรอบแกน y

กรณีของ e_g -ออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า ออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2} มีพลังงานเท่ากัน แต่มีรูปร่างออร์บิทัลต่างกันและไม่สามารถเปลี่ยนไปมาซึ่งกันและกันเมื่อหมุนรอบแกนที่เหมาะสม ดังนั้นจึงไม่เกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัล

กรณีอื่นๆ ที่ควรพิจารณาในเรื่องนี้คือ

กรณีที่ 1 ออร์บิทัล d_{xy} กับ ออร์บิทัล $d_{x^2-y^2}$ ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เมื่อหมุนรอบแกน z ไป 45° สามารถเปลี่ยนไปมาซึ่งกันและกันได้ แต่ออร์บิทัลทั้งสองไม่มีสมบัติออร์บิทัลดีเจนเนอเรซี จึงไม่สามารถทำให้เกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัลได้ แต่ในสภาวะไอออนอิสระ ออร์บิทัลทั้งสองนี้มีพลังงานเท่ากันจึงสามารถทำให้เกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัลได้

กรณีที่ 2 อิเล็กตรอนในออร์บิทัล d_{xz} ไม่จำเป็นต้องกระโดดถึง 90° เพื่อเคลื่อนย้ายไปยังออร์บิทัล d_{yz} ทั้งนี้เพราะออร์บิทัลทั้งสองซ้อนเหลื่อมกันบางส่วน สำหรับออร์บิทัล d_{xy} กับ d_{yz} และออร์บิทัล d_{xy} กับ d_{xz} ก็เช่นกัน

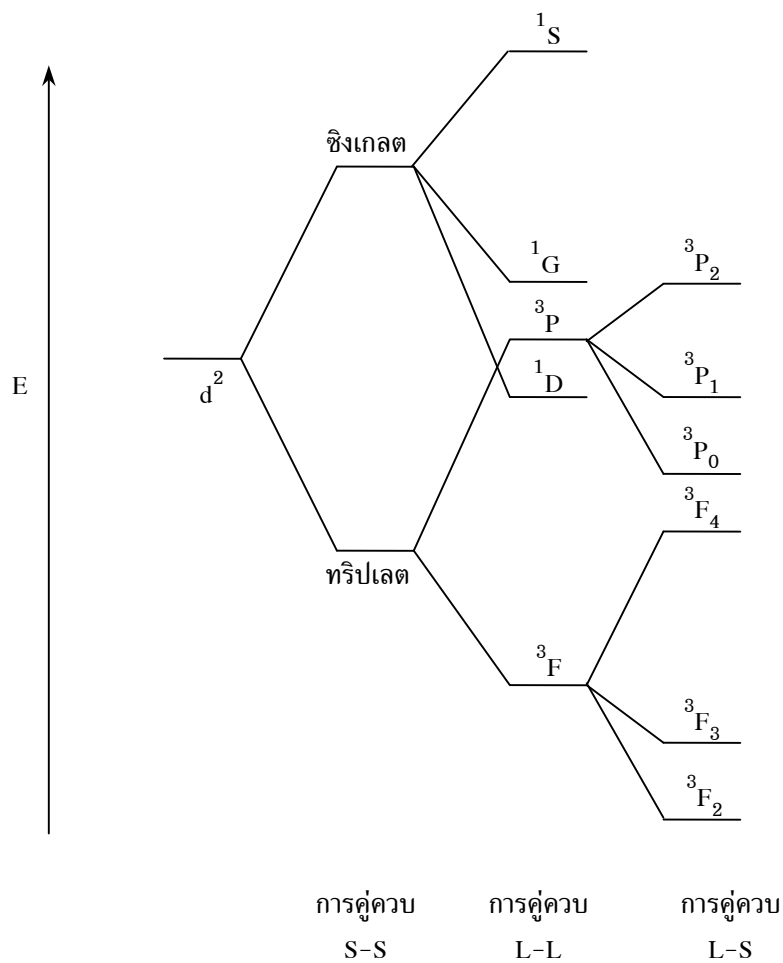
กรณีที่ 3 เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนเกิดการบิดเบี้ยวตามทฤษฎีของจาห์น-เทลเลอร์ (บทที่ 3) จะมีผลทำให้รูปร่างโมเลกุลบิดเบี้ยวไปและระดับพลังงานของ d_{xy} d_{yz} และ d_{xz} มีค่าต่างกันเล็กน้อย ค่าโมเมนต์เชิงออร์บิทัลถูกระงับไว้บางส่วน

ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อโมเมนต์แม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชัน

1. การคู่ควบสปิน-ออร์บิต ในสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะแทรนซิชันที่มีโมเมนต์เชิงสปินและโมเมนต์เชิงออร์บิทัลอยู่ร่วมกัน อาจเกิดการคู่ควบต่อกัน การคู่ควบนี้มีผลต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้จากการทดลองเช่น การคู่ควบนี้ไประงับโมเมนต์เชิงออร์บิทัลหรือการคู่ควบนี้ทำให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กของสารบางชนิดมีแต่โมเมนต์เชิงสปิน ดังนั้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองจึงมีค่าอยู่ระหว่าง μ_S กับ μ_{S+L} (ตารางที่ 7.2)

ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่มีไอออนโลหะแทรนซิชันแถวที่ 1 เป็นอะตอมกลางมีอิเล็กตรอนวงนอกสุดอยู่ใน d -ออร์บิทัล (เมื่อเป็นไอออนอิสระ) เมื่อไอออนโลหะอยู่ในสนามผลึก d -ออร์บิทัลจะแยกเป็น t_{2g} -ออร์บิทัล และ e_g -ออร์บิทัล ดังกล่าวมาแล้วในตอนต้นว่า e_g -ออร์บิทัล ไม่สามารถเกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิต แต่ t_{2g} -ออร์บิทัล สามารถเกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิตได้เมื่อเป็นสถานะพื้น ตัวอย่างการเกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิต ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 เมื่ออยู่ในสนามผลึกมีเทอมสัญลักษณ์ ดังนี้ 1S 1D 1G 3P 3F เทอมสัญลักษณ์เหล่านี้แบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มซิงเกิลต ได้แก่ 1S 1D และ 1G ไม่สามารถเกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิตได้ อีกกลุ่มหนึ่ง คือ กลุ่มทริเปิลต ได้แก่ 3P และ 3F สามารถเกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิตได้ (Housecroft & Sharpe, 2001 : 477) ดังแสดงในแผนภาพต่อไปนี้



แผนภาพนี้เกิดการคู่ควบแบบสปิน-ออร์บิต (L-S) ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ซึ่งทำให้เกิดสถานะย่อยๆ เช่น 3P_2 3P_1 3P_0 เป็นต้น และสถานะเหล่านี้มีพลังงานต่างกัน ในแผนภาพสเกลของพลังงานแต่ละสถานะไม่ถูกต้อง เพียงแต่แสดงให้เห็นความแตกต่างของพลังงานแต่ละสถานะเท่านั้น

