

## บทที่ 8

### ทฤษฎีสถานมผลึก

### Crystal Field Theory

#### 8.1 บทนำ

ทฤษฎีสถานมผลึกเป็นแบบจำลองทางทฤษฎีที่ถูกสร้างขึ้นมาอธิบายความแตกต่างระหว่างสเปกตรัมของอะตอมหรืออิออนอิสระและอิออนในเมตริกซ์ของผลึก(crystalline matrices) เนื่องจากพบว่าสเปกตรัมที่คมและมีจำนวนมากของอิออนอิสระจะกลับกว้างขึ้นและมีจำนวนน้อยลงเมื่ออิออนนั้นอยู่ในสนามผลึก เฮช เบตเต(H. Bethe) ได้แสดงให้เห็นว่าถ้านำอิออนอิสระมาวางในสนามไฟฟ้าสถิตย์(electrostatic field) ซึ่งเกิดภายในผลึกอิออนิก(ionic crystal) แล้ว ระดับพลังงานของอิออนอิสระจะเป็นอย่างไร เขาพบว่าบางกรณีดีเจนเนอเรซี\* (degeneracy) ของอิออนอิสระยังคงเหมือนเดิม แต่บางกรณีดีเจนเนอเรซีก็หายไป ปัจจัยที่ทำให้เป็นเช่นนั้นขึ้นกับรูปร่างทางเรขาคณิตของรูปผลึกที่เวดล้อมอยู่และเทอม(S, P, D, F, etc) ซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิออนอิสระนั้นสอดคล้องอยู่

ต่อมา การ์ริก(Garrick) ได้สาธิตให้เห็นว่าแบบจำลองอิออนิกดังกล่าวนี้ใช้ได้กับสารประกอบเชิงซ้อนโลหะทรานซิชันซึ่งประพฤติเสมือนกับการเกิดพันธะระหว่างอิออนโลหะตัวกลางและลิแกนด์ที่ล้อมรอบอยู่เป็นแรงทางไฟฟ้าสถิตย์เช่นเดียวกับผลึกอิออนิก สิ่งที่ต้องการ ก็คือการคำนวณทางปริมาณ (quantitative calculation) เพื่อหาการแยก (splitting) ของระดับพลังงานอันเนื่องมาจากสนามผลึก(crystal field) ดังกล่าว การกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลต่างๆ ซึ่งมีระดับพลังงานต่างกัน ทำให้สามารถอธิบายสมบัติ

---

\* ดีเจนเนอเรซี(degeneracy) : การที่ออร์บิทัลซึ่งมีเลขควอนตัมแม่เหล็ก ( $m_l$ ) ต่างกัน แต่มีพลังงานเท่ากัน เช่น d-ออร์บิทัลทั้ง 5 เป็นต้น

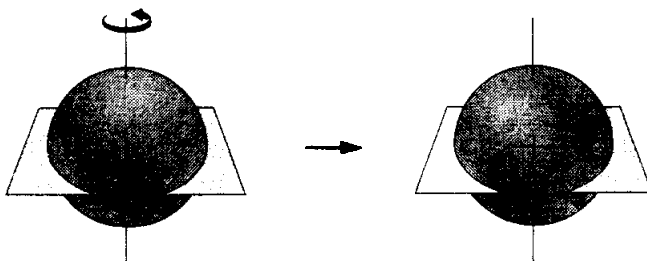
ทางแม่เหล็กและสเปกโตรสโคปี รวมทั้งโครงสร้างที่บิดเบี้ยว (distorted) ไป ตลอดจนสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์และจลนศาสตร์เป็นต้น

## 8.2 สัญลักษณ์ทางทฤษฎีกลุ่ม(Group Theoretical Symbols)

เพื่อความสะดวกเราจะจงกล่าวถึงเฉพาะสารประกอบเชิงซ้อนรูปออกตะฮีดรัลเป็นตัวอย่าง สำหรับเรื่องราวที่จะกล่าวต่อไปจะต้องใช้สัญลักษณ์ต่างๆเพื่ออธิบายพฤติกรรมของฟังก์ชันคลื่นเมื่อทำการดำเนินการสมมาตร สัญลักษณ์ที่จะพบต่อไปได้แก่  $A_{1g}$ ,  $A_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$ ,  $T_{1u}$  และ  $T_{2u}$  เป็นต้น ซึ่งบางครั้งจะบ่งถึงสถานะสปิน (spin state) ด้วย เช่น  $^6A_{1g}$ ,  $^2E_g$ ,  $^3T_{2g}$  เป็นต้น บางกรณีจะพบสัญลักษณ์เป็นอักษรตัวเล็ก เช่น  $a_{1g}$ ,  $e_g$ ,  $t_{1g}$  ซึ่งใช้ชี้บอกฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนเดี่ยว (one-electron wavefunctions) หรือออร์บิทัล สำหรับสัญลักษณ์อักษรตัวใหญ่ใช้อธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic energy levels) ซึ่งมักบ่งถึงสปิน (spin designation) ด้วย ถ้าใช้โดยไม่บ่งสปินอาจหมายถึงสมมาตรเท่านั้น เช่น  $A_{1g}$

เพื่อที่จะให้เข้าใจสัญลักษณ์เหล่านี้ ยกตัวอย่างเช่น s-ออร์บิทัลบนอะตอมโลหะกลาง เมื่อหมุนรอบแกน  $C_2$  (twofold rotation operation) เครื่องหมายของออร์บิทัลจะไม่เปลี่ยนแปลง (เป็นบวกเหมือนเดิม) ดังรูปที่ 8.1

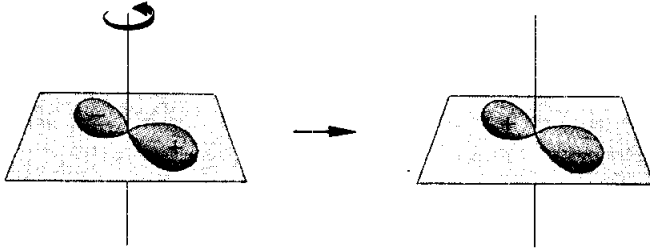
หมุนออร์บิทัลไป  $180^\circ$



รูปที่ 8.1 แสดงการหมุน  $C_2$  ของ s-ออร์บิทัล

แต่ถ้าทำ  $C_2$  แบบเดียวกันกับ p-ออร์บิทัล ภูมิภาค(phases) ของพู(lobe) ของออร์บิทัลจะเปลี่ยนเครื่องหมายดังรูปที่ 8.2 โดยเหตุนี้จึงมีสัญลักษณ์สมมาตรต่างกัน นั่นคือ

หมุนออร์บิทัลไป  $180^\circ$



รูปที่ 8.2 แสดงการหมุน  $C_2$  ของ p-ออร์บิทัล

s-ออร์บิทัลจะมีสัญลักษณ์สมมาตร  $a_{1g}$  และ p-ออร์บิทัลจะเป็น  $t_{1u}$  โดยที่  $a$  บ่งถึงการมีระดับพลังงานเท่ากันเพียงหนึ่งออร์บิทัลเท่านั้น ส่วน  $t$  แทนเซต (set) ของสามออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน

ถ้าเป็นฟังก์ชันคลื่นหลายอิเล็กตรอน (many-electron wavefunction) ซึ่งอธิบายองค์ประกอบทั้งหมดของอิเล็กตรอนของอิตอนตัวกลาง แต่ละฟังก์ชันคลื่นอาจแตกต่างกันโดยสัญลักษณ์สมมาตรซึ่งบ่งถึงดีเจนเนอเรซีต่างๆ ด้วย โดยมีหลักเกณฑ์ดังต่อไปนี้คือ :

(1) ฟังก์ชันคลื่นที่มีระดับพลังงานเดียว (singly degenerate หรือ non-degenerate) ใช้สัญลักษณ์เป็น  $A$  (หรือ  $a$ ) และ  $B$  (หรือ  $b$ ) ส่วนจะเป็นตัวใดเมื่อทำ  $C_n^1$  รอบแกน  $C_n$  ถ้าเครื่องหมายไม่เปลี่ยน คือเกิดสมมาตร(symmetric) จะใช้สัญลักษณ์  $A$  แต่ถ้าเครื่องหมายเปลี่ยนเกิดเปลี่ยนเกิดปฏิสมมาตร\*(antisymmetric) จะใช้สัญลักษณ์  $B$

(2) ฟังก์ชันคลื่นที่มีระดับพลังงานเท่ากันสอง (doubly degenerate) ใช้สัญลักษณ์  $E$  (หรือ  $e$ )

---

\* ปฏิสมมาตร (antisymmetric) : บางครั้งอาจพบว่าใช้คำ อสมมาตร(asymmetric) ดังในบทที่ 3  
เรื่องสมมาตร

(3) ฟังก์ชันคลื่นที่มีระดับพลังงานเท่ากันสาม (triple degenerate) ใช้สัญลักษณ์  $T$  (หรือ  $t$ )

(4) อักษร  $g$  และ  $u$  แสดงถึงการดำเนินการผกผัน (inversion operation) ผ่านศูนย์สมมาตร (centre of symmetry) ถ้าผลที่ได้เกิดแบบสมมาตรจะใช้อักษร  $g$  (มาจาก gerade = even) แต่ถ้าเป็นแบบปฏิสมมาตร ใช้อักษร  $u$  (ungerade = odd)

(5) เลข 1 หรือ 2 ที่อยู่ได้สัญลักษณ์  $A$  (หรือ  $a$ ) และ  $B$  (หรือ  $b$ ) หมายถึงการดำเนินการแบบเดียวกันแต่ได้ผลต่างกัน จึงเขียนตัวเลขให้ต่างกันไป

ตัวอย่าง : สัญลักษณ์  $t_{2g}$  หมายถึงกลุ่มของออร์บิทัลที่มีพลังงานเท่ากัน (degenerate orbitals) สามออร์บิทัล  $t_{2g}^3$  บ่งว่ามีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่ในออร์บิทัลเหล่านี้สามตัว  ${}^2T_{2g}$  หมายถึงระดับพลังงานซึ่งออร์บิทัลมีดีเจนเนอเรซีสาม นั่นคือมีฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัล 3 ฟังก์ชันที่มีพลังงานเท่ากัน และแต่ละฟังก์ชันคลื่นนั้นมีสปินดีเจนเนอเรซีสอง เรากล่าวได้ว่าไอออนโลหะนั้นอยู่ใน สถานะ  ${}^2T_{2g}$  และพลังงานก็เป็น พลังงานของสถานะ  ${}^2T_{2g}$  เป็นต้น จุดสำคัญที่ควรจะต้องเน้นตรงนี้ก็คือ

(1) ถึงแม้ว่าสัญลักษณ์ที่ใช้กับโมเลกุลที่มีสมมาตรต่างกันจะเหมือนกัน แต่ไม่จำเป็นจะต้องมีความเกี่ยวข้องกันในเชิงตรรกศาสตร์ โดยทั่วไปแล้วสัญลักษณ์สมมาตรและสมมาตรมักจะไปด้วยกัน เมื่อใดที่สมมาตรเปลี่ยนไปสัญลักษณ์ก็มักจะเปลี่ยนไปด้วย ตัวอย่างเช่น ในออกเตดรีดรัลคอมเพล็กซ์  $s$ -และ  $p$ -ออร์บิทัลทั้งสามของโลหะจะมีสัญลักษณ์  $a_{1g}$  และ  $t_{1u}$  แต่ในเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ สัญลักษณ์จะเป็น  $a_1$  และ  $t_2$

(2) การใช้สัญลักษณ์แบบต่างๆ นั้นจำกัดเฉพาะในโมเลกุลสมมาตรชนิดที่เราากำลังกล่าวถึงเท่านั้น ถ้าเราต้องการพูดถึงเรื่องอื่นๆ เช่น การสั่นของโมเลกุล (molecular vibrations) เราควรต้องเปลี่ยนแปลงหรือนิยามสัญลักษณ์ใหม่เล็กน้อย

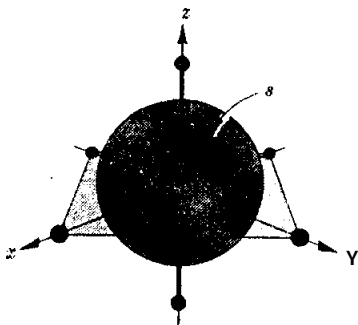
สัญลักษณ์เหล่านี้มีกำเนิดมาจากทฤษฎีกลุ่มขอให้ผู้อ่านทบทวนพื้นฐานเกี่ยวกับกลุ่มและสมมาตรของโมเลกุลต่างๆ จากบทที่ 3

### 8.3 การแยกของสนามผลึก (Crystal Field Splittings)

ในทฤษฎีสถานผลึก สารประกอบเชิงซ้อนประกอบด้วยแคตไอออนโลหะตัวกลาง ล้อมรอบด้วยลิแกนด์ซึ่งเป็นไอออนหรือมีสองขั้ว(dipolar) ถูกดึงดูด( attracted) ด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิตย์กับแคตไอออน พันธะภายในสารประกอบเชิงซ้อนเกิดจากแรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสของแคตไอออนโลหะและอิเล็กตรอนของลิแกนด์ ส่วนอันตรกิริยา(interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนของแคตไอออนและอิเล็กตรอนของลิแกนด์นั้นเป็นแรงผลึก(repulsive) ทั้งหมด สิ่งที่เราจะพิจารณาอย่างละเอียดก็คือ ผล (effects)ของแรงผลึกเหล่านี้ซึ่งเป็นเหตุให้ระดับพลังงานของแคตไอออนแยกออก (split) จากกัน ดังที่เบตเตสนใจศึกษา

พิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนรูปออกตะฮีดรัล (octahedral complexes) ซึ่งมีลิแกนด์หกตัวล้อมรอบโลหะ

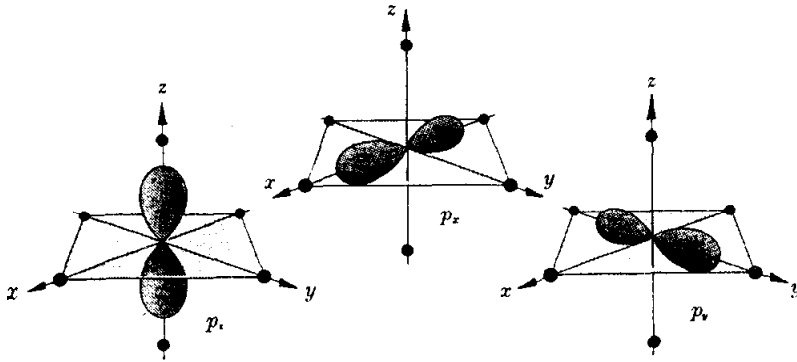
(1) ผลของสนามผลึกที่มีต่อ s-อิเล็กตรอนเดี่ยวของไอออนโลหะตัวกลาง (หรือผลของสนามผลึกที่มีต่อไอออนอิสระในสถานะ S ก็จะได้ผลเช่นเดียวกัน) ปรากฏว่าสนามผลึกจะทำให้ s-อิเล็กตรอน (หรือสถานะ S) มีพลังงานสูงขึ้น แต่เนื่องจากไม่มีออร์บิทัลดีเจนเนอเรซี จึงไม่มีการแยกของออร์บิทัล ดังรูปที่ 8.3



รูปที่ 8.3 s-ออร์บิทัลในสนามผลึกออกตะฮีดรัล

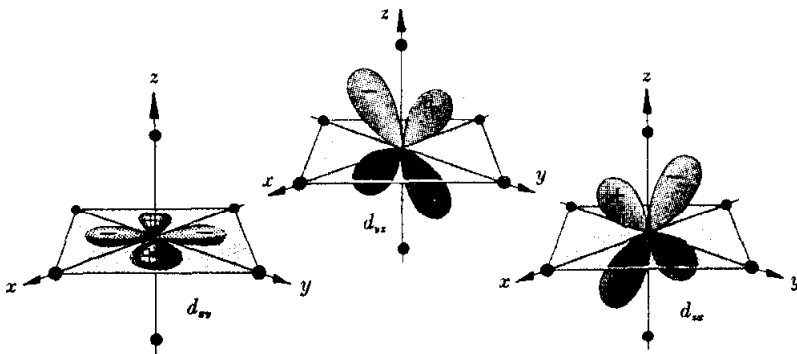
(2) ผลของสนามผลึกที่มีต่อ p-ออร์บิทัลเดี่ยว (หรือสถานะ P) ของไอออนโลหะ ดังรูปที่ 8.4 จะเห็นว่า p-ออร์บิทัลทั้งสามจะได้รับผลจากสนามผลึกเท่ากันหมด ถึงแม้ว่าจะมี

p-อิเล็กตรอนบรรจุอยู่หรือไม่ก็ตาม แรงผลักรจะเท่ากันหมด นั่นคือ p-ออร์บิทัล (หรือสถานะ P) จะยังคงมีดีเจนเนอเรซีสามในสนามออกตะฮีดรัล



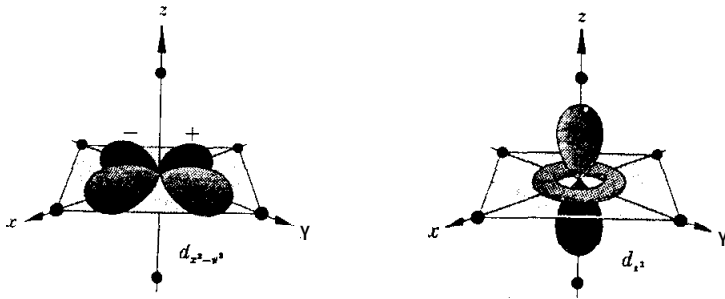
รูปที่ 8.4 p-ออร์บิทัลในสนามผลึกออกตะฮีดรัล

(3) ในกรณีของ d-อิเล็กตรอนเดี่ยว (หรือสถานะ D) จะยุ่งยากและน่าสนใจมากกว่า เนื่องจาก d-ออร์บิทัลทั้งห้าไม่ได้สมมูล (equivalent) กันทั้งหมด กลุ่มแรกมีสามออร์บิทัล คือ  $d_{xy}$   $d_{yz}$  และ  $d_{zx}$  ที่ถือว่าจัดเรียงตัวกันอย่างสมมูล เมื่อเทียบกับลิแกนด์ ดังในรูปที่ 8.5 และสามารถเปลี่ยนไปมาซึ่งกันและกันได้ (interchanged) โดยเปลี่ยนแกนคาร์ทีเซียนโคออร์ดิเนตเท่านั้น



รูปที่ 8.5  $d_{xy}$   $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$  ในสนามผลึกออกตะฮีดรัล

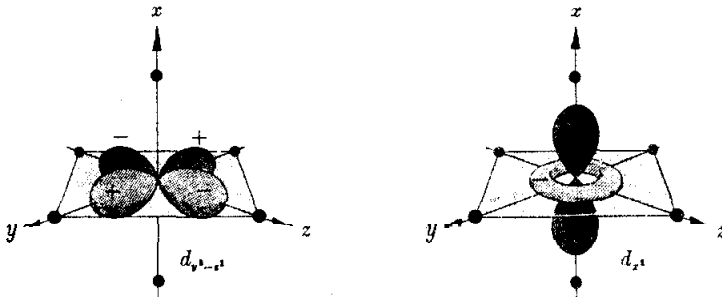
d-ออร์บิทัลอีก 2 ออร์บิทัล คือ  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  คูเหมือนไม่สมมูลกัน แต่ทั้งสองออร์บิทัลมีแอมพลิจูด (amplitude) มากที่สุดตามแนวแกนคาร์ตเซียนโคออร์ดิเนต ดังรูปที่ 8.6



รูปที่ 8.6  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  ในสนามผลึกออกตะฮีดรัล

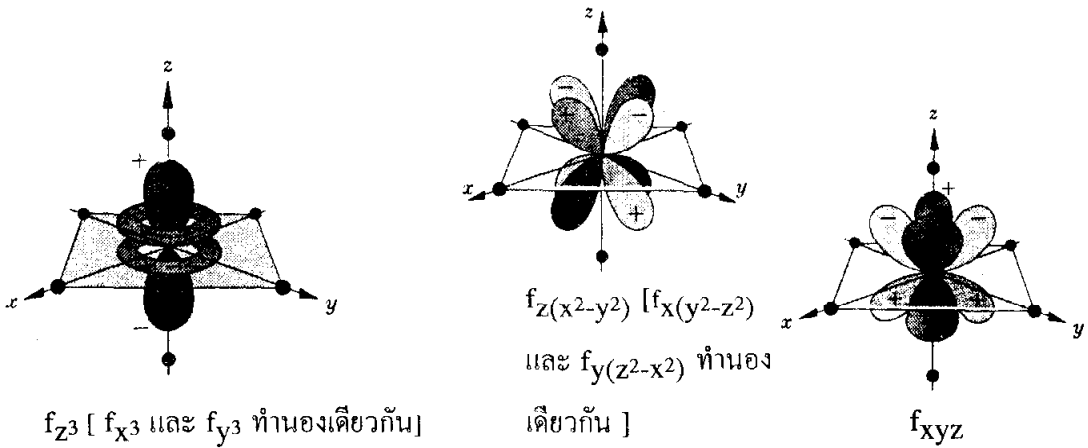
การเปลี่ยนแกนคาร์ตเซียนไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนออร์บิทัลกัน แต่จะได้ออร์บิทัลใหม่ ดังนั้นถ้าเริ่มจากระบบคาร์ตเซียนในรูปที่ 8.6 เปลี่ยนแกน  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$  เราจะได้รูปที่ 8.7 ซึ่ง d-ออร์บิทัลเดิมเปลี่ยนชื่อใหม่เป็น  $d_{y^2-z^2}$  และ  $d_{x^2}$  ซึ่งก็คือการผสมกัน (mixtures) ของ  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  นั่นเอง ลักษณะเช่นนี้เราถือว่าออร์บิทัลเดิมสองออร์บิทัลนั้นมีพลังงานเท่ากัน (degenerate)

สรุปแล้ว d-ออร์บิทัล (หรือสถานะ D) จะแยกออกเป็น 2 เซต (sets) เซตแรก มีสามออร์บิทัลระดับพลังงานเท่ากัน (triply degenerate) เซตที่สองมีสองออร์บิทัลระดับพลังงานเท่ากัน (doubly degenerate) ซึ่งเราจะพูดถึงระดับพลังงานสัมพัทธ์ (relative energies) ของเซตทั้งสองนี้ต่อไปภายหลัง



รูปที่ 8.7 การเปลี่ยนแกนคาร์ตเซียน  $x \rightarrow y \rightarrow z \rightarrow x$  จะได้ d-ออร์บิทัลใหม่

(4) ผลของสนามผลึกออกตะฮีดรัลที่มีต่อ f-ออร์บิทัลเดี่ยว (หรือสถานะ F) แสดงในรูปที่ 8.8 ออร์บิทัลทั้งเจ็ดซึ่งเดิมมีระดับพลังงานเท่ากัน จะแยกออกในสนามผลึกเป็นสามเซต ซึ่งสองเซตมีสามออร์บิทัลพลังงานเท่ากัน (triply degenerate) อีกเซตหนึ่งมีออร์บิทัลเดี่ยวที่มีพลังงานค่าหนึ่ง (singly degenerate)



รูปที่ 8.8 f-ออร์บิทัลในสนามผลึกออกตะฮีดรัล



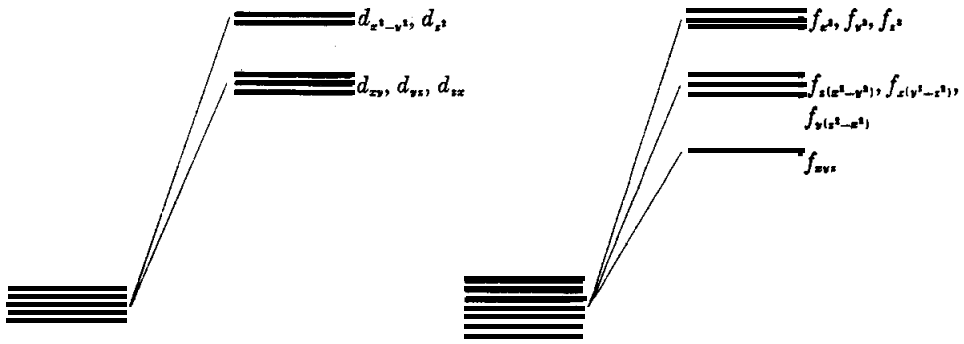
ข้ออุปมานที่เราสังเกตได้ระหว่างออร์บิทัลและสถานะก็คือ นิพจน์ทางคณิตศาสตร์ (mathematical expressions) ซึ่งนิยาม f-ออร์บิทัลจะเหมือนกับที่นิยามส่วนประกอบ (components) ของสถานะ  $F$  หรือไม่ก็มีความสัมพันธ์กันทางใดทางหนึ่ง แต่ขณะนี้เรากำลังจำกัดอยู่กับการกล่าวถึงออร์บิทัลเท่านั้น ในตอนต่อไปซึ่งจะกล่าวถึงสถานะจะถือว่าผู้อ่านคุ้นเคยกับเทอมของรัสเซลล์-ฮอนเดอร์ ในทฤษฎีโครงสร้างอะตอมมาแล้วจากบทแรก

พิจารณา d-ออร์บิทัล ในรูปที่ 8.5 และ 8.6 เซตที่เสถียรกว่าคือเซตที่อิเล็กตรอนในออร์บิทัลได้รับแรงผลักรจากอิเล็กตรอนบนลิแกนด์น้อยกว่า ได้แก่  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$  ทั้งนี้เพราะอิเล็กตรอนอยู่ในออร์บิทัลที่ทิศทางอยู่ระหว่างแกนทั้งสาม ถ้าถือว่าลิแกนด์เป็นประจุที่เป็นจุด (point charges) จะมีแรงผลักรต่อกันน้อย กลุ่มนี้มีสมมาตรเป็น " $T_{2g}$ " และเรียกออร์บิทัลว่า กลุ่ม " $t_{2g}$ " สำหรับอิเล็กตรอนใน  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  ซึ่งออร์บิทัลอยู่ในแนวแกนคาร์ตเซียนซึ่งเป็นแนวเดียวกับลิแกนด์ ดังนั้นแรงผลักรระหว่างอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลกับของลิแกนด์จึงมีมากกว่ากลุ่มแรก เสถียรน้อยกว่า มีสมมาตร " $E_g$ " และเรียกออร์บิทัลว่า กลุ่ม " $e_g$ " มีระดับพลังงานสูงกว่ากลุ่มแรก