กรณีการคู่ควบสปิน-ออร์บิต ไม่สามารถทำให้ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีที่สถานะพื้นหมดไปได้ แต่อาจทำให้สถานะพื้นเกิดการคู่ควบกับสถานะถูกกระตุ้นเช่น $^1A_{1g}$ คู่ควบกับ $^1T_{1g}$ (ภาพที่ 6.12:d⁶) มีผลทำให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก จากการทดลองมีค่าต่างจากค่า μ_S และ μ_{S+L} จากการคำนวณ กรณีที่พลังงานของสถานะพื้นกับสถานะถูกกระตุ้นต่างกันมากถ้าเกิดการคู่ควบระหว่างสองสถานะนี้จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า พาราแมกเนติซึมซึ่งไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ (temperature independent paramagnetism) ตัวอย่างเช่น MnO_4^- มีค่าพาราแมกเนติกอ่อนมาก เพราะว่าเป็นผลมาจากปรากฏการณ์ดังกล่าว พาราแมกเนติซึมไม่ขึ้นกับอุณหภูมิเนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนที่สถานะถูกกระตุ้นไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ

ขนาดของการคู่ควบสปิน-ออร์บิต วัดจากค่าคงที่ของการคู่ควบสปิน-ออร์บิต คือ ζ (ซีตา : Zeta) และ λ (แลมดา : Lambda) ζ เป็นค่าคงที่ของคู่ควบของอิเล็กตรอน 1 ตัว ส่วนค่า λ เป็นค่าคงที่ของการคู่ควบของผลรวมของโมเมนต์เชิงสปินและโมเมนต์เชิงออร์บิทัล ดังนั้น λ จึงใช้ในกรณีที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว ความสัมพันธ์ของค่าทั้งสองเป็นดังนี้

$$\lambda = \zeta/2S$$

กำหนดให้ S คือ สปินมัลติพลิตีของไอออน

ค่า λ และ ζ ของไอออนอิสระหาได้จากสเปกตรัมของอะตอม สำหรับไอออนเชิงซ้อนหาจากการวัดความเป็นแม่เหล็กของไอออนนั้น ๆ

2. สนามผลึกที่มีสมมาตรต่ำ (low symmetry crystal field) สามารถทำให้ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีเปลี่ยนไปได้เช่นเดียวกับการคู่ควบสปิน-ออร์บิต เช่น ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าถ้าเกิดการบิดเบี้ยวของโมเลกุลจะทำให้สภาพดีออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีใน t_{2g} และ e_g เปลี่ยนไปเนื่องจากพลังงานของออร์บิทัลเหล่านั้นเปลี่ยนไป แต่เราไม่สามารถหาขนาดของการแยกของพลังงานเมื่อเกิดการบิดเบี้ยวของโมเลกุลได้แน่นอน ดังนั้นจึงหารูปแบบที่เหมาะสมในการกล่าวถึงผลที่เกิดขึ้นระหว่างค่าจากการทดลองและค่าจากทฤษฎีได้

โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเป็นเลขคู่ที่สถานะพื้น สนามผลึกที่มีสมมาตรต่ำไม่สามารถทำให้ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีเปลี่ยนไปได้ สำหรับโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวเป็นเลขคี่ที่สถานะพื้นสนามผลึกที่มีสมมาตรต่ำจะมีผลทำให้ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีเปลี่ยนไป ออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีในที่นี้นิยมเรียกว่า คราเมอร์ดีเจนเนอเรซี (Kramer's degeneracy) ซึ่งเป็นผลมาจากการจัดอิเล็กตรอน 1 ตัว ในออร์บิทัล อาจจัดได้สองแบบคือ แบบสปินขึ้น (\uparrow) หรือสปินลง (\downarrow) เมื่ออะตอมนี้ไม่อยู่ในสนามแม่เหล็ก การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้งสองแบบนี้มีพลังงานเท่ากัน แต่เมื่อมีสนามแม่เหล็กจากภายนอกเข้าไปมีผลทำให้การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้งสองแบบนี้มีพลังงานต่างกัน โดยการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบที่มีสปินไปทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กภายนอกจะมีพลังงานต่ำกว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนในแบบตรงกันข้าม

ตารางที่ 7.3 แสดงการเปรียบเทียบค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่หาได้จากการทดลองกับค่าโมเมนต์เชิงสปินที่คำนวณได้จากสูตรของไอออนโลหะแทรนซิชันแถวที่ 1 ของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า

ตารางที่ 7.3 แสดงค่าโมเมนต์เชิงสปิน ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองของไอออนโลหะแทรนซิชันบางชนิดในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (ในหน่วยของ B.M.)

ไอออน	การจัดเรียงอิเล็กตรอน	โมเมนต์เชิงออร์บิทัล ควรมีหรือไม่	โมเมนต์เชิงสปิน (คำนวณจากสูตร)	โมเมนต์แม่เหล็ก (จากการทดลอง)
Ti ³⁺	d ¹	มี	1.73	1.6-1.7
V ³⁺	d ²	มี	2.83	2.7-2.9
Cr ³⁺	d ³	ไม่มี	3.88	3.7-3.9
Cr ²⁺	d ⁴ (l.s)	มี	2.83	3.2-3.3
Mn ³⁺	d ⁴ (h.s)	ไม่มี	4.90	4.9-5.6
Mn ²⁺	d ⁵ (h.s)	ไม่มี	5.92	5.6-6.1
Mn ²⁺	d ⁵ (l.s)	มี	1.73	1.8-2.1
Fe ²⁺	d ⁶ (h.s)	ไม่มี	4.90	5.1-5.7
Co ²⁺	d ⁷ (h.s)	มี	3.88	4.3-5.2
Co ²⁺	d ⁷ (l.s)	ไม่มี	1.73	1.8
Ni ²⁺	d ⁸	ไม่มี	2.83	2.9-3.3
Cu ²⁺	d ⁹	ไม่มี	1.73	1.7-2.2

l.s = low spin

h.s = high spin

ที่มา : (Kettle, 1969 : 135)

ค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่หาได้จากการทดลองตามตารางที่ 7.3 เมื่อเทียบกับค่าโมเมนต์เชิงสปินเพียงอย่างเดียวที่คำนวณจากสูตรถ้าไม่เกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัล ค่าโมเมนต์แม่เหล็กน่าจะใกล้เคียงหรือเท่ากับค่าโมเมนต์เชิงสปินที่คำนวณได้ เนื่องจากสาเหตุที่เกิดจากการคู่ควบสปิน-ออร์บิต หรือการคู่ควบระหว่างสถานะพื้นกับสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลีซิติเท่ากัน

สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่มีสถานะพื้นเป็น A และ E ตัวอย่างของค่า A กับ E ของไอออนบางชนิดจากตารางที่ 7.3 (ภาพที่ 6.12)

Cr^{3+} (d^3)	สถานะพื้น คือ	${}^4A_{2g}$	
Mn^{3+} (d^4 สปินสูง)	สถานะพื้น คือ	5E_g	
Mn^{2+} (d^5 สปินสูง)	สถานะพื้น คือ	${}^6A_{1g}$	
Co^{2+} (d^7 สปินสูง)	สถานะพื้น คือ	2E_g	
Ni^{2+} (d^8)	สถานะพื้น คือ	${}^3A_{2g}$	เป็นต้น

การคำนวณหาค่าโมเมนต์แม่เหล็กของไอออนที่สถานะพื้น คือ A และ E คำนวณได้ 2 กรณี ดังนี้