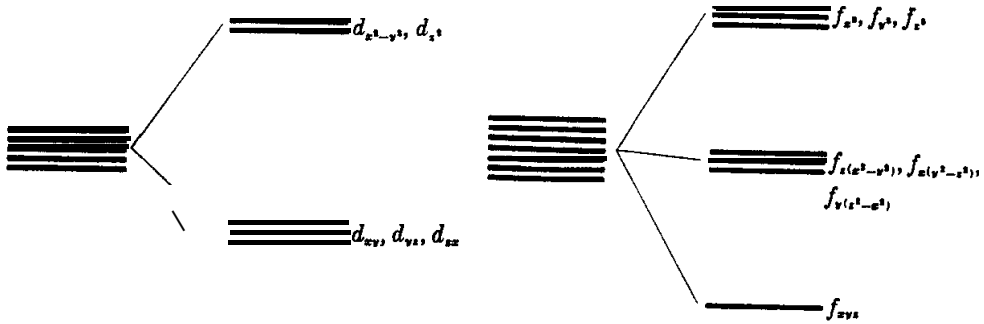
ในทำนองเดียวกัน จากรูปที่ 8.8 จะเห็นว่า เสถียรภาพสัมพัทธ์ของ f-ออร์บิทัลนั้น  $f_{xyz}$  หรือกลุ่ม " $a_{2u}$ " เสถียรมากที่สุด  $f_{x(y^2-z^2)}$ ,  $f_{y(z^2-x^2)}$  และ  $f_{z(x^2-y^2)}$  หรือกลุ่ม " $t_{2u}$ " มีเสถียรภาพปานกลาง ส่วน  $f_{x^3}$ ,  $f_{y^3}$ ,  $f_{z^3}$  หรือกลุ่ม " $t_{1u}$ " นั้นเสถียรน้อยที่สุด แบบของการแยก (splitting patterns) สำหรับ d- และ f-ออร์บิทัล แสดงในรูปที่ 8.9(ก)

ข้อมูลจากการทดลองส่วนใหญ่ทำให้เราทราบค่าการแยกระหว่างออร์บิทัล แต่ไม่ทราบค่าการกระจัดสัมบูรณ์ (absolute displacements) จากพลังงานของอ็อกอนอิสระ ดังนั้นเพื่อตัดปัญหาในการที่ไม่ทราบค่านี้ และเพื่อให้สะดวกขึ้นจึงถือว่าพลังงานของอ็อกอนอิสระอยู่ที่ศูนย์กลางความโน้มถ่วงของพลังงานของออร์บิทัลที่แยกออกจากกัน ดังรูปที่ 8.9(ข)

การแยกระหว่างกลุ่ม  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ของ d-ออร์บิทัล เราจะเรียกว่า พลังงานการแยกสนามผลึก  $\Delta$  (หรือ  $10 Dq$ ) รูปที่ 8.10 แสดงการแยกของ d-ออร์บิทัลในสนามผลึกออกตะฮีดรัล ( $\Delta_0$ )  $e_g$ -ออร์บิทัลมีค่า  $+0.6 \Delta_0$  เหนือระดับเฉลี่ย และ  $t_{2g}$ -ออร์บิทัลมีค่า  $-0.4 \Delta_0$  ต่ำกว่าระดับเฉลี่ย



(ก)

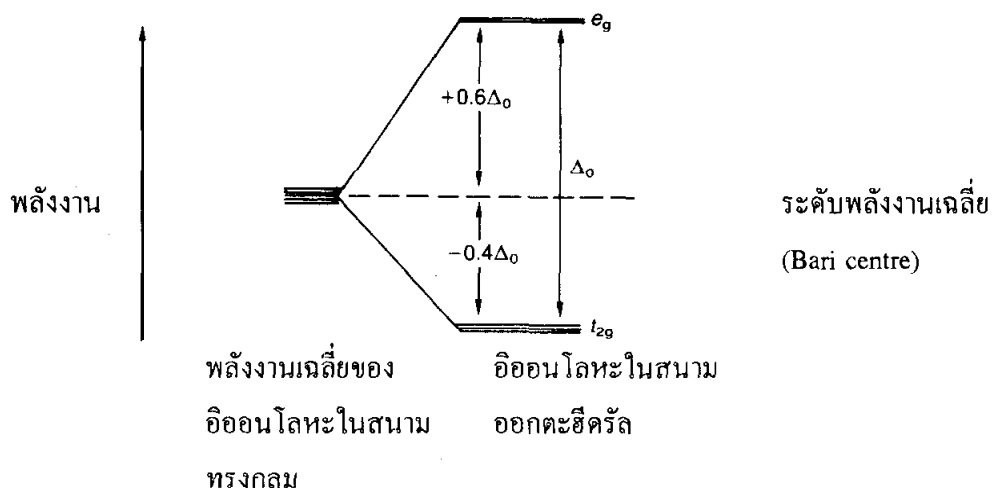


(ข)

**รูปที่ 8.9** แบบการแยก (splitting patterns) สำหรับ d- และ f-ออร์บิทัล

ขนาด(magnitude) ของ  $\Delta_o$  ขึ้นอยู่กับปัจจัย 3 ประการ คือ

1. ธรรมชาติของลิแกนด์
2. ประจุบนอ็อกทอโลหะ
3. โลหะนั้นอยู่ในอนุกรมทรานซิชันแถวที่หนึ่ง ที่สองหรือที่สาม



รูปที่ 8.10 แผนภาพระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลในสนามผลึกออกตะฮีดรัล

จากการศึกษาสเปกตรัมของคอมเพล็กซ์ต่างๆซึ่งมีโลหะเหมือนกันแต่มีลิแกนด์ต่างกัน จะพบว่าตำแหน่งของแถบการดูดกลืน(absorption band) (รวมไปถึงค่าของ  $\Delta_0$ ) จะแปรไปตามชนิดของลิแกนด์ที่มาจับอยู่กับโลหะ ดังตารางที่ 8.1

ลิแกนด์ซึ่งทำให้การแยกของสนามผลึกมีค่าน้อยเรียกว่า ลิแกนด์สนามอ่อน(weak field ligands) ส่วนลิแกนด์ที่ทำให้การแยกสนามผลึกมีค่ามากเรียกว่า ลิแกนด์สนามแรง(strong field ligands) ส่วนใหญ่ค่าของ  $\Delta$  จะอยู่ในช่วง  $7,000 \text{ ซม}^{-1} - 30,000 \text{ ซม}^{-1}$  ลิแกนด์

ตารางที่ 8.1 การแยกสนามผลึกโดยลิแกนด์ต่างๆ

คอมเพล็กซ์	พิคของการดูดกลืน	
	ซม. <sup>-1</sup>	กิโลจูลต่อโมล
$[\text{Cr}^{\text{III}} \text{Cl}_6]^{3-}$	<b>13640</b>	<b>163</b>
$[\text{Cr}^{\text{III}} (\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17830	213
$[\text{Cr}^{\text{III}} (\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21680	<b>259</b>
$[\text{Cr}^{\text{III}} (\text{CN})_6]^{3-}$	<b>26280</b>	314

สามัญเราสามารถจัดเรียงอันดับของการแยกสนามผลึกได้ ถึงแม้โลหะจะเปลี่ยนไปแต่ อันดับเหล่านี้จะคงที่ อนุกรมดังกล่าวนี้เรียกว่า อนุกรมสเปกโตรเคมี (spectrochemical series) ซึ่งเสนอโดยซุซิดะ (Tsuchida) และเจอร์เกนเซน (Jørgensen) ดังนี้ :-

ลิแกนด์สนามอ่อน  $I^- < Br^- < S^{2-} < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < EtOH < oxalate < H_2O < EDTA < NH_3$  และ  $pyridine < ethylenediamine < dipyridyl < o\text{-phenanthroline} < NO_2^- < CN^- < CO$  ลิแกนด์สนามแรง

อนุกรมสเปกโตรเคมีนี้ได้จากการทดลอง การอธิบายอันดับความแรงค่อนข้างยาก เนื่องจากผลมาจากทั้งพันธะ  $\sigma$  และ  $\pi$  อันดับของพวกเฮไลด์เป็นไปตามแรงทางไฟฟ้าสถิตย์ กรณีอื่นๆเราต้องพิจารณาพันธะโคเวเลนต์ในการอธิบายอันดับ แบบอย่างของการเพิ่มอันตรกิริยา  $\sigma$  จะเป็นดังนี้ : ตัวให้เฮไลด์ < ตัวให้ O < ตัวให้ N < ตัวให้ C

ค่าการแยกสนามผลึกที่ได้จากลิแกนด์ที่แรง เช่น  $CN^-$  จะมีค่าประมาณสองเท่าของลิแกนด์ที่อ่อนเช่นอออนเฮไลด์ ทั้งนี้เนื่องจากเกิดพันธะ  $\pi$  ซึ่งโลหะให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัล  $d_{xy}$  ไปยังออร์บิทัลที่ว่างของลิแกนด์ เช่นเดียวกับ N และ C ที่ไม่อิมตัว ก็สามารถรับ  $\pi$  อิเล็กตรอนได้เช่นกัน

ขนาดของ  $\Delta_0$  ที่เพิ่มตามประจุบวกอออนโลหะ แสดงในตารางที่ 8.2

ตารางที่ 8.2 การแยกสนามผลึกสำหรับ  $[M(H_2O)_6]^{n+}$  ของ  $M^{2+}$  และ  $M^{3+}$

สถานะออกซิเดชัน		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
+II	$d^n$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$
	$\Delta_0$ ( $cm^{-1}$ )	-	12,600	13,900	7,800	10,400	9,300	8,500	12,600
	$\Delta_0$ (กิโลจูลต่อ โมล)		151	(166)	93	124	111	102	(151)
+III	$d^n$	$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$
	$\Delta_0$ ( $cm^{-1}$ )	20,300	18,900	17,830	2 1,000	13,700	18,600		
	$\Delta_0$ (กิโลจูลต่อ โมล)	243	226	213	(251)	164	222	-	

หมายเหตุ : ค่า  $\Delta_0$  สำหรับ  $d^4$  และ  $d^9$  เป็นค่าประมาณเนื่องจากการบิดเบี้ยวเตตระโกนัล

สำหรับโลหะทรานซิชันแถวแรก ค่าของ  $\Delta_o$  สำหรับ  $M^{3+}$  คอมเพล็กซ์จะมากเป็น 50% ของ  $M^{2+}$  คอมเพล็กซ์ (ค่าของ  $d^4$  และ  $d^9$  เป็นค่าประมาณเนื่องจากรูปร่างจะบิดเบี้ยวไป)

ส่วนค่าของ  $\Delta_o$  ของธาตุทรานซิชันในหมู่เดียวกันจะเพิ่มขึ้นประมาณ 30 % เมื่อลงมาข้างล่าง ดังตารางที่ 8.3

ตารางที่ 8.3 ค่าการแยกสนามผลึกในหมู่เดียวกัน

	ซม. <sup>-1</sup>	กิโลจูลต่อโมล
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	24,800	296
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	34,000	406
$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	<b>41,000</b>	490

ในกรณีที่ไอออนโลหะมีประจุเท่ากัน ค่าของ  $\Delta_o$  มักจะมีค่าลดลง เมื่อจำนวน d-อิเล็กตรอนของโลหะเพิ่มขึ้น ตัวอย่างเช่น

$$\begin{aligned} \Delta_o \text{ สำหรับ } [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} &= 9,300 \text{ ซม.}^{-1} \dots\dots\dots 3d^7 \\ \Delta_o \text{ สำหรับ } [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} &= 8,500 \text{ ซม.}^{-1} \dots\dots\dots 3d^8 \end{aligned}$$

### 8.4 การกระจายของ d-อิเล็กตรอนใน $t_{2g}$ และ $e_g$ ออร์บิทัลในออกตะฮีดรัล คอมเพล็กซ์

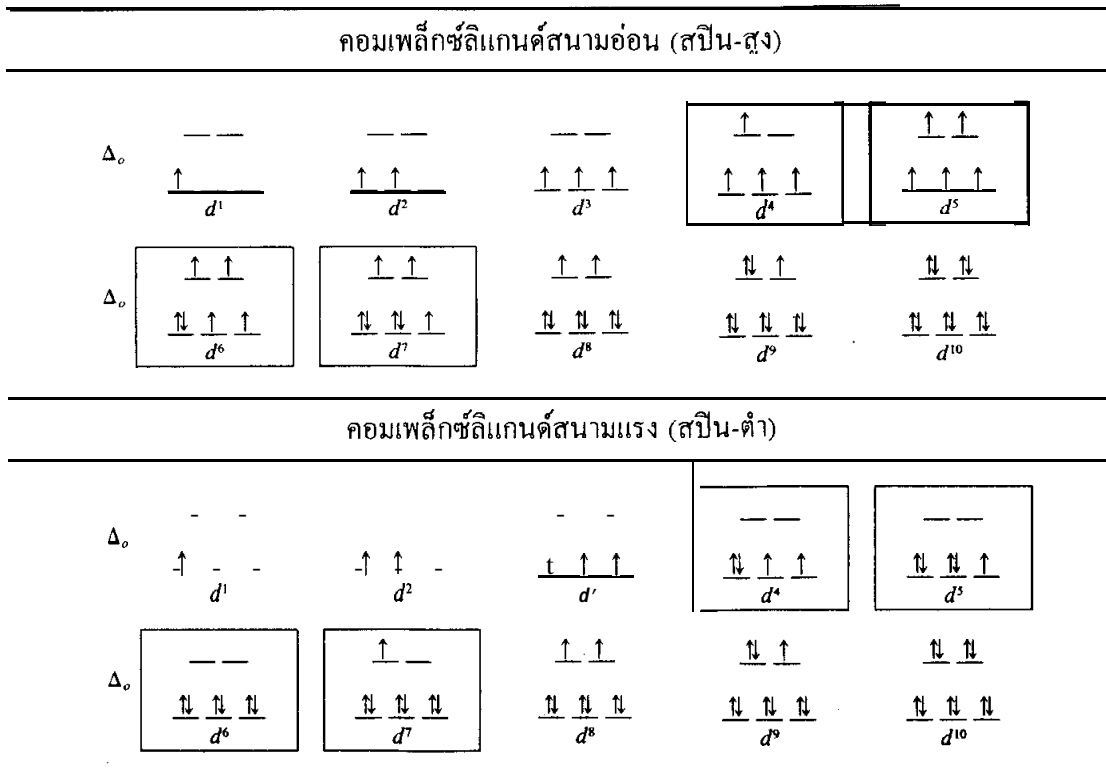
การกระจายของ d-อิเล็กตรอนตั้งแต่โครงแบบ (configuration)  $d^1$ - $d^9$  ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของลิแกนด์ว่าอ่อนหรือแรง จะพบว่าโครงแบบ  $d^4$ - $d^7$  มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่ต่างกันอยู่ 2 วิธีในการที่จะบรรจุอิเล็กตรอนเข้าไปยัง  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล ดังนี้คือ