กรณีที่ 1 เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนไม่มีโมเมนต์เชิงออร์บิทัลมีแต่โมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียว กรณีนี้จะเกิดกับไอออนที่มีสถานะพื้น คือ A_1 เช่น Mn^{2+} ค่าโมเมนต์แม่เหล็กหาจากโมเมนต์เชิงสปิน (μ_s) (กล่าวมาแล้วในตอนต้นของบทนี้)

กรณีที่ 2 เมื่อสารประกอบเชิงซ้อนมีโมเมนต์เชิงออร์บิทัลเกิดขึ้นพร้อมกับโมเมนต์เชิงสปิน กรณีนี้จะเกิดกับไอออนที่มีสถานะพื้น E และ A_2 เช่น Cr^{3+} Mn^{3+} ค่าโมเมนต์แม่เหล็กหาได้ดังนี้

$$\text{โมเมนต์แม่เหล็ก} = \mu_s [1 - (\alpha\lambda/\Delta_0)]$$

กำหนดให้

μ_s คือ โมเมนต์เชิงสปิน

λ คือ ค่าคงที่ของการคู่ควบสปิน-ออร์บิต

α คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นกับสถานะพื้น

$$\alpha = 4 \quad \text{สำหรับสถานะพื้น } A_2$$

$$\alpha = 2 \quad \text{สำหรับสถานะพื้น } E$$

$$\alpha = 0 \quad \text{สำหรับสถานะพื้น } A_1$$

Δ_0 คือ พลังงานการแยกตัวของสารประกอบทรงแปดหน้า

ค่า λ มีค่าเป็นบวกเมื่อการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนโลหะแทรนซิชันมีค่าน้อยกว่าการบรรจุอิเล็กตรอนครึ่งหนึ่งของชั้นนั้น และมีค่าเป็นลบเมื่อการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนโลหะมีค่ามากกว่าการบรรจุอิเล็กตรอนครึ่งหนึ่งของชั้นนั้น ค่า λ ของโลหะแทรนซิชันแถวที่ 1 แสดงในตารางที่ 7.4

ตารางที่ 7.4 แสดงค่าคงที่ของการคู่ควบสปิน-ออร์บิต (λ) ของโลหะทรานซิชันแถวที่ 1

ไอออน	การจัดเรียงอิเล็กตรอน	ค่า λ/cm^{-1}
Ti ³⁺	d ¹	155
V ³⁺	d ²	105
Cr ³⁺	d ³	90
Mn ³⁺	d ⁴	88
Fe ²⁺	d ⁶	-102
Co ²⁺	d ⁷	-177
Ni ²⁺	d ⁸	-315
Cu ²⁺	d ⁹	-830

ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 478)

สรุป 1. ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก > โมเมนต์เชิงสปินสำหรับไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d⁶ d⁷ d⁸ และ d⁹

2. ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก < โมเมนต์เชิงสปินสำหรับไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d² d³ และ d⁴

ตัวอย่าง 7.2 จงคำนวณค่าโมเมนต์แม่เหล็กของไอออน [Ni(en)₃]²⁺ ซึ่งเกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิต เปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้กับค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่คิดแต่โมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียว และจากการทดลองหาค่าโมเมนต์แม่เหล็กของ [Ni(en)₃] SO₄ มีค่า 3.16 B.M.

วิธีทำ ไอออน [Ni(en)₃]²⁺ เป็นไอออนเชิงซ้อนทรงแปดหน้า Ni²⁺ จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d⁸ (มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 2 ตัว)

สถานะพื้นของ Ni²⁺ คือ ³A_{2g}

$$\text{ค่า } \Delta_o = 11500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{ค่า } \lambda = -315 \text{ cm}^{-1}$$

โมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากโมเมนต์เชิงสปินเพียงอย่างเดียว

$$\begin{aligned}\mu_s &= 2\sqrt{S(S+1)} \\ &= 2\sqrt{2/2(2/2+1)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_s &= \sqrt{8} \\ \text{โมเมนต์เชิงสปิน} &= 2.83 \text{ B.M.}\end{aligned}$$

โมเมนต์แม่เหล็กที่คิดทั้งโมเมนต์เชิงสปินและเชิงออร์บิทัล

$$\begin{aligned}\text{โมเมนต์แม่เหล็ก} &= \mu_s [1 - (\alpha\lambda / \Delta_o)] \\ &= 2.83 [1 - (4)(-315) / 11500] \\ &= 2.83 [1 + (4)(315) / 11500] \\ \text{โมเมนต์แม่เหล็ก} &= 3.14 \text{ B.M.}\end{aligned}$$

จากผลการคำนวณค่าโมเมนต์แม่เหล็กของไอออน $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ มีค่าสูงกว่าโมเมนต์แม่เหล็กที่เกิดจากโมเมนต์เชิงสปินเพียงอย่างเดียว แสดงว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Ni^{2+} มีจำนวนอิเล็กตรอนมากกว่าครึ่งหนึ่งของการบรรจุอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัล นอกจากนี้ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก จากการคำนวณยังสอดคล้องกับค่าที่ได้จากการทดลองแสดงว่าไอออนเชิงซ้อนนี้เกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิต

โมเมนต์แม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสถานะพื้นคือ A และ E ค่าโมเมนต์ที่จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าที่มีสถานะพื้นเป็น T ของไอออนบางชนิดที่จากตารางที่ 7.2

$\text{V}^{3+} (d^2)$	สถานะพื้น คือ	${}^3T_{1g}$	
$\text{Cr}^{2+} (d^4 \text{ สปินต่ำ})$	สถานะพื้น คือ	${}^3T_{1g}$	
$\text{Mn}^{2+} (d^5 \text{ สปินต่ำ})$	สถานะพื้น คือ	${}^2T_{2g}$	
$\text{Fe}^{2+} (d^6 \text{ สปินต่ำ})$	สถานะพื้น คือ	${}^5T_{2g}$	
$\text{Co}^{2+} (d^7 \text{ สปินสูง})$	สถานะพื้น คือ	${}^4T_{1g}$	เป็นต้น

โมเมนต์แม่เหล็กของสารประกอบในกลุ่มนี้จะมีโมเมนต์เชิงออร์บิทัลและมีออร์บิทัลดีเจนเนอเรซีทำให้เกิดพฤติกรรมทางด้านแม่เหล็กค่อนข้างซับซ้อน และค่าโมเมนต์แม่เหล็กยังเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิด้วย

ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับทฤษฎีแม่เหล็ก

เมื่อนำสารไปวางในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มของสนามแม่เหล็ก H เกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กภายในสารนั้นเท่ากับ B ค่า B ที่เกิดขึ้นอาจมีมากหรือน้อยกว่า H ก็ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่นำมาวางในสนามแม่เหล็กกว่าเป็นพาราแมกเนติกหรือไดอะแมกเนติกผลต่างของ H และ B คือ

$$\Delta H = B - H \quad \dots\dots\dots 7.1$$

ΔH มีค่าเป็นลบ ($B < H$) สารนั้นมีสมบัติไดอะแมกเนติก

ΔH มีค่าเป็นบวก ($B > H$) สารนั้นมีสมบัติพาราแมกเนติก

โดยปกติ ค่า ΔH จะอธิบายในเทอมของ I ดังนี้

$$4\pi I = B - H \quad \dots\dots\dots 7.2$$

I คือ ความเข้มในการทำให้เป็นแม่เหล็ก (intensity of magnetization) หาได้จากโมเมนต์แม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร

ถ้านำ H หารตลอดในสมการที่ 7.2 จะได้ผลดังนี้

$$4\pi I/H = B/H - H/H$$

$$B/H = 1 + 4\pi I/H$$

$$B/H = 1 + 4\pi K$$

กำหนดให้ B/H คือ แมกเนติกเพอมีบิลิตี (magnetic permeability) มีค่าเท่ากับ 1 ในสุญญากาศ

I/H คือ สภาพรับไว้ได้แม่เหล็กต่อหน่วยปริมาตร (magnetic susceptibility per unit volume) มีค่า = K

K มีค่าเป็นลบ เมื่อสารนั้นมีสมบัติไดอะแมกเนติก

K มีค่าเป็นบวก เมื่อสารนั้นมีสมบัติพาราแมกเนติก

ในทางปฏิบัตินิยมใช้ χ มากกว่าซึ่งหมายถึงสภาพรับไว้ได้เฉพาะหรือสภาพรับไว้ได้กรัม (specific or gram susceptibility)

χ มีความสัมพันธ์กับ K ดังนี้

$$\chi = K/\rho$$

กำหนดให้ ρ คือ ความหนาแน่น

สำหรับค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ (molar susceptibility : χ_M) เป็นค่าที่นิยมหากันมาก ซึ่งหาได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\chi_M &= \chi \cdot M \\ &= (K/\rho) \cdot M\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi_M &= I/H \cdot M/\rho \\ &= (I/H) \cdot V\end{aligned}$$

กำหนดให้ M คือ มวลโมเลกุล

V คือ ปริมาตร

χ_M คือ ค่าโมเมนต์แม่เหล็กทั้งหมดต่อโมล/H

χ_M คือ ค่าโมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ยต่อโมเลกุล.N/H

$$\begin{aligned}\text{หรือ } \chi_M &= \bar{m} N/H \\ \bar{m} &= (\mu^2/3kT).H\end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น } \chi_M = \mu^2 N/3kT \quad \dots\dots\dots 7.3$$

กำหนดให้ \bar{m} คือ ค่าโมเมนต์แม่เหล็กเฉลี่ยต่อโมเลกุล

μ คือ ค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่แท้จริงต่อโมเลกุล (actual magnetic moment per molecule)

N คือ เลขอาโวกาโดร (Avogadro's number)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซแมนน์ (Boltzmann constant)

ถ้าพิจารณาจากสมการที่ 7.3 ในการทดลองที่มีหลายๆ โมเลกุลที่เหมือนกัน แต่ละโมเลกุลมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่แท้จริง (μ) เท่ากัน และมีอิสระในการจัดเรียงตัวในสนามแม่เหล็ก แต่การจัดเรียงตัวนี้จะถูกต้านด้วยการเคลื่อนที่ของโมเลกุลเนื่องจากความร้อน (thermal motion of molecule) ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้จะลดลง เนื่องจากพลังงานความร้อน พลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นมีค่าเท่ากับ kT.

ปีแอร์ คูรี (Pierre Curie) ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ของสารพาราแมกเนติกกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ไว้ดังนี้

$$\chi_M = C/T \quad \dots\dots\dots 7.4$$

สมการที่ 7.4 เรียกว่ากฎของคูรี (Curie's law) เมื่อ C คือ ค่าคงที่ของคูรีมีค่าดังนี้

$$C = N^2 \mu^2 / 3R$$

$$\chi_M = N^2 \mu^2 / 3RT$$

หรือ
$$\mu = (3RT\chi_M)^{1/2} / N$$

กำหนดให้ R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant)

โดยปกติค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่วัดได้จากการทดลอง (μ_{eff}) จะมีหน่วยเป็นโบร์แมกเนตอน (B.M.) ดังนั้น μ ในสมการมีค่าดังนี้

$$\mu = (\mu_{\text{eff}}) \cdot (\text{B.M.})$$

$$\mu_{\text{eff}} = (3RT\chi_M)^{1/2} / N(\text{B.M.}) \quad \dots\dots\dots 7.5$$

$$1 \text{ B.M.} = eh/4\pi m$$

$$1 \text{ B.M.} = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg. Gauss}^{-1}$$

แทนค่า B.M. และค่าคงที่อื่นๆ ในสมการ 7.5 ได้ผลดังนี้

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 (\chi_M \cdot T)^{1/2} \quad \dots\dots\dots 7.6$$

จากกฎของคูรี (สมการที่ 7.4) ถ้านำค่า $1/\chi_M$ มาเขียนกราฟกับค่า T โดยให้ $1/\chi_M$ เป็นแกน Y และค่า T เป็นแกน X จะได้กราฟเส้นตรงมีค่าความชัน (slope) เท่ากับ c เส้นตรงนี้ตัดแกน X ที่ O K ดังแสดงในภาพที่ 7.2 (เส้น a) กฎของคูรีใช้ได้กับสารที่มีคุณสมบัติพาราแมกเนติกและมีความเป็นแม่เหล็กเจือจาง (magnetically dilute) หมายถึง สารที่มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลน้อยมาก สารที่มีสมบัติความเป็นแม่เหล็กเจือจางได้ เช่น พาราแมกเนติกและไดอะแมกเนติก

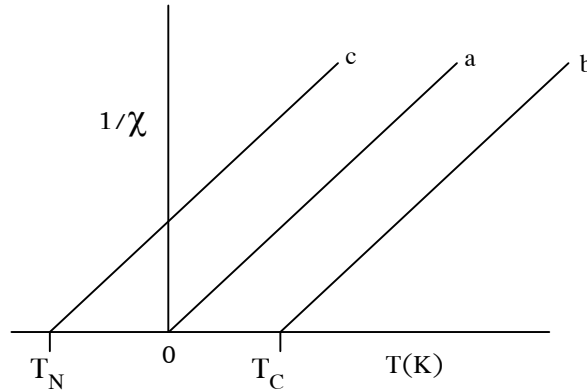
เมื่อทดลองกับสารจำนวนมากพบว่าสารจำนวนมากไม่เป็นไปตามกฎของคูรี เนื่องจากไม่มีความเป็นแม่เหล็กเจือจาง ดังแสดงในภาพที่ 7.2

สารส่วนมากมีพฤติกรรมเป็นไปตามเส้น b และ c ตามภาพที่ 7.2 จึงได้ปรับปรุงสมการของคูรีให้เป็นไปตามกฎของคูรี-วีส์ (Curie-weiss law) ดังนี้

$$\chi_M = C/(T-\theta)$$

กำหนดให้ θ คือ ค่าคงที่ของวีส์ (Weiss constant)

สารที่มีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของคูรี-วีส คือ สารที่มีสมบัติเป็นเฟอร์โรแมกเนติก และแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (จะกล่าวถึงรายละเอียดในตอนท้ายของบท)



ภาพที่ 7.2 แสดงผลของการเขียนกราฟระหว่าง $1/\chi_M$ กับ T

- a เป็นไปตามกฎของคูรี
- b เป็นไปตามกฎของคูรี-วีส สำหรับสารเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิ T_C
- c เป็นไปตามกฎของคูรี-วีส สำหรับสารแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ที่อุณหภูมิ T_N

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 466)

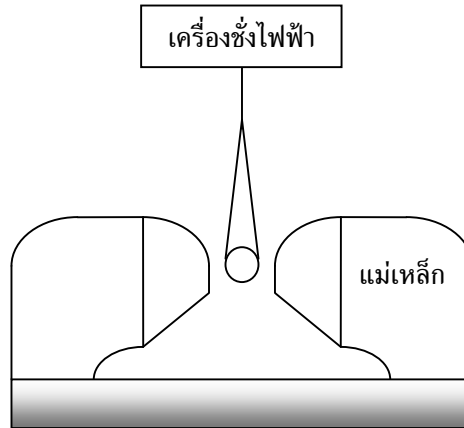
การหาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์โดยการทดลอง

การหาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ของสารสามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีทำให้ตุลของกอย (Gouy balance) วิธีทำให้ตุลของฟาราเดย์ (Faraday balance) มีลักษณะคล้ายกับวิธีทำให้ตุลของกอย และเมื่อเร็วๆ นี้พบว่าวิธีใหม่ในการหาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ คือ วิธี SQUID (superconducting quantum interference device) เป็นอุปกรณ์ที่มีความไวในการวัดมากแต่ไม่ได้กล่าวถึงรายละเอียดในที่นี้ ในหนังสือจะกล่าวถึงวิธีการหาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ตามวิธีทำให้ตุลของฟาราเดย์ซึ่งมีข้อดีกว่าวิธีทำให้ตุลของกอย (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 461) ดังนี้

1. วิธีของฟาราเดย์ใช้สารตัวอย่างน้อย วิธีของฟาราเดย์ใช้สารตัวอย่างเป็นมิลลิกรัม แต่วิธีของกอยใช้สารตัวอย่างประมาณ 1 กรัม

2. วิธีของฟาราเดย์ค่าสภาพรับไว้ได้ที่ทำได้คือค่าสภาพรับไว้ได้กรัม แต่วิธีของกอยค่าที่ทำได้คือค่าสภาพรับไว้ได้ปริมาตร ในการคำนวณจะต้องเปลี่ยนค่าสภาพรับไว้ได้ให้เป็นค่าสภาพรับไว้ได้กรัม โดยหาค่าความหนาแน่นที่ถูกต้องเพื่อใช้ในการเปลี่ยนหน่วย ค่าความหนาแน่นนี้ทำให้ถูกต้องได้ยากมาก

เครื่องมือที่ใช้หาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ตามวิธีทำให้ตุลของฟาราเดย์ประกอบด้วย เครื่องชั่งละเอียดไฟฟ้า แม่เหล็กความแรงสูง อุปกรณ์ใส่สารตัวอย่าง ดังแสดงในภาพที่ 7.3



ภาพที่ 7.3 แสดงแผนภูมิของเครื่องมือของฟาราเดย์ที่ใช้หาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์
ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 461)

ถ้าจะทดลองหาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ของสารโดยใช้เครื่องมือตามภาพที่ 7.3 ทำได้ดังนี้

1. นำสารตัวอย่างที่มีมวล m mg ใส่ในภาชนะใส่สารตัวอย่างนำไปแขวนไว้กับเครื่องไฟฟ้าและสามารถวางภาชนะใส่สารตัวอย่างนี้ในสนามแม่เหล็กได้ ดังภาพที่ 7.3
2. กำหนดค่าสภาพรับไว้ได้กรัมเท่ากับ χ .
3. นำสารตัวอย่างในข้อ 1 ไปวางในสนามแม่เหล็ก H_A ซึ่งมีเกรเดียนต์ในแกน x เท่ากับ $\delta H_A / \delta \chi$ สารตัวอย่างจะถูกกระทำด้วยแรง (f) ตามแนวแกน x เท่ากับ

$$f = (m\chi H) (\delta H_A / \delta \chi)$$

4. แรง (f) ของสารตัวอย่างหาได้จากผลต่างของน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ชั่งในสนามแม่เหล็ก (H_A) และน้ำหนักที่ชั่งเมื่อไม่มีสนามแม่เหล็ก (H_0)

5. นำสารมาตรฐานที่ทราบค่าสภาพรับไว้ได้กรัม มาทำการทดลองตามข้อ 3 และ 4 โดยมีสถานะทุกอย่างเหมือนสารตัวอย่าง สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานเช่น $Hg [Co(SCN)_4]$ มีค่า $\chi = 16.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

กำหนดให้ ตัวห้อยของสารตัวอย่างคือ U

ตัวห้อยของสารมาตรฐาน คือ S

คำนวณหาค่าสภาพที่รับไว้ได้กรัมของสารตัวอย่างดังนี้

$$f_S / m_S \chi_S = f_U / m_U \chi_U$$

$$\chi_U = f_{Um} \chi_s / f_{smU}$$

6. คำนวณหาค่าสภาพรับไว้ได้โมลาร์ (χ_M) ได้จาก

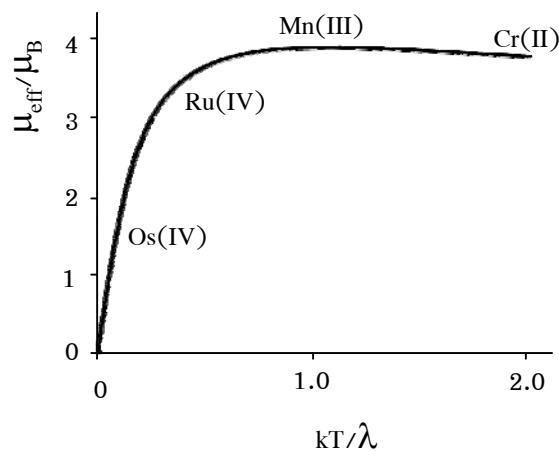
$$\chi_M = \chi \cdot M.$$

เมื่อคำนวณหาค่า χ_M จากการทดลองได้แล้วก็สามารถนำค่านี้ไปคำนวณหาค่า μ_{eff} ได้ตามสมการที่ 7.6

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลอง (The effect of temperature on μ_{eff})

ในอดีตเราไม่สนใจผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กที่ได้จากการทดลอง ถ้าสารประกอบเชิงซ้อนมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของคูรี (สมการที่ 7.4) ดังนั้นค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งเป็นไปตามการรวมสมการที่ 7.4 กับสมการที่ 7.6 แต่ได้กล่าวแล้วว่าสารที่มีพฤติกรรมตามกฎของคูรีมีจำนวนน้อย ไอออนโลหะแทรนซิชันแถวที่ 2 และแถวที่ 3 มีค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองที่อุณหภูมิห้องเป็นปกติ แต่เมื่อค่าการคู่ควบสปิน-ออร์บิตมีค่ามากขึ้น ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากขึ้นด้วย สำหรับการจัดเรียงอิเล็กตรอนของไอออนโลหะแทรนซิชันก็มีอิทธิพลต่ออุณหภูมิที่มีต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองด้วย ซึ่งดูได้จากการพลอตของโกทานิ (Kotani plot) ดังแสดงในภาพที่ 7.4

ถ้านำค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลอง (μ_{eff}) มาเขียนกราฟกับค่า kT/λ ของไอออนโลหะแทรนซิชัน จะได้กราฟดังภาพที่ 7.4 เรียกกราฟที่เกิดขึ้นว่า การพลอตของโกทานิ



ภาพที่ 7.4 แสดงการพลอตของโกทานิสำหรับไอออนโลหะบางชนิดที่มี

การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ t_{2g}^4 ที่ 298 K

ที่มา : (Housecroft & Sharpe, 2001 : 479)