#### 8.4.1 การจัดแบบสนามอ่อน (weak field) หรือสปิน-สูง (high-spin)

นั่นคือขนาดของ  $\Delta$  มีค่าน้อยกว่า แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน (interelectron

repulsion) และพลังงานการจับคู่ (pairing energy) ของอิเล็กตรอนหรือสัญลักษณ์ "P" การจัดอิเล็กตรอนจะเชื่อกฎของฮุนด์ (Hund's rule) สปินมัลติพลิซิติ (spin multiplicity) จะเหมือนสถานะพื้นของอออนอิสระ และมีค่ามากที่สุดที่โครงแบบ  $d^5$  ดังตารางที่ 8.4 ด้านบน

ตารางที่ 8.4 การกระจายของ d-อิเล็กตรอนแสดงสปิน และความแรงของลิแกนด์



### 8.4.2 การจัดแบบสนามแบบแรง (strong field) หรือสปิน-ต่ำ (low-spin)

นั่นคือขนาดของ  $\Delta$  มีค่ามากกว่า แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและพลังงานการจับคู่ การกระจายอิเล็กตรอนไม่เชื่อกฎของฮุนด์ ดังตารางที่ 8.4 ด้านล่าง

ดังนั้นปัจจัยสำคัญที่จะบอกว่าสารประกอบเชิงซ้อน  $d^4$ - $d^7$  ตัวใดตัวหนึ่งเป็นชนิดสนามอ่อนหรือสนามแรงก็คือขนาดของ  $\Delta$  นั่นเอง สารประกอบทั้งสองชนิดนี้จะมีสมบัติ

ทางสมมาตรและทางแม่เหล็กต่างกัน ตัวอย่างเช่น อีออน  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  เป็นคอมเพล็กซ์สนามแรงของ Fe(II) จะมีสี่เหลี่ยมและไม่มีอิเล็กตรอนเดี่ยว(unpaired electrons) ส่วนอีออน  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  เป็นคอมเพล็กซ์สนามอ่อนของ Fe(II) มีสี่เหลี่ยมอ่อนและเป็นพาราแมกเนติก(paramagnetic) มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 4 ตัว

สำหรับทอม "สปิน-สูง" และ "สปิน-ต่ำ" เป็นทอมที่แสดงปรากฏการณ์ ส่วนทอม "สนามอ่อน" และ "สนามแรง" อธิบายถึงขนาดของสนามผลึก ตารางที่ 8.5 แสดงตัวอย่างของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปิน-สูงและสปิน-ต่ำ

ตารางที่ 8.5 ตัวอย่างของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์แบบสปิน-สูงและสปิน-ต่ำ ของ  $d^4$ - $d^7$

โครงสร้าง $d^n$	ตัวอย่างของ คอมเพล็กซ์	ค่าของ P (ชม. $^{-1}$ )	ค่าของ A, (ชม. $^{-1}$ )	สถานะสปิน		ขนาดสัมพัทธ์ของ A, และ P
				ทำนายจาก CFT	ค่าจากการ ทดลอง	
$d^4$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	23,500	13,900	HS	HS	$\Delta_o < P$
		28,000	21,000	HS	HS	$\Delta_o < P$
$d^5$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	25,500	7,800	HS	HS	$\Delta_o < P$
		30,000	13,700	HS	HS	$\Delta_o < P$
$d^6$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	17,600	10,400	HS	HS	$\Delta_o < P$
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	17,600	33,000	LS	LS	A, > P
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	2 1,000 2 1,000	23,000 13,000	LS HS	LS HS	$\Delta_o > P$ $\Delta_o < P$
$d^7$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	22,500	9,300	HS	HS	A, < P

หมายเหตุ : HS = สปิน-สูง ; LS = สปิน-ต่ำ ; P = พลังงานการจับคู่เฉลี่ย

### 8.5 พลังงานเสถียรสนามผลึก (Crystal Field Stabilization Energy)

เนื่องจากอิเล็กตรอนหนึ่งตัวบรรจุใน  $t_{2g}$  ออร์บิทัลจะทำให้เสถียรขึ้น(stabilized) เท่ากับ  $-0.4 \Delta_o$  เมื่อเทียบกับพลังงานเฉลี่ยของ d-ออร์บิทัลทั้งหมด ในทางกลับกันอิเล็กตรอน

**ตารางที่ 8.6** ค่า CFSE (ในหน่วยของ  $\Delta_o$  และ Dq) สำหรับ  $d^0$ - $d^{10}$  อีออนออกเตดรัลคอมเพล็กซ์ สปิน-สูงและสปิน-ต่ำ  
 $m$  = จำนวนอิเล็กตรอนคู่ทั้งหมดใน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล  
 $P$  = พลังงานการจับคู่เฉลี่ยของอิเล็กตรอน

$d^{p+q}$	$t_{2g}^p e_g^q$ ในสนามอ่อน (สปิน-สูง)	$m$	CFSE = $[-0.4p+0.6q] \Delta_o + mP$ = $[-4p+6q]Dq+mP$	$t_{2g}^p e_g^q$ ในสนามแรง (สปิน-ต่ำ)	$m$	CFSE = $[-0.4p+0.6q] \Delta_o + mP$ = $[-4p+6q]Dq+mP$
$d^0$	$t_{2g}^0 e_g^0$	0	0	$t_{2g}^0 e_g^0$	0	0
$d^1$	$t_{2g}^1 e_g^0$	0	$-0.4\Delta_o$ (-4 Dq)	$t_{2g}^1 e_g^0$	0	$-0.4\Delta_o$ (-4 Dq)
$d^2$	$t_{2g}^2 e_g^0$	0	$-0.8\Delta_o$ (-8 Dq)	$t_{2g}^2 e_g^0$	0	$-0.8\Delta_o$ (-8 Dq)
$d^3$	$t_{2g}^3 e_g^0$	0	$-1.2\Delta_o$ (-12 Dq)	$t_{2g}^3 e_g^0$	0	$-1.2\Delta_o$ (-12 Dq)
$d^4$	$t_{2g}^3 e_g^1$	0	$-0.6\Delta_o$ (-6 Dq)	$t_{2g}^4 e_g^0$	1	$-1.6\Delta_o$ (หรือ -16 Dq) + P
$d^5$	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$0.0\Delta_o$ (0.0 Dq)	$t_{2g}^5 e_g^0$	2	$-2.0\Delta_o$ (หรือ 20 Dq) + 2P
$d^6$	$t_{2g}^4 e_g^2$	1	$-0.4\Delta_o$ (หรือ -4 Dq) + P	$t_{2g}^6 e_g^0$	3	$-2.4\Delta_o$ (หรือ -24 Dq) + 3P
$d^7$	$t_{2g}^5 e_g^2$	2	$-0.8\Delta_o$ (หรือ -8 Dq) + 2P	$t_{2g}^6 e_g^1$	3	$-1.8\Delta_o$ (หรือ -18 Dq) + 3P
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2$	3	$-1.2\Delta_o$ (หรือ -12 Dq) + 3P	$t_{2g}^6 e_g^2$	3	$-1.2\Delta_o$ (หรือ -12 Dq) + 3P
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3$	4	$-0.6\Delta_o$ (หรือ -6 Dq) + 4P	$t_{2g}^6 e_g^3$	4	$-0.6\Delta_o$ (หรือ -6 Dq) + 4P
$d^{10}$	$t_{2g}^6 e_g^4$	5	$0.0\Delta_o$ (หรือ 0.0 Dq) + 5P	$t_{2g}^6 e_g^4$	5	$0.0\Delta_o$ (หรือ 0.0 Dq) + 5P



ที่บรรจุอยู่ใน  $e_g$ -ออร์บิทัลจะเสถียรน้อยลง (destabilized) เท่ากับ  $0.6 \Delta_o$

พิจารณาโครงแบบ  $d^n$  หรือ  $d^{p+q}$  เมื่อ  $n$  เท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนทั้งหมด ส่วน  $p$  เป็นจำนวนอิเล็กตรอนใน  $t_{2g}$  และ  $q$  เป็นจำนวนอิเล็กตรอนใน  $e_g$ -ออร์บิทัล จะเห็นได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{พลังงานที่ได้เมื่อ } q \text{ อิเล็กตรอน เข้าไปอยู่ใน } e_g \text{ ออร์บิทัล} &= +0.6 \Delta_o \times q \\ \text{พลังงานที่หายไปเมื่อ } p \text{ อิเล็กตรอน เข้าไปอยู่ใน } t_{2g} \text{ ออร์บิทัล} &= -0.4 \Delta_o \times p \\ \text{ดังนั้นพลังงานสุทธิที่เปลี่ยนแปลงไปสำหรับ } d^{p+q} \text{ อีออน} &= [-0.4p + 0.6q]\Delta_o \\ \text{หรือในเทอมของ } 10 Dq &= [-0.4p + 0.6q]10 Dq \\ &= [-4p + 6q]Dq \end{aligned}$$

พลังงานที่เปลี่ยนแปลงไปนี้เรียกว่า พลังงานเสถียรสนามผลึก หรือ CFSE (crystal field stabilization energy) เราสามารถคำนวณหาค่าพลังงานเสถียรสนามผลึกทั้งหมดของ  $d^{p+q}$  ใดๆ ทั้งสนามอ่อนและสนามแรงได้ดังตารางที่ 8.6

จะเห็นว่าโครงแบบ  $d^0$  (สปีน-ต่ำและสปีน-สูง)  $d^5$  (สปีน-สูง) และ  $d^{10}$  (สปีน-ต่ำ และสปีน-สูง) ของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอันเนื่องจากการแยกของ  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล จึงมีค่า CFSE เท่ากับศูนย์

ตัวอย่าง (ก)  $d^4$  สปีน-สูง  $d^4 = t_{2g}^3 e_g^1$  ดังนั้น  $p = 3$ ,  $q = 1$  และ  $m = 0$

$$\begin{aligned} \text{CFSE สำหรับสนามอ่อน} &= [-0.4 \times 3 + 0.6 \times 1]\Delta_o + 0 \times P \\ &= -0.6 \Delta_o = -6 Dq \end{aligned}$$

(ข)  $d^4$  สปีน-ต่ำ  $d^4 = t_{2g}^4 e_g^0$  ดังนั้น  $p = 4$ ,  $q = 0$  และ  $m = 1$

$$\begin{aligned} \text{CFSE สำหรับสนามแรง} &= [-0.4 \times 4 + 0.6 \times 0]\Delta_o + 1 \times P \\ &= -1.6 \Delta_o + P = -16 Dq + P \end{aligned}$$

## 8.6 สารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อน (Weak Field Complexes)

ได้แก่สารประกอบเชิงซ้อนซึ่งการแยกของสนามผลึก  $\Delta$  น้อยกว่าแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนและพลังงานการจับคู่อิเล็กตรอน ในการพูดถึงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนหรืออีออนอิสระมักจะพิจารณาถึงอันตรกิริยา (interactions) ต่างๆ ที่สำคัญ เช่นแรงดึงดูด

(attraction)ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส ผลของแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน (inter-electron repulsion) การคู่ควบ (coupling) ระหว่างสปินและออร์บิตัลของอิเล็กตรอน (spin-orbit coupling) และอื่นๆ

ในทฤษฎีสนามผลึก อะตอมกลางเปรียบเสมือนอ็อนอิสระ และได้รับการก่อควน (perturbation) จากสิ่งแวดล้อม (environment) ถ้าเราสามารถจำแนก (classify) สภาวะ (states) ของอ็อนอิสระได้ เช่น  $^2D$   $^2F$   $^1S$  เป็นต้น สิ่งที่จะต้องทำก็คือดูว่าฟังก์ชันคลื่นของสภาวะเหล่านี้แยก (split) ออกอย่างไรภายใต้อิทธิพลของสนามผลึก

การแยกของสถานะ  $F$  คล้ายคลึงกับการแยกของ  $f$ -ออร์บิตัล (นั่นคือ เราไม่สนใจสปินดีเจเนอเรซี เนื่องจากผลของสนามผลึกเหมือนกันไม่ว่าสปิน 'ขึ้น' หรือ สปิน 'ลง') ดังนั้นสถานะ  $F$  จะแยกออกเป็นสถานะย่อย (sub-states) 3 สถานะ

$f$ -ออร์บิตัล แยกได้เป็น  $t_{1u}$ ,  $t_{2u}$  และ  $a_{2u}$

สถานะ  $F$  ก็แยกได้เป็น  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$ , และ  $A_{2u}$  หรือ  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  และ  $A_{2g}$  กลุ่มใดกลุ่มหนึ่ง ส่วนจะเป็นกลุ่มใด คือเป็น  $g$  หรือ  $u$  ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของโครงสร้างที่ยังผลให้เกิดสภาวะ  $F$  นั้น ตัวอย่างเช่น สถานะ  $^2F$  ได้มาจากโครงสร้าง  $f^1$  ( $f$ -ออร์บิตัลมีคาแรคเตอร์เป็น  $u$ ) ดังนั้นสถานะ  $^2F$  จึงแยกเป็น  $^2T_{1u}$   $^1T_{2u}$  และ  $^2A_{2u}$  ในทำนองเดียวกัน  $^3F$  ได้มาจาก  $d^2$  (ซึ่ง  $d$ -ออร์บิตัลมีคาแรคเตอร์เป็น  $g$ ) จึงแยกเป็น  $^3T_{1g}$ ,  $^3T_{2g}$  และ  $^3A_{2g}$  เป็นต้น