จากภาพที่ 7.4 ค่า k คือ ค่าคงของโบทส์แมนมีค่าเท่ากับ $1.38 \times 10^{-16} \text{ erg.k}^{-1}$
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ทดลองที่ 298 K
 λ คือ ค่าคงที่ของการคู่ควบสปิน-ออร์บิต ค่า λ จะมีค่าน้อย
 สำหรับไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 ค่า λ จะมีค่าสูงขึ้น
 สำหรับไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 2 และแถวที่ 3

การจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Mn^{3+} Cr^{2+} Ru^{4+} และ Os^{4+} เป็นดังนี้

${}_{25}\text{Mn}^{3+} [\text{Ar}] 3d^4$ ไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 1

${}_{24}\text{Cr}^{2+} [\text{Ar}] 3d^4$ ไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 1

${}_{44}\text{Ru}^{4+} [\text{Kr}] 4d^4$ ไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 2

${}_{76}\text{Os}^{4+} [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^4$ ไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 3

การพลอตของโกทานิของไอออนทั้ง 4 ตัวนี้ เป็นแบบฉบับของค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองของสารประกอบเชิงซ้อนที่ 298 K ซึ่งได้ผลดังนี้

1. ไอออน Mn^{3+} และไอออน Cr^{2+} ซึ่งเป็นตัวแทนของไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 พบว่าจุดที่เกิดขึ้นบนกราฟของไอออนทั้งสองนี้เกือบจะขนานกับแกน x แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีผลต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองเพียงเล็กน้อย

2. ไอออน Ru^{4+} ซึ่งเป็นตัวแทนของไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 2 พบว่า จุดที่เกิดขึ้นบนกราฟอยู่ในช่วงชันของกราฟที่มีความชันไม่มากนักเมื่อเทียบกับของ Os^{4+} แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีผลต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองมากกว่า Mn^{3+} และ Cr^{2+}

3. ไอออน Os^{4+} ซึ่งเป็นตัวแทนของไอออนโลหะทรานซิชันแถวที่ 3 พบว่าจุดที่เกิดขึ้นบนกราฟอยู่ในช่วงที่ชันมากของกราฟ แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีผลต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็ก จากการทดลองมากเช่นกันและมากกว่าไอออนในข้อ 1 และ 2

ชนิดของความเป็นแม่เหล็ก (types of magnetisation)

ความเป็นแม่เหล็กของสารใดๆ อาจเกิดจากสาเหตุเหล่านี้ เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนภายใน ออร์บิทัล จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว เป็นต้น คุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กมีหลายแบบเช่น ไดอะแมกเนติก พาราแมกเนติก เฟอร์โรแมกเนติก แอนติเฟอร์โรแมกเนติก เป็นต้น รายละเอียดของคุณสมบัติความเป็นแม่เหล็กแบบต่างๆ ดังนี้

1. ไดอะแมกเนติก เป็นสมบัติทางแม่เหล็กของสารที่มีอิเล็กตรอนในวงโคจรปิด (closed shell) ในวงโคจรปิดนี้อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะมีโมเมนต์เชิงสปินและโมเมนต์เชิงออร์บิทัลที่เท่ากันหรือสมมูลกัน ทำให้ค่าโมเมนต์แม่เหล็กเท่ากับศูนย์ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อนำอะตอมหรือโมเลกุลไปวางในสนามแม่เหล็ก พบว่า อะตอมหรือโมเลกุลถูกเหนี่ยวนำให้เกิดโมเมนต์แม่เหล็กอย่างอ่อนๆ สนามแม่เหล็กจะทำให้ระนาบของออร์บิทัลของวงโคจรบิดเอียงไปเล็กน้อย มีผลทำให้เกิดโมเมนต์เชิงออร์บิทัลในทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กที่นำอะตอมหรือโมเลกุลไปวาง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ไดอะแมกเนติกซึม เนื่องจากโมเมนต์เชิงออร์บิทัลที่เกิดขึ้นมีทิศทางตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก สารที่มีสมบัติไดอะแมกเนติกจึงถูกผลักในสนามแม่เหล็ก คุณสมบัตินี้จะไม่เกิดขึ้นถ้าไม่มีสนามแม่เหล็กจากภายนอก

อะตอมสามารถมีวงโคจรปิดของอิเล็กตรอนได้ 1 วงโคจรหรือมากกว่า และอะตอมนี้มีสมบัติไดอะแมกเนติก ขณะเดียวกันก็มีสมบัติพาราแมกเนติกด้วยโดยเกิดในทิศทางกันข้าม แต่สมบัติพาราแมกเนติกมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับอะตอมที่เป็นพาราแมกเนติกอย่างแท้จริง เพราะว่าถูกขจัดออก (canceled out) โดยไดอะแมกเนติกเราจึงไม่พบสมบัติพาราแมกเนติกในสารที่มีสมบัติไดอะแมกเนติก ในทางกลับกันถ้าสารที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวและแสดงสมบัติพาราแมกเนติกจะมีสมบัติไดอะแมกเนติกอย่างอ่อนๆ เช่นกัน ถึงอย่างไรก็ตามในสารละลายที่ตัวทำละลายมีคุณสมบัติไดอะแมกเนติก เช่น H_2O แต่ตัวถูกละลายมีคุณสมบัติเป็นพาราแมกเนติก สารละลายนี้เจือจางมาก สารละลายแสดงสมบัติไดอะแมกเนติก เพราะว่าอัตราส่วนของไดอะแมกเนติกต่อพาราแมกเนติกมีค่ามาก เรียกสารละลายนี้ว่าเป็นสารละลายเจือจางในทางแม่เหล็ก (magnetically dilute) ค่าไดอะแมกเนติกซึมไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ เพราะว่าโมเมนต์ที่เกิดขึ้นเกิดจากการเหนี่ยวนำขนาดและรูปร่างของออร์บิทัลที่เป็นวงโคจรปิดซึ่งไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

2. พาราแมกเนติก เป็นสมบัติแม่เหล็กที่เกิดในอะตอมหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว เมื่อนำอะตอมหรือไอออนนั้นไปวางในสนามแม่เหล็ก สนามแม่เหล็กจะเหนี่ยวนำอิเล็กตรอนทำให้เกิดโมเมนต์เชิงสปินและโมเมนต์เชิงออร์บิทัลในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็กที่นำอะตอมหรือไอออนไปวางมีผลทำให้อะตอมหรือไอออนนั้นถูกสนามแม่เหล็กดูด ในขณะที่เดียวกันก็จะเกิดสมบัติไดอะแมกเนติกอ่อนๆ แต่คงที่ ค่าสภาพรับไว้ได้ของสารพาราแมกเนติกจะมีค่าเป็นบวกและขึ้นกับอุณหภูมิตามกฎของคูรี หรือกฎของคูรี-วีส และไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสนามแม่เหล็ก