ในบทนี้ส่วนใหญ่เราจะพูดถึงการแยกในสนามผลึกของสถานะต่างๆ ซึ่งได้จาก  $d^n$  เราจึงมักพบแต่  $g$ -คาแรคเตอร์ ตารางที่ 8.7 แสดงการแยกของอ็อนอิสระโลหะทรานซิชัน ( $d^1$  -  $d^9$ ) สิ่งที่น่าสังเกตจากตารางคือ สถานะที่พบมักเป็น  $S$ ,  $P$ ,  $D$  และ  $F$  ซึ่งการแยกของเทอมเหล่านี้จะสอดคล้องกับการแยกของออร์บิตัลอักษรเดียวกันกับสถานะนั้นๆ ประการที่สอง จะเห็นว่าตารางนี้มีสมมาตร นอกเหนือจากคอลัมน์แรก ครึ่งล่างของตารางจะเป็นภาพกระจกเงา (mirror image) ของครึ่งบนของตาราง ซึ่งลักษณะดังกล่าวนี้ช่วยให้เรากล่าวถึงเรื่องราวของสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อนต่อไปได้ง่ายขึ้น

สำหรับพลังงานสัมพัทธ์ (relative energies) ของส่วนประกอบ (components) ของสนามผลึกเหล่านี้ จะต้องพิจารณาที่ละสถานะว่าเทอมใดเสถียรมากกว่าและมากกว่ากันเท่าใด แผนภาพที่แสดงพฤติกรรมและพลังงานสัมพัทธ์ของสถานะย่อยๆ เหล่านี้เรียกว่า

แผนภาพออร์เกิล (Orgel diagram) ซึ่งจะได้กล่าวถึงภายหลังในเรื่องอิเล็กทรอนิคสเปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน

ตารางที่ 8.7 เทอมต่างๆ ในสนามผลึกของสถานะพื้นและสถานะเร้าที่สำคัญของโครงแบบ  $d^n$  ( $n = 1 \rightarrow 9$ )

โครงแบบ $d^n$	สถานะพื้นของอ็อกทอิเดร	สถานะย่อยในสนามผลึก	สถานะเร้าที่สำคัญ	สถานะในสนามผลึก
$d^1$	${}^2D$	${}^2T_{2g} + {}^2E_g$		
$d^2$	${}^3F$	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^3A_{2g}$	${}^3P$	${}^3T_{1g}$
$d^3$	${}^4F$	${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4A_{2g}$	${}^4P$	${}^4T_{1g}$
$d^4$	${}^5D$	${}^5T_{2g} + {}^5E_g$		
$d^5$	${}^6S$	${}^6A_{1g}$		
$d^6$	${}^5D$	${}^5T_{2g} + {}^5E_g$		
$d^7$	${}^4F$	${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4A_{2g}$	${}^4P$	${}^4T_{1g}$
$d^8$	${}^3F$	${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^3A_{2g}$	${}^3P$	${}^3T_{1g}$
$d^9$	${}^2D$	${}^2T_{2g} + {}^2E_g$		

### 8.7 สารประกอบเชิงซ้อนสนามแรง (Strong Field Complexes)

ต่างจากสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อนโดยมีพลังงานการแยกสนามผลึก  $\Delta$  มากกว่าพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการจับคู่ของอิเล็กตรอน

ในการคำนวณจริงๆ แทนที่จะหาเทอมต่างๆ ที่เกิดจากโครงแบบ  $d^n$  กล่าวคือ แทนที่จะใช้การคู่ควรรัสเซลส์-ซอนด์เลอร์ (Russel-Saunders coupling scheme) ในขั้นแรกของการคำนวณ เขาใช้การก่อกวน (perturbation) ของสนามผลึกเข้ามาประยุกต์ โดยแบ่ง d-ออร์บิทัลออกเป็นกลุ่ม  $e_g$  และ  $t_{2g}$  ดังนั้น  $d^n$  จึงแยกออกเป็นเซตที่แตกต่างกันตรงการบรรจุอิเล็กตรอนใน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ออร์บิทัล ตัวอย่างเช่น  $d^2$  จะแยกออกเป็น 3 เซต คือ  $t_{2g}^2$ ,  $t_{2g}e_g$  และ  $e_g^2$  เป็นต้น ตารางที่ 8.8 แสดงสถานะย่อยของโครงแบบเหล่านี้ในสนามแรง

ตารางที่ 8.8 แสดงสถานะย่อยในสนามแรง (strong field sub-states)

โครงแบบ $d^n$	สถานะย่อยในสนามแรง
$d^1$	$t_{2g} ; e_g$
$d^2$	$t_{2g}^2 ; t_{2g} e_g ; e_g^2$
$d^3$	$t_{2g}^3 ; t_{2g}^2 e_g ; t_{2g} e_g^2 ; e_g^3$
$d^4$	$t_{2g}^4 ; t_{2g}^3 e_g ; t_{2g}^2 e_g^2 ; t_{2g} e_g^3 ; e_g^4$
$d^5$	$t_{2g}^5 ; t_{2g}^4 e_g ; t_{2g}^3 e_g^2 ; t_{2g}^2 e_g^3 ; t_{2g} e_g^4$
$d^6$	$t_{2g}^6 ; t_{2g}^5 e_g ; t_{2g}^4 e_g^2 ; t_{2g}^3 e_g^3 ; t_{2g}^2 e_g^4$
$d^7$	$t_{2g}^6 e_g ; t_{2g}^5 e_g^2 ; t_{2g}^4 e_g^3 ; t_{2g}^3 e_g^4$
$d^8$	$t_{2g}^6 e_g^2 ; t_{2g}^5 e_g^3 ; t_{2g}^4 e_g^4$
$d^9$	$t_{2g}^6 e_g^3 ; t_{2g}^5 e_g^4$

จะเห็นว่าสถานะย่อยของ  $d^n$  เท่ากับ  $d^{10-n}$  ต่างกันแต่ออร์บิทัลเท่านั้น พลังงานสัมพัทธ์ของสถานะย่อยสำหรับแต่ละ  $d^n$  สามารถคำนวณได้โดยใช้ค่า CFSE ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว เช่น  $t_{2g}^2 ; t_{2g} e_g$ , และ  $e_g^2$  ของโครงแบบ  $d^2$  จะมีพลังงานตามลำดับดังนี้คือ  $2(-0.4\Delta) = -0.8\Delta$   $(-0.4\Delta + 0.6\Delta) = 0.2\Delta$  และ  $2(0.6\Delta) = 1.2\Delta$  เป็นต้น

ในสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อน เราพูดถึงสนามผลึกรวมทั้งแรงผลักรวมทั้งแรงผลักรวมของอิเล็กตรอนซึ่งในกรณีหลังเป็นส่วนหนึ่งของรัศมีเชลล์-ซอนเดอร์คัปปลิง ในที่นี้เราจะพิจารณาผลของแรงผลักรวมของอิเล็กตรอนในสารประกอบเชิงซ้อนสนามแรง แรงผลักรวมของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดการจัดเรียงของอิเล็กตรอนบางแบบซึ่งเสถียรมากกว่าการจัดเรียงแบบอื่น การจัดเรียงที่ทำให้อิเล็กตรอนเดี่ยวอยู่ห่างจากกันมากที่สุดและมีสปินมากที่สุดจะเสถียรที่สุด(กฎของฮุนด์)

ในอะตอมหรือไอออนอิสระ แรงผลักรวมของอิเล็กตรอนจะทำให้เกิดเทอมต่างๆ ซึ่งมีพลังงานต่างกัน ทำนองเดียวกันในสนามผลึก เทอมต่างๆ ที่เกิดจากโครงแบบอันไดอันหนึ่งเช่น  $t_{2g}^2$  ก็จะมีพลังงานต่างกัน สิ่งสำคัญคือเราจะต้องหาเทอมที่เกิดจากโครงแบบนี้ๆ

พลังงานสัมพัทธ์ของเทอมเหล่านั้น รวมทั้งฟังก์ชันคลื่นที่สอดคล้องกัน

ตารางที่ 8.9 ผลคูณโดยตรง (direct products) ประยุกต์ใช้กับโมเลกุลออกตะฮีดรัล

	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
$A_2$	$A_2$	$A_1$	$E$	$T_2$	$T_1$
$E$	$E$	$E$	$A_1 + A_2 + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
$T_1$	$T_1$	$T_2$	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
$T_2$	$T_2$	$T_1$	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

ตารางที่ 8.9 เป็นตารางผลคูณโดยตรงซึ่งใช้เมื่อไหร่ก็ตามที่เราสนใจปริมาณ (quantities) ซึ่งคล้ายคลึงกัน 2 อันพร้อมๆ กัน โดยเฉพาะที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลออกตะฮีดรัล ตัวอย่างเช่น เราสนใจสมบัติสมมาตรของอิเล็กตรอน 2 ตัว เป็นคู่กัน ไม่ใช่แต่ละตัวเดี่ยวๆ หรือเราจะใช้วิจารณ์สเปกตรัมของสถานะพื้นและสถานะเร้าของโมเลกุลไปพร้อมๆ กัน (จะสังเกตว่า ตารางที่ 8.9 นี้เราไม่ได้แสดงอตัลักษณ์ "g" และ "u" ซึ่งจริงๆ แล้วควรมี ทั้งนี้เพื่อย่นย่อมิให้ตารางใหญ่เกินไป)

ตัวอย่างเช่น พิจารณาโครงแบบ  $t_{2g}e_g (d^2)$  อิเล็กตรอนตัวแรกอาจเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลใดออร์บิทัลหนึ่งของ  $t_{2g}$  ออร์บิทัล 3 ออร์บิทัล และตัวที่สองก็อาจเข้าไปอยู่ใน  $e_g$ -ออร์บิทัลใดออร์บิทัลหนึ่ง ดังนั้นจึงมีวิธีเท่ากับ  $3 \times 2 = 6$  วิธีที่จะใส่อิเล็กตรอนสองตัวเข้าไป มีฟังก์ชันคลื่นที่แตกต่างกันโดยออร์บิทัล (orbitally-different) 6 ฟังก์ชัน ตารางที่ 8.9 แสดงให้เห็นผลคูณโดยตรงของ  $t_{2g}$  (คอลัมน์ซ้ายสุด) กับ  $e$  (แถวบนสุด) ซึ่งเขียนเป็น  $T_2 \times E$  จะเท่ากับ  $T_1 + T_2$  หรือ  $T_{2g} \times E_g = T_{1g} + T_{2g}$  (เนื่องจาก  $g \times g = u \times u = g$  แต่  $u \times g = g \times u = u$ ) ผลบวกของดีเจเนอเรซีที่ขึ้นเป็นนัย (implied) ใน  $T_{1g}$  และ  $T_{2g}$  คือ  $(3 + 3 = 6)$  ซึ่งจะเท่าหรือเหมือนกับจำนวนฟังก์ชันคลื่นออร์บิทัลที่เกิดจากโครงแบบ  $t_{2g}e_g$  ( $3 \times 2 = 6$ ) ดังนั้นฟังก์ชันคลื่นทั้งหมดจะแบ่งออกเป็นสองกลุ่มๆ ละสาม กลุ่มหนึ่งคือ  $T_{1g}$  และอีกกลุ่มหนึ่งคือ  $T_{2g}$  ที่ผ่านมารายังไม่กล่าวถึงสปิน (spin) ของอิเล็กตรอน เนื่องจาก

อิเล็กตรอนทั้งสองจะเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลที่ต่างกันเสมอ ดังนั้น การจัดเรียงสปิน (spin arrangement) เป็นไปได้ทั้งสปินคู่ (paired) ได้สปินหนึ่ง (singlet) และสปินขนาน (parallel) ได้สปินสาม (triplet) เราสรุปได้ว่าโครงแบบ  $t_{2g}e_g$  จะให้สถานะ  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^1T_{1g}$  และ  ${}^1T_{2g}$

ในทำนองเดียวกันนี้ เราสามารถหาได้ว่าโครงแบบ  $t_{2g}^2$  จะมีเทอมที่เกิดขึ้นเป็น  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^1E_{1g}$ ,  ${}^1T_{2g}$  และ  $e_g^2$  จะได้เทอม  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^1E_g$

สำหรับโครงแบบอื่นๆ ก็ใช้วิธีเดียวกันในการหาเทอมต่างๆ ตารางที่ 8.10 แสดงเทอมต่างๆ ซึ่งดูออกจะซับซ้อน แต่จากการใช้กฎของฮุนด์ เราสนใจเฉพาะสถานะที่เสถียรที่สุด คือมีสปินมัลติพลีซิติสูงสุดของแต่ละโครงแบบ

การหาพลังงานสัมพัทธ์ของเทอมที่เกิดจากโครงแบบ  $t_{2g}^m e_g^n$  เป็นปัญหาคล้ายคลึงกับการคำนวณพลังงานสัมพัทธ์ของเทอมที่เกิดจากโครงแบบ  $d^n$  ในรีสเซิลล์-ซอนเดอร์คัปลิง ผู้ที่หาพลังงานเหล่านี้ได้แก่ ทานาเบ (Tanabe) และ ซูกาโน (Sugano) ซึ่งเราจะได้อีกกล่าวถึงในเรื่องอิเล็กตรอนิกสเปกตราต่อไปภายหลังพร้อมๆ กันทั้งสารประกอบเชิงซ้อนสนามอ่อนและสนามแรง