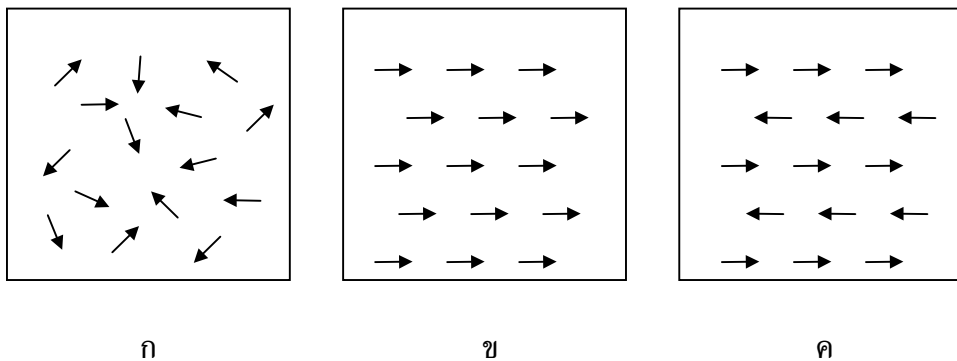
3. เฟอร์โรแมกเนติกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ที่ผ่านมาเมื่อกล่าวถึงคุณสมบัติแม่เหล็กของอะตอมหรือไอออนเราจะกล่าวถึงอันตรกิริยาของอะตอมหรือไอออนนั้นกับสนามแม่เหล็กภายนอกเท่านั้น ไม่เคยกล่าวถึงอันตรกิริยาของอะตอมหรือไอออนด้วยกันเองที่มาล้อมรอบอยู่ ซึ่งเป็นคุณสมบัติของสารพาราแมกเนติกหรือ กล่าวถึงสารพาราแมกเนติกมีพฤติกรรมตามกฎของคูรี ($\chi = C/T$) ทำให้ชั่วคราวแม่เหล็กจัดเรียงไม่เป็นระเบียบดังภาพที่ 7.5 ก. เมื่ออะตอมหรือไอออนที่เป็นพาราแมกเนติกเข้ามาใกล้กันจะเกิดอันตรกิริยาต่อกันหรือ เกิดการคู่ควบกันระหว่างโมเมนต์ของไอออน หรือกล่าวถึงสารนั้นมีพฤติกรรมเป็นไปตามกฎของคูรี-วีส

($\chi = C/T \pm \Theta$) เพราะกฎนี้คิดว่าเกิดการคู่ควบกันระหว่างโมเมนต์ของไอออน การคู่ควบจะเกิดมากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับ Θ แต่การคู่ควบนี้เกิดได้น้อยเมื่อเทียบกับพลังงานความร้อน (kT) ที่ใช้แยกการคู่ควบออกจากกัน ถ้าพลังงานการคู่ควบมีมากกว่าพลังงานความร้อนที่มีอยู่จะทำให้เกิดคุณสมบัติแม่เหล็กชนิดเฟอร์โรแมกเนติกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติก

เฟอร์โรแมกเนติก เกิดจากการคู่ควบโมเมนต์ของไอออนของสารได้ชั่วคราวแม่เหล็กเรียงตัวขนานกันดังแสดงในภาพที่ 7.5 ข. ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กของสารจึงมีค่ามากขึ้นเนื่องจากโมเมนต์แม่เหล็กแต่ละตัวเสริมกัน

แอนติเฟอร์โรแมกเนติกเกิดจากการคู่ควบโมเมนต์ของไอออนของสารได้ชั่วคราวแม่เหล็กเรียงตัวสลับกัน ดังแสดงในภาพที่ 7.5 ค. ดังนั้นโมเมนต์แม่เหล็กของสารจึงหักล้างกัน สารแอนติเฟอร์โรแมกเนติกจึงมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กน้อยกว่าสารที่ไม่มีการคู่ควบระหว่างโมเมนต์ของไอออน

การคู่ควบทั้งสองแบบนี้เราไม่สามารถทำนายได้ว่าจะเกิดการคู่ควบแบบใด แต่พบว่าแอนติเฟอร์โรแมกเนติกเกิดขึ้นบ่อยกว่าเฟอร์โรแมกเนติก



ภาพที่ 7.5 แสดงการจัดเรียงชั่วคราวแม่เหล็กของ

ก. พาราแมกเนติก

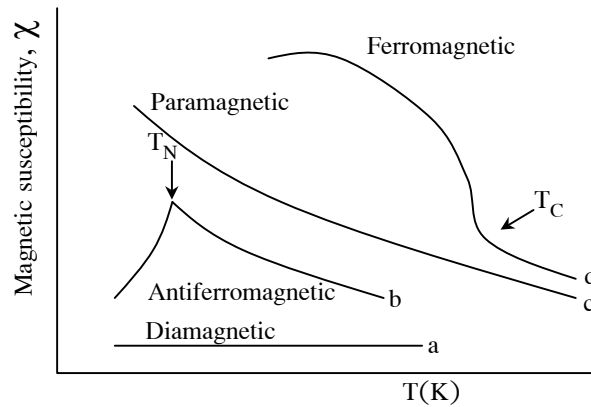
ข. เฟอร์โรแมกเนติก

ค. แอนติเฟอร์โรแมกเนติก

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 467)

การจัดเรียงชั่วคราวแม่เหล็กตามภาพที่ 7.5 จะเกิดขึ้นเมื่อพลังงานการคู่ควบมีค่ามากกว่าพลังงานความร้อน แต่ถ้าพลังงานความร้อนมีค่ามากกว่าพลังงานการคู่ควบชั่วคราวแม่เหล็กจะจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบดังภาพที่ 7.5 ก. หรือกลับไปมีคุณสมบัติพาราแมกเนติก ด้วยเหตุนี้คุณสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกและแอนติเฟอร์โรแมกเนติกจะมีอุณหภูมิหนึ่งซึ่งจะทำให้การคู่ควบหายไป

ถ้านำค่าสภาพรับไว้ได้ของแม่เหล็กของสารที่มีสมบัติแม่เหล็กชนิดต่างๆ มาเขียนกราฟกับอุณหภูมิสัมบูรณ์จะได้กราฟดังภาพที่ 7.6



ภาพที่ 7.6 กราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็กกับอุณหภูมิของสารที่มีสมบัติแม่เหล็กชนิดต่างๆ

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 467)

จากภาพที่ 7.6 สารที่มีคุณสมบัติไดอะแมกเนติก (เส้น a) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็ก เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

สารที่มีคุณสมบัติพาราแมกเนติก (เส้น c) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็กจะมีค่าลดลงเป็นไปตามกฎของคูรี

สารที่มีคุณสมบัติเฟอร์โรแมกเนติก (เส้น d) ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า T_C (อุณหภูมิคูรี : Curie temperature : T_C) คุณสมบัติแม่เหล็กของสารจะเปลี่ยนจากเฟอร์โรแมกเนติกไปเป็นพาราแมกเนติก แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า T_C ค่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็กจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากขั้วคู่แม่เหล็กของสารชนิดนี้เรียงขนานกัน (ภาพที่ 7.5 ข.) ตัวอย่างค่า T_C ของเหล็กเท่ากับ 1041 K หมายความว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1041 K เหล็กจะแสดงสมบัติแม่เหล็กเป็นเฟอร์โรแมกเนติก แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 1041 K เหล็กจะแสดงสมบัติแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติก

สารที่มีสมบัติแอนติเฟอร์โรแมกเนติก (เส้น b) ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า T_N (อุณหภูมินีล : Neel temperature : T_N) คุณสมบัติแม่เหล็กของสารจะเปลี่ยนจากแอนติเฟอร์โรแมกเนติกไปเป็นพาราแมกเนติก แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า T_N ค่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็กจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากขั้วคู่แม่เหล็กของสารจัดเรียงสลับกัน (ภาพที่ 7.5 ค.) ที่อุณหภูมิสูงกว่า