ตารางที่ 8.10 เทอมที่เกิดจากโครงแบบ  $t_{2g}^m e_g^n$

จำนวน d-อิเล็กตรอน	โครงแบบ	เทอมต่างๆที่เกิดขึ้น
1,9	$t_{2g}^5 e_g^4$ $e_g^6 t_{2g}^3$	${}^2T_{2g}$ ${}^2E_g$
2,8	$t_{2g}^2 e_g^4$ $t_{2g}^5 e_g^3$ $e_g^2 t_{2g}^6$	${}^3T_{1g}$ , ${}^1A_{1g}$ , ${}^1E_g$ , ${}^1T_{2g}$ ${}^3T_{1g}$ , ${}^3T_{2g}$ , ${}^1T_{1g}$ , ${}^1T_{2g}$ ${}^3A_{2g}$ , ${}^1A_{1g}$ , ${}^1E_g$
3,7	$t_{2g}^3 e_g^4$ $t_{2g}^2 e_g^4 t_{2g}^3$ $t_{2g}^2 e_g^5$ $e_g^3 t_{2g}^6$	${}^4A_g$ , ${}^2E_g$ , ${}^2T_{1g}$ , ${}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g}$ , ${}^4T_{2g}$ , ${}^2A_{1g}$ , ${}^2A_{2g}$ , ${}^2E_g$ , ${}^2T_{1g}$ , ${}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g}$ , ${}^2T_{1g}$ , ${}^2T_{2g}$ ${}^2E_g$

จำนวน d-อิเล็กตรอน	โครงแบบ	เทอมต่างๆที่เกิดขึ้น
4,6	$t_{2g}^4; t_{2g}^2 e_g^4$	$^3T_{1g}, ^1A_g, ^1E_g, ^1T_{2g}$
	$t_{2g}^3 e_g; t_{2g}^3 e_g^3$	$^5E_g, ^3T_{1g}, ^3A_{2g}, 2^3E_g, 2^2T_{2g}, 2^3T_{1g}, ^1A_{1g}, ^1A_{2g},$ $^1E_g, 2^1T_{1g}, 2^1T_{2g}$
	$t_{2g}^2 e_g^2; t_{2g}^4 e_g^2$	$^5T_{2g}, ^3A_{2g}, ^3E_g, 3^3T_{1g}, 2^3T_{2g}, 2^1A_{1g}, ^1A_{2g}, 3^1E_g, ^1T_{1g}, 3^3T_{2g}$
	$t_{2g} e_g^3; t_{2g}^5 e_g$	$^3T_{1g}, ^3T_{2g}, ^1T_{1g}, ^1T_{2g}$
	$e_g^4; t_{2g}^6$	$^1A_{1g}$
5	$t_{2g}^5; t_{2g} e_g^4$	$^2T_{2g}$
	$t_{2g}^4 e_g; t_{2g}^2 e_g^3$	$^4T_{1g}, ^4T_{2g}, ^2A_{1g}, ^2A_{2g}, 2^2E_g, 2^2T_{2g}, 2^2T_{1g}$
	$t_{2g}^3 e_g^2$	$^6A_{1g}, ^4A_{1g}, ^4A_{2g}, 2^4E_g, ^4T_{1g}, ^4T_{2g}, 2^2A_{1g}, ^2A_{2g},$ $3^2E_g, 4^2T_{1g}, 4^2T_{2g}$

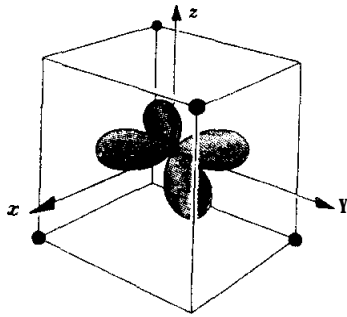
หมายเหตุ :  $2^2T_{1g}$  หมายความว่า มีเทอม  $^2T_{1g}$  ที่แตกต่างกัน 2 เทอมเกิดขึ้นในโครงแบบเดียว

## 8.8 เตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ (Tetrahedral Complexes)

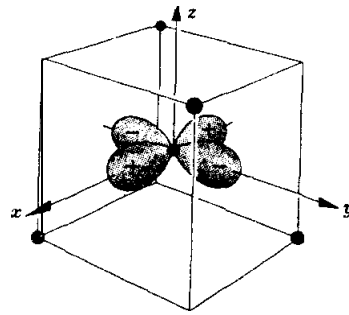
ในเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ d-ออร์บิทัลทั้งห้าของไอออนโลหะทรานซิชันก็ยังคงแยกออกเป็นสองเซต คือ  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  และ  $d_{zx}$  ให้สัญลักษณ์ " $t_2$ " ส่วนอีกเซตหนึ่งคือ  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  ให้สัญลักษณ์ " $e$ " ให้สังเกตว่าเราจะละตัวห้อย "g" ซึ่งต่างจากออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ แต่ผู้อ่านต้องระมัดระวังเกี่ยวกับการใช้สัญลักษณ์สมมาตร ซึ่งไม่แน่นอนตายตัวดังที่ได้เคยกล่าวไว้ (หนังสือบางเล่มใช้  $t_{2g}$  และ  $e_g$  เหมือนกัน)

การแยกของ d-ออร์บิทัลเป็น  $t_2$  และ  $e$  เซตในสนามเตตระฮีดรัล แสดงในรูปที่ 8.11 ดีเจนเนอเรซีของออร์บิทัลในเซตทั้งสองอธิบายได้ด้วยเหตุผลเดียวกับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ เช่นเดียวกับพลังงานสัมพัทธ์ ให้สังเกตว่า พู(lobe) ของ  $t_2$  อยู่ที่ครึ่งหนึ่งของขอบลูกบาศก์ ส่วนพูของ  $d_{x^2-y^2}$  หรือ  $e$  นั้น อยู่ที่กึ่งกลางของเส้นทแยงมุม ซึ่งถือว่าห่างจากลิแกนด์มากกว่า ดังนั้นเซต  $e$  จึงเสถียรมากกว่าเซต  $t_2$  ดังรูปที่ 8.12 ซึ่งตรงกับผลการ

ทศลงและการคำนวณ

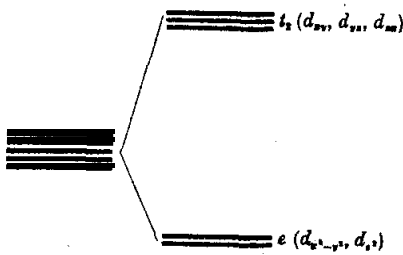


$d_{xy}$  ( $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$  ทำนองเดียวกัน)



$d_{x^2-y^2}$  ( $d_{z^2}$  ดีเจนเนอเรต)

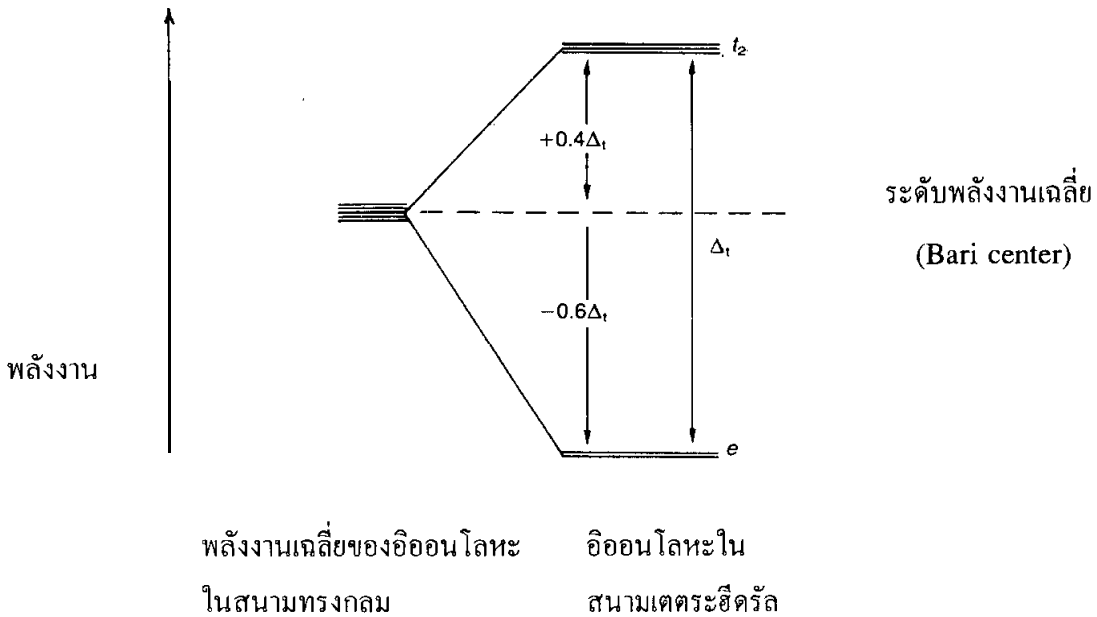
รูปที่ 8.11 d-ออร์บิทัลในสนามผลึกเตตระฮีดรัล



รูปที่ 8.12 การแยกของ d-ออร์บิทัลในสนามผลึกเตตระฮีดรัล

พลังงานการแยกของสนามเตตระฮีดรัล เราให้สัญลักษณ์ว่า  $\Delta_t$  กลุ่ม  $t_2$ -ออร์บิทัลจะมีพลังงาน  $0.4 \Delta_t$  เหนือพลังงานเฉลี่ยของทั้งสองกลุ่ม และ  $e$ -ออร์บิทัลจะมีค่า  $-0.6 \Delta_t$  ต่ำกว่าพลังงานเฉลี่ยดังรูปที่ 8.13





**รูปที่ 8.13** แผนภาพระดับพลังงานสำหรับ d-ออร์บิทัลในสนามผลึกเตตระฮีดรัล

ขนาดของการแยกสนามผลึกเตตระฮีดรัลจะมีค่าน้อยกว่าการแยกในสนามผลึกออกเตฮีดรัล นั่นคือ  $\Delta_t \approx 4/9 \Delta_o$  ถึงแม้จะเป็นลิแกนด์สนามแรงก็ตาม แต่ค่า  $\Delta_t$  ก็ยังน้อยกว่า  $\Delta_o$  อยู่นั่นเอง ดังนั้นเตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์ส่วนใหญ่จะเป็นสปีนสูง และอิเล็กตรอนมักไม่อยู่เป็นคู่กัน เหตุผลก็คือ

1. เตตระฮีดรัลคอมเพล็กซ์มีลิแกนด์เพียงสี่ตัว ดังนั้นสนามลิแกนด์จึงอ่อนเมื่อเทียบกับออกเตฮีดรัลซึ่งมีถึงหกตัว
2. ทิศทางของออร์บิทัลยังไม่ตรงกับทิศทางของลิแกนด์ทีเดียว ดังนั้นค่าการแยกสนามผลึกจึงลดลงอีกเมื่อเทียบกับออกเตฮีดรัลคอมเพล็กซ์

เนื่องจากพลังงานสัมพัทธ์ของเซตทั้งสองคือ  $t_2$  และ  $e$  ของเตตระฮีดรัลกลับกับของออกเตฮีดรัล ดังนั้นแผนภาพการแยกของระดับพลังงานของโครงแบบ  $d^n$  ในเตตระฮีดรัล

คอมเพล็กซ์จึงกลับกับของออกตะฮีดรัลในทุกกรณี (ดูแผนภาพออร์บิทัลในบทที่ 10)

## 8.9 การบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์และทฤษฎีจาห์น-เทลเลอร์

### (Distortion of Octahedral Complexes and Jahn-Teller Theory)

ในรูปออกตะฮีดรัลปกติ (regular octahedral complexes) ลิแกนด์ทั้งหกมีระยะทางอยู่ห่างจากออร์บิทัลโลหะตัวกลางเท่ากัน เราถือว่าเป็นสมมาตร(symmetrical) ตรงกันข้าม ถ้าระยะทางระหว่างโลหะและลิแกนด์ทั้งหกไม่เท่ากัน เราเรียกว่า รูปออกตะฮีดรัลที่บิดเบี้ยว (distorted octahedral complexes) การที่รูปร่างเปลี่ยนแปลงไปนั้นเราเรียกว่า การบิดเบี้ยว (distortion)

การบิดเบี้ยวของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์แยกได้เป็น 3 ชนิด คือ

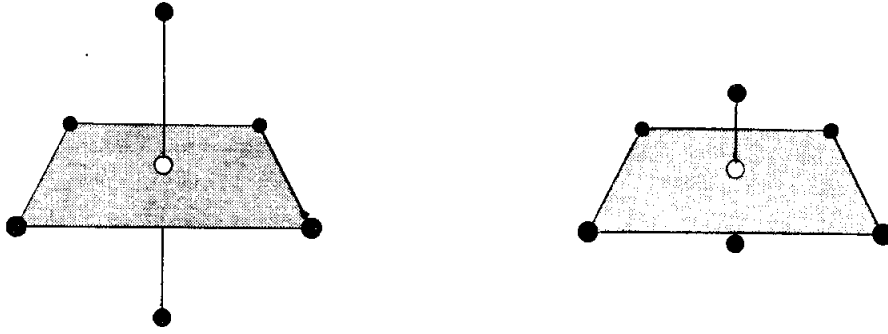
- (1) การบิดเบี้ยวซึ่งเกิดขึ้นตามแกน  $C_2$  (digonally distorted)
- (2) การบิดเบี้ยวซึ่งเกิดขึ้นตามแกน  $C_3$  (trigonally distorted)
- (3) การบิดเบี้ยวซึ่งเกิดขึ้นตามแกน  $C_4$  (tetragonally distorted) ซึ่งรู้จักกันในชื่อ

เตตระโกนัลคอมเพล็กซ์ (tetragonal complexes)

เตตระโกนัลคอมเพล็กซ์ อาจได้จาก 2 วิธีคือ :

(ก) ลิแกนด์ที่อยู่ในตำแหน่งตรงกันข้าม (trans-) บนแกน  $z$  ในรูปออกตะฮีดรัล ถูกดึงออกให้ห่างจากแคตอไอออนโลหะตัวกลาง ทำให้ระยะทางยึดออกมากกว่าลิแกนด์อีกสี่ตัวในระนาบ  $xy$  เราจะได้โครงสร้างเตตระโกนัล ที่ชัดเจนก็คือโครงสร้างนี้จะมีพันธะยาว 2 พันธะตามแกน  $z$  และมีพันธะสั้น 4 พันธะในระนาบ  $xy$  ดังรูป 8.14 (ด้านซ้าย)

ตัวอย่างการบิดเบี้ยวแบบนี้ ได้แก่ คอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบ (square planar complexes) ของ  $Cu^{2+}$  เกือบทั้งหมดก็คือออกตะฮีดรัลที่บิดเบี้ยวไป ตัวอย่างเช่น คอมเพล็กซ์  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  ในสารละลายน้ำ จริงๆ ก็คือ  $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  ซึ่งน้ำทั้งสองโมเลกุลอยู่ห่างจาก  $Cu^{2+}$  อีอนมากกว่า  $NH_3$  ทั้งสี่ซึ่งอยู่ในระนาบเดียวกัน ตัวอย่าง



รูปที่ 8.14 แสดงการบิดเบี้ยวแบบเตตระโกนัล 2 แบบ

อีกแบบหนึ่งได้แก่ ออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ (low-spin octahedral complexes) ของ  $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Pd}^{2+}$  และ  $\text{Pt}^{2+}$  (ทั้งหมดเป็น  $d^8$  อิออน) ซึ่งจะเกิดการบิดเบี้ยวมากและได้คอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบซึ่งลิแกนด์สองลิแกนด์จะอยู่ในแกน  $z$  และอยู่ห่างจากอิออนโลหะมาก ส่วนลิแกนด์อีกสี่ลิแกนด์ในระนาบ  $xy$  จะมีระยะทางจากอิออนโลหะสั้นกว่า นอกจากนี้ยังมีตัวอย่างของพวกผลึกเฮไลด์ของ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  เช่น  $\text{CuCl}_2$  และ  $\text{CrF}_2$  เป็นต้น ซึ่ง  $\text{Cu}^{2+}$  แต่ละตัวจะล้อมรอบด้วยเฮไลด์อิออนหกตัวในลักษณะดังกล่าวมาแล้ว

(ข) ถ้าลิแกนด์อยู่ตรงกันข้ามในแนวแกน  $z$  อยู่ใกล้กับแคตอิออนโลหะตัวกลางมากกว่าลิแกนด์ทั้งสี่ในระนาบ  $xy$  เราก็จะได้โครงสร้างเตตระโกนัลเช่นเดียวกัน โครงสร้างนี้จะมี 2 พันธะสั้น และ 4 พันธะยาวในระนาบ  $xy$  ดังรูปที่ 8.14 (ด้านขวา) ตัวอย่างของการบิดเบี้ยวแบบที่สองนี้ได้แก่  $\text{FeF}_2$  เป็นต้น

สาเหตุของการบิดเบี้ยวของโครงสร้างนี้เกิดจาก  $d$ -อิเล็กตรอนที่บรรจุอยู่ในระดับ  $t_{2g}$  และ  $e_g$  ถ้า  $d$ -อิเล็กตรอนบรรจุอย่างสมมาตรใน  $t_{2g}$  และ  $e_g$  แรงผลักรับลิแกนด์ทั้งหมดจะเท่ากันหมด และรูปร่างจะเป็นออกตะฮีดรัลปกติ การจัดเรียงแบบสมมาตรของ  $d$ -อิเล็กตรอนแสดงในตารางที่ 8.11

ตารางที่ 8.11 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสมมาตร

โครงแบบอิเล็กตรอน	$t_{2g}$	$e_g$	ธรรมชาติของสนามลิแกนด์	ตัวอย่าง
$d^0$			แรงหรืออ่อน	$Ti^{IV}O_2$ , $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$ , $[Ti^{IV}Cl_6]^{2-}$
$d^3$			แรงหรืออ่อน	$[Cr^{III}(ox)_3]^{3-}$ , $[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+}$
$d^5$			อ่อน	$[Mn^{II}F_6]^{4-}$ , $[Fe^{III}F_6]^{3-}$
$d^6$			แรง	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ , $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$
$d^8$			อ่อน	$[Ni^{II}F_6]^{4-}$ , $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$
$d^{10}$			แรงหรืออ่อน	$[Zn^{II}(NH_4)_6]^{2+}$ , $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$

นอกเหนือจากการจัดเรียงแบบในตารางข้างบนนี้ เป็นการจัดเรียงแบบสมมาตรทั้งนั้น อิเล็กตรอนจะผลักลิแกนด์บางตัวมากกว่าและโครงสร้างจะบิดเบี้ยวไปเนื่องจากลิแกนด์บางตัวถูกกันไม่ให้เข้าใกล้โลหะตัวกลางเท่ากับตัวอื่น เนื่องจาก  $e_g$ -ออร์บิทัลชี้ตรงไปในทิศทางของลิแกนด์ เมื่อมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่แบบสมมาตรทำให้ลิแกนด์บางตัวถูกผลักมากกว่าลิแกนด์ตัวอื่น ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวของรูปร่างออกเตดริคัลอย่างมีนัยสำคัญ ขณะที่การบรรจุอย่างสมมาตรใน  $t_{2g}$ -ออร์บิทัลจะมีผลต่อรูปร่างของคอมเพล็กซ์น้อยมาก การจัดเรียงของอิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวมากแสดงในตารางที่ 8.12

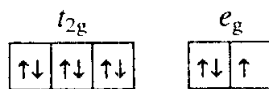
ตารางที่ 8.12 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบสมมาตร

โครงแบบอิเล็กตรอน	$t_{2g}$	$e_g$	ธรรมชาติของสนามลิแกนด์	ตัวอย่าง
$d^4$			อ่อน (สปิน-สูง)	Cr(II), Mn(II)
$d^7$			แรง (สปิน-ต่ำ)	Co(II), Ni(III)
$d^9$			แรงหรืออ่อน	Cu(II)

ปกติ  $e_g$ -ออร์บิทัลทั้งสองคือ  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  จะดีเจนนอเรต แต่ถ้ามีการบรรจุอิเล็กตรอนอย่างสมมาตรแล้ว ดีเจนนอเรตจะหายไปและออร์บิทัลทั้งสองจะมีพลังงานต่างกัน ถ้า  $d_{z^2}$  มีอิเล็กตรอนมากกว่า  $d_{x^2-y^2}$  แล้ว เมื่อลิแกนด์เข้ามาในแนวแกน  $z$  จะถูกผลักมากกว่าลิแกนด์อื่นๆ อีกสี่ตัว แรงผลักนี้ทำให้เกิดการบิดเบี้ยวโดยรูปออกตะฮีดรอนจะยืด (elongation) ออกในแนวแกน  $z$  ซึ่งก็คือการยืดออกแบบเตตระโกนัลแบบ (ก) หรือ *tetragonal elongation*

ถ้า  $d_{x^2-y^2}$  มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่มากกว่า รูปร่างจะยืดออกตามแนวแกน  $x$  และ  $y$  แสดงว่าลิแกนด์จะเข้าใกล้แนวแกน  $z$  มากกว่า ทำให้เกิดการหด (compression) ในแนวแกนนี้ นั่นคือการหดเข้าแบบเตตระโกนัลแบบ (ข) หรือ *tetragonal compression*

ในกรณี  $Cu^{2+}$  ซึ่งมีโครงแบบ  $d^9$

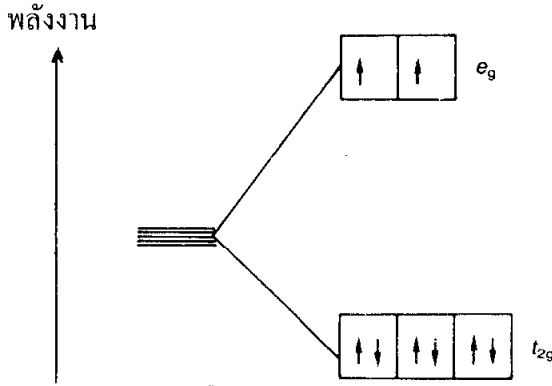


เพื่อที่จะลดแรงผลักกับลิแกนด์ อิเล็กตรอนทั้งสองจะเข้าไปอยู่ใน  $d_{z^2}$  ออร์บิทัลและอีก 1 ตัวอยู่ใน  $d_{x^2-y^2}$  ด้วยเหตุนี้ลิแกนด์ทั้งสองในแนวแกน  $+z$  และ  $-z$  จะถูกผลักมากกว่าอีก 4 ตัวในแกน  $x$  และ  $y$

ตัวอย่างที่ได้กล่าวมานี้แสดงว่า เมื่อใดก็ตามที่  $d_{z^2}$  และ  $d_{x^2-y^2}$  บรรจุอยู่ไม่เท่ากัน จะเกิดการบิดเบี้ยวขึ้น ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า *การบิดเบี้ยวแบบจาห์น-เทลเลอร์ (Jahn-Teller distortion)* ซึ่งทฤษฎีบทกล่าวไว้ว่า *ระบบโมเลกุลใดๆ ซึ่งไม่ใช่เส้นตรง (non-linear) สถานะอิเล็กตรอนซึ่งมีพลังงานเท่ากันจะไม่เสถียรและจะเกิดการบิดเบี้ยวบางประการเพื่อลดสมมาตรของระบบ และมีพลังงานต่ำลง* ทำให้ดีเจนนอเรตหายไป จากผลของจาห์น-เทลเลอร์นี้ ทำให้ระดับพลังงานใน  $e_g$  แยกออกจากกัน และสังเกตเห็นได้จากสเปกตรัมปรากฏการณ์เหล่านี้จะได้กล่าวอีกครั้งในเรื่องอิเล็กตรอนิกสเปกตร้าของคอมเพล็กซ์

## 8.10 การจัดเรียงแบบจัตุรัสแบนราบ (Square-planar Arrangements)

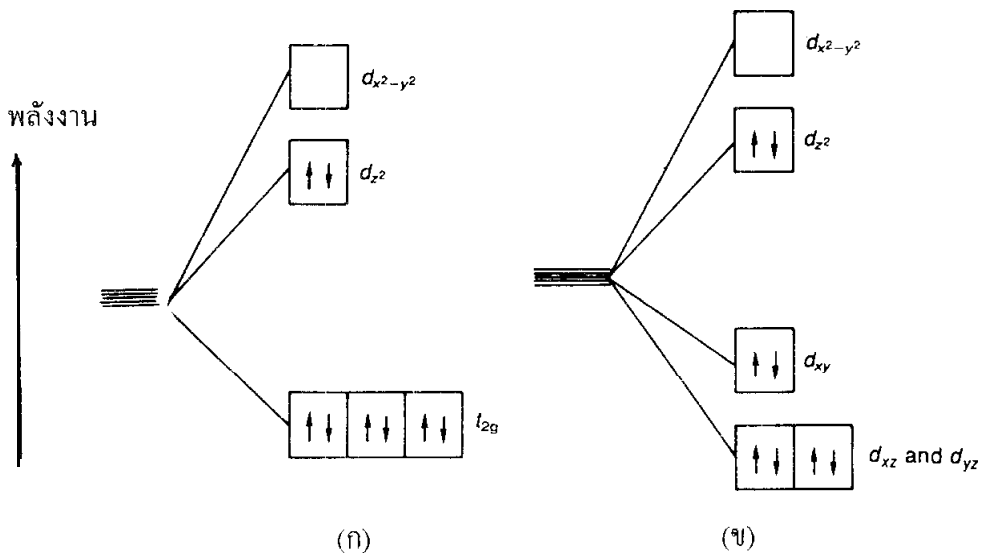
ถ้าไอออนโลหะตัวกลางมีโครงแบบ  $d^8$  ในกรณีของลิแกนด์สนามอ่อน อิเล็กตรอนจะบรรจุใน  $t_{2g}$  6 ตัว และใน  $e_g$  2 ตัว ดังรูปที่ 8.15 ซึ่งออร์บิทัลจะสมมาตรกันหมด จึงได้รูปออกตะฮีดรัลปกติ ตัวอย่างได้แก่  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  และ  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$



รูปที่ 8.15 การจัดเรียงของ  $d^8$  ในออกตะฮีดรัลสนามอ่อน

อิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $d_{x^2-y^2}$  จะถูกผลักโดยลิแกนด์สี่ตัว ขณะที่อิเล็กตรอนเดี่ยวใน  $d_{z^2}$  จะถูกผลักโดยลิแกนด์เพียงสองตัว ดังนั้นพลังงานของ  $d_{x^2-y^2}$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ  $d_{z^2}$  และถ้าลิแกนด์มีสนามที่แรงมากพอ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างออร์บิทัลนี้ก็จะยิ่งมากขึ้นกว่าพลังงานที่ต้องการในการจับคู่ของอิเล็กตรอน ภายใต้สภาวะนี้จะได้การจัดเรียงที่เสถียรมากขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทั้งสองจับคู่กันและอยู่ใน  $d_{z^2}$ -ออร์บิทัล ส่วน  $d_{x^2-y^2}$  จะว่าง ดังรูปที่ 8.16