T_N ค่าสภาพรับไว้ได้แม่เหล็กก็ลดลงเหมือนพาราแมกเนติก ตัวอย่าง MnO ซึ่งมีรูปผลึกแบบโซเดียมคลอไรด์ (NaCl-type) มี T_N เท่ากับ 118 K

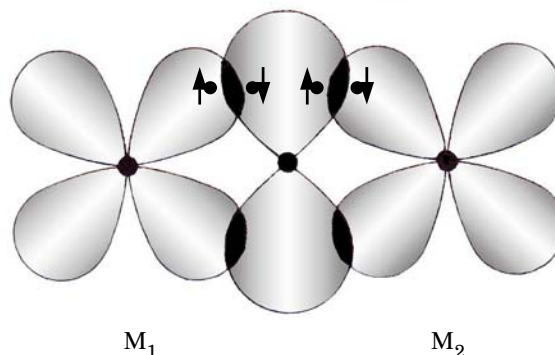
สรุปสมบัติทางแม่เหล็กชนิดไดอะแมกเนติก พาราแมกเนติก เฟอร์โรแมกเนติก และแอนติเฟอร์โรแมกเนติกที่กล่าวมาแล้วในตารางที่ 7.5

ตารางที่ 7.5 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของแม่เหล็กชนิดต่าง ๆ

สมบัติทางแม่เหล็ก	ผลของสนามแม่เหล็กภายนอก	ค่าสภาพรับไว้ได้ กรัม (χ) 20°C g^{-1} (หน่วย cgs.)	การขึ้นกับ อุณหภูมิของ χ	การขึ้นกับ สนามแม่เหล็ก ภายนอกของ χ
ไดอะแมกเนติก	แรงผลักอ่อน	-1×10^{-6}	ไม่	ไม่
พาราแมกเนติก	แรงดึงดูดปานกลาง	100×10^{-6}	1/T	ไม่
เฟอร์โรแมกเนติก	แรงดึงดูดมาก	1×10^{-2}	ซับซ้อน	ขึ้นกับสนาม
แอนติเฟอร์โรแมกเนติก	แรงดึงดูดอ่อน	$1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$	ซับซ้อน	ขึ้นกับสนาม

ที่มา : (Huheey, Keiter & Keiter, 1993 : 468)

ในสารประกอบเชิงซ้อนชนิดแอนติเฟอร์โรแมกเนติกที่มีลิแกนด์มาใกล้ชิดกับอะตอมกลางสองอะตอมและเกิดการคู่ควบของอิเล็กตรอน ดังแสดงในภาพที่ 7.7 กลไกการเกิดการคู่ควบแบบนี้เรียกว่า “การแลกเปลี่ยนพิเศษ” (super exchange)



ภาพที่ 7.7 แสดงกลไกการเกิดการแลกเปลี่ยนพิเศษของการคู่ควบในแอนติเฟอร์โรแมกเนติก

ที่มา : (Kettle, 1969 : 148)

จากภาพที่ 7.7 อะตอมกลาง M_1 มีอิเล็กตรอนที่มีสปินขึ้น เกิดการซ้อนเหลื่อมกับออร์บิทัลของลิแกนด์ที่มีอิเล็กตรอนสปินลง และขณะเดียวกันออร์บิทัลของลิแกนด์นี้จะนำเอาอิเล็กตรอนที่มีสปินขึ้นไปซ้อนเหลื่อมกับอะตอมกลาง M_2 ที่มีอิเล็กตรอนมีสปินลง ถ้าการซ้อนเหลื่อมเกิดน้อยก็จะได้ไม่เกิดพันธะระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์ ส่วนสปินของอิเล็กตรอนของอะตอมกลางที่ไม่เกิดพันธะกับลิแกนด์ยังคงเหมือนเดิม

สรุป

สมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนมี 4 อย่างที่กล่าวถึงคือ พาราแมกเนติก ไดอะแมกเนติก เฟอร์โรแมกเนติก และแอนติเฟอร์โรแมกเนติก ความแตกต่างของสมบัติแม่เหล็กเหล่านี้เกิดจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยวหรือคู่ การจัดเรียงขั้วคู่แม่เหล็กเป็นแบบมีระเบียบหรือไม่มีระเบียบ เกิดการคู่ควบชนิดต่างๆ จึงมีผลทำให้สารประกอบแต่ละชนิดมีสมบัติแตกต่างกันเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก สารบางชนิดถูกผลักเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก สารบางชนิดถูกดึงดูดเมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็ก

แบบฝึกหัดท้ายบทที่ 7

1. จงอธิบายความหมายของคำต่อไปนี้
 - 1.1 พาราแมกเนติก
 - 1.2 เฟอร์โรแมกเนติก
 - 1.3 โมเมนต์เชิงสปิน
 - 1.4 โมเมนต์เชิงออร์บิทัล
2. จงอธิบายว่าเพราะเหตุใดสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าสปินสูงของไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 d^2 d^8 และ d^9 เมื่อวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็กพบว่ามาจากโมเมนต์เชิงสปินเพียงอย่างเดียว
3. ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองของ $K_3[TiF_6]$ มีค่าเท่ากับ 1.70 B.M. จงคำนวณหาค่าโมเมนต์เชิงสปินอย่างเดียวของสารประกอบเชิงซ้อนนี้
4. จงอธิบายและให้เหตุผลว่าเพราะเหตุใดสารประกอบเชิงซ้อนของ Ni^{2+} ที่มีรูปทรงเรขาคณิตต่างกันจะมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กต่างกันดังนี้
 - 4.1 สารประกอบทรงแปดหน้ามีค่า μ_{eff} ประมาณ 2.9–3.4 B.M.
 - 4.2 สารประกอบทรงสี่หน้ามีค่า μ_{eff} ประมาณ 1.4 B.M.
 - 4.3 สารประกอบระนาบจัตุรัสเป็นไดอะแมกเนติก
5. จงอธิบายว่าเพราะเหตุใดค่าโมเมนต์แม่เหล็กของ Mn^{2+} จึงมีค่าใกล้เคียงกับค่าโมเมนต์เชิงสปินมาก
6. จงอธิบายถึงปัจจัยที่มีผลต่อค่าโมเมนต์แม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อน
7. จงอธิบายกฎของคูร์มาพอเข้าใจและสารประกอบต้องมีคุณสมบัติใดจึงจะเป็นไปตามกฎของคูร์
8. การพลอตของโกทานมีประโยชน์อย่างไร จงอธิบายพร้อมยกตัวอย่าง
9. ที่อุณหภูมิ 300 K ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองของ $[V(NH_3)_6]Cl_2$ เท่ากับ 3.9 B.M. จงแสดงให้เห็นว่าสารประกอบนี้เป็นสารประกอบทรงแปดหน้าและมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^3
10. จงคำนวณค่าโมเมนต์แม่เหล็กของไอออนต่อไปนี้ เมื่อเกิดการคู่ควบแบบสปิน-ออร์บิต และ Δ_0 ของ Ni^{2+} เมื่อมี NH_3 และ H_2O เป็นลิแกนด์เท่ากับ 10,800 และ $8,500 \text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ
 - 10.1 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
 - 10.2 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$