ด้วยเหตุนี้ลิแกนด์ทั้งสี่จึงเข้ามาตามแนวแกน  $x$  และ  $y$  ได้ง่าย ขณะที่ลิแกนด์ที่เข้ามาตามแนวแกน  $z$  จะถูกผลักออกโดยอิเล็กตรอนใน  $d_{z^2}$  ดังนั้นลิแกนด์ทั้งสี่จึงเกิดพันธะกับโลหะได้คอมเพล็กซ์รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสและไม่สามารถเกิดคอมเพล็กซ์ออกตะฮีดรัลได้

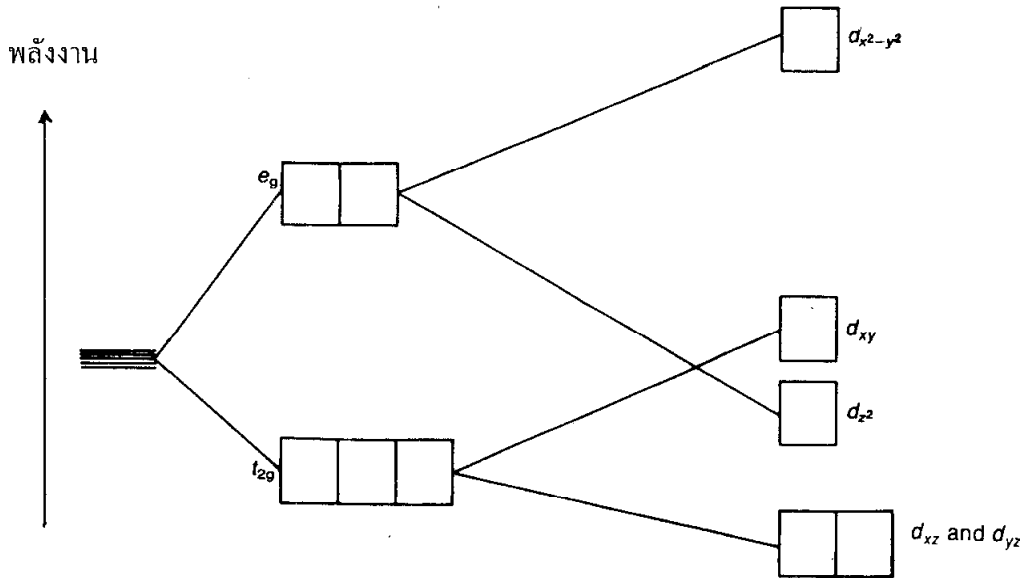


**รูปที่ 8.16** การจัดเรียงของ  $d^8$  ในออกตะฮีดรัลสนามแรงมาก แสดงการบิดเบี้ยวแบบเตตระโกนัล (ก) ระดับ  $e_g$  แยกออก (ข)  $t_{2g}$  แยกออกโดยที่  $d_{xy}$  พลังงานสูงกว่า  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$

ปริมาณการบิดเบี้ยวแบบเตตระโกนัลขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนโลหะและลิแกนด์ บางครั้งการบิดเบี้ยวมากจนกระทั่ง  $d_{z^2}$  มีพลังงานต่ำลงไปมากกว่า  $d_{xy}$  ดังรูปที่ 8.17

ในคอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบของ  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  และ  $Cu(II)$  นั้น  $d_{z^2}$ -ออร์บิทัล จะมีพลังงานใกล้เคียงกับ  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$  ส่วน  $[PtCl_4]^{2-}$   $d_{z^2}$  จะมีพลังงานต่ำกว่า  $d_{xz}$  และ  $d_{yz}$

คอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบอาจเกิดจากไอออน  $d^8$  ซึ่งมีสนามลิแกนด์แรง ตัวอย่าง เช่น  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  สนามผลึกจะยิ่งแรงมากขึ้นสำหรับโลหะทรานซิชันแถวที่สองและที่สาม คอมเพล็กซ์ของ  $Pt(II)$  และ  $Au(III)$  จะเป็นรูปจัตุรัสแบนราบ ทั้งนี้รวมทั้งสนามลิแกนด์ที่อ่อน เช่น ไอออนเฮไลด์ด้วย



รูปที่ 8.17 การบิดเบี้ยวแบบเตตระโกนัล

## 8.11 การประยุกต์และประโยชน์บางประการของทฤษฎีสถานะผลึก

### 8.11.1 สีของคอมเพล็กซ์ทรานซิชัน

เมื่อแสงสีขาวผ่านคอมเพล็กซ์ คอมเพล็กซ์นั้นอาจจะดูดกลืนแสงสีขาวไว้ทั้งหมดในกรณีที่คอมเพล็กซ์มีสีดำ หรือคอมเพล็กซ์นั้นอาจจะสะท้อนหรือปล่อยให้แสงผ่านไปทั้งหมดในกรณีที่คอมเพล็กซ์มีสีขาว และกรณีสุดท้ายคอมเพล็กซ์อาจจะดูดกลืนแสงสีขาวบางส่วนและอาจสะท้อนหรือปล่อยให้ส่วนที่เหลือผ่านไป ในกรณีนี้คอมเพล็กซ์จะมีสี การดูดกลืนแสงเกิดในช่วงแสงที่เรามองเห็นได้จากสเปกตรัมคือประมาณ  $25,000$ - $14,000$   $\text{cm}^{-1}$  สีของแสงที่ดูดกลืนต่างไปจากสีของแสงที่ผ่านออกมา ความสัมพันธ์ระหว่างสีของแสงที่ถูกดูดกลืนและที่สะท้อนออกมาแสดงในตารางที่ 8.13

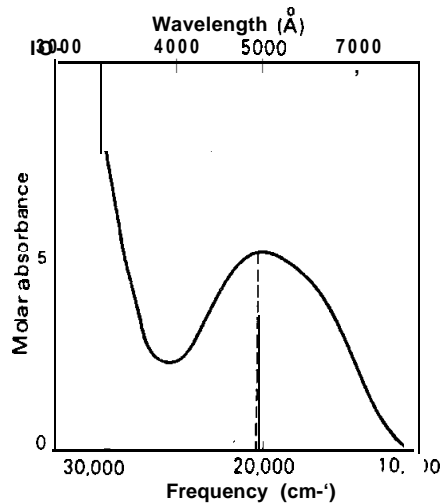


ตารางที่ 8.13 สีที่ถูกดูดกลืนและสีที่มองเห็น

สีที่มองเห็น	สีที่ถูกดูดกลืน	เลขคลื่นแสงที่ถูกดูดกลืน(ซม <sup>-1</sup> )
เหลือง-เขียว	แดง-ไวโอเล็ต	24,000 - 26,000
เหลือง	คราม	23,000 - 24,000
ส้ม	น้ำเงิน	2 - 1,000 - 23,000
แดง	น้ำเงิน-เขียว	20,000 - 2 - 1,000
ม่วง	เขียว	18,000 - 20,000
แดง-ไวโอเล็ต	เหลือง-เขียว	17,300 - 18,000
คราม	เหลือง	16,400 - 17,300
น้ำเงิน	ส้ม	15,300 - 16,400
น้ำเงิน-เขียว	แดง	12,800 - 15,300

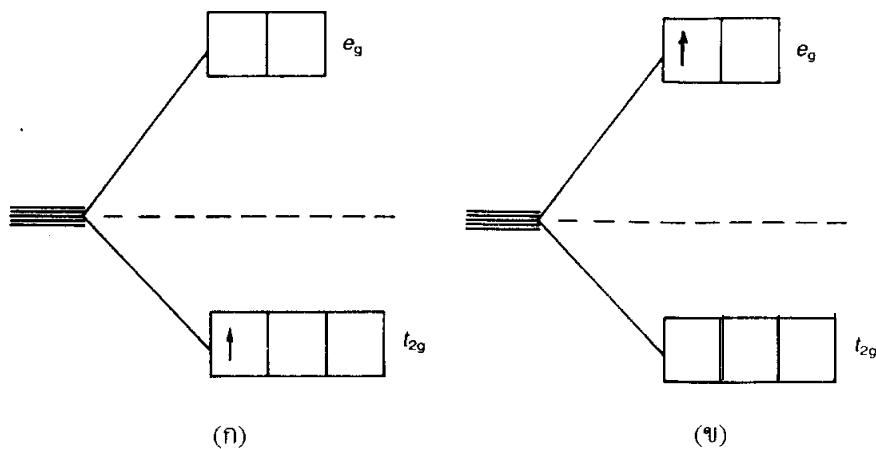
สีที่สะท้อนออกมาให้เรามองเห็นนั้นเรียกว่าสีองค์ประกอบ(complementary colour) ของแสงที่ถูกดูดกลืน และนั่นคือสีของคอมเพล็กซ์นั่นเอง ตัวอย่างเช่น  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  มีสีน้ำเงิน (blue) เพราะดูดกลืนแสงสีส้ม (orange) ไว้ ส่วน  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  มีสีไวโอเล็ต (violet) เพราะดูดกลืนแสงสีเหลือง-เขียว (yellow-green) ไว้ สำหรับ  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  จะดูดกลืนแสงสีเขียว (green) ไว้จึงมองเห็นเป็นสีม่วง (purple) อีออนคอมเพล็กซ์ซึ่งดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดคือ  $\bar{\nu} < 14,000 \text{ ซม}^{-1}$  หรือช่วงอัลตราไวโอเล็ต ( $\bar{\nu} > 25,000 \text{ ซม}^{-1}$ ) จะไม่มีสี ตัวอย่างเช่น  $\text{CuSO}_4$  ที่ปราศจากน้ำ จะดูดกลืนแสงช่วงอินฟราเรด ส่วน  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  จะดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต ทั้งสองอีออนจะไม่มีสี (colourless)

จากการศึกษาสเปกตรัมของการดูดกลืนในช่วงที่มองเห็นได้ สามารถที่จะทำนายสีของคอมเพล็กซ์ได้ ตัวอย่างเช่น  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  จะแสดงพีค(peak)ของการดูดกลืนสูงสุดที่  $20,300 \text{ ซม}^{-1}$  (รูปที่ 8.18)



รูปที่ 8.18 สเปกตร้าของการดูดกลืนในช่วงที่มองเห็นได้ และช่วงอัลตราไวโอเล็ตของ  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

ส่วนที่ชันในช่วง 27,000 - 30,000  $\text{cm}^{-1}$  ก็คือการถ่ายโอนประจุ (charge transfer) ในช่วงอัลตราไวโอเล็ต เนื่องจาก  $\text{Ti}^{3+}$  เป็น  $d^1$  มีอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวใน  $t_{2g}$ -ออร์บิทัล คอมเพล็กซ์จึงดูดกลืนแสงเพื่อที่จะผลักดันให้อิเล็กตรอนขึ้นไปยัง  $e_g$ -ออร์บิทัล ดังรูปที่ 8.19 ในกรณีนี้พลังงานของแสงที่ถูกดูดกลืนจะเท่ากับค่า  $\Delta_0$  เนื่องจาก 1 กิโลจูลต่อโมล = 83.7  $\text{cm}^{-1}$  ดังนั้นสำหรับค่า  $\Delta_0$  สำหรับ  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = 20,300/83.7 = 243$  กิโลจูลต่อโมล



รูปที่ 8.19 โครงแบบ  $d^1$  (ก) สถานะพื้น (ข) สถานะเร้า

วิธีนี้เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการหาค่า  $\Delta_0$  อย่างไรก็ตามค่า  $\Delta_0$  สามารถหาได้จากค่าการทดลองของพลังงานแลตติซและจากการคำนวณสมการบอร์น-ลองเด

เนื่องจากเรทราบค่า  $\Delta_0$  ของ  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  ซึ่งมีอิเล็กตรอน 1 ตัวอยู่ใน  $e_g$  หรือ  $0.4 \Delta_0$  ต่ำกว่าค่าเฉลี่ย ดังนั้น ค่า CFSE ในกรณีนี้ย่อมเท่ากับ  $0.4 \times 243 = 97$  กิโลจูลต่อโมล

### 8.11.2 จำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวและสมบัติทางแม่เหล็กของออกตะฮีดรัล

#### คอมเพล็กซ์

ทฤษฎีสนามผลึกช่วยในการหาจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในออกตะฮีดรัลสปิน-สูงและสปิน-ต่ำ ขณะเดียวกันจากสูตรเฉพาะสปิน (spin-only formula)

$\mu_s = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$  \* เราสามารถหาค่าโมเมนต์แม่เหล็ก,  $\mu_s$  ของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ทั้งสองชนิดได้ (n คือจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว)

ค่าของ  $\mu_s$  คำนวณได้จากสมการข้างบนดังกล่าวแล้ว ส่วนค่า  $\mu_J$  และ  $\mu_{s+L}$  ได้คำนวณไว้แล้วสำหรับออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปิน-สูงของไอออน  $2+$  และ  $3+$  บางตัว (ตารางที่ 8.14) โดยใช้สมการดังต่อไปนี้ :

$$\mu_J = g \sqrt{J(J+1)} \text{ B M}$$

เมื่อ g เป็นปัจจัยการแยกลองเด (Lande' splitting factor)

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \text{ B M}$$

---

\* BM : หน่วยของโมเมนต์แม่เหล็กเป็นบอร์ แมกเนตอน (Bohr manetons)

ตารางที่ 8.14 ค่าของ  $\mu_s$ ,  $\mu_{s+L}$ ,  $\mu_J$  และ  $\mu_{exp}$  (หน่วย BM) สำหรับโครงแบบ  $d^n$  ของอนุกรมทรานซิชันแถวแรกในออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปีน-สูง

โครงแบบ $d^n$	ไอออน	เทอมสถานะพื้นของไอออนอิสระ	$n_1$ และ $n_2$ ( $n_1 = n_2$ )	$\mu_s$	$\mu_{s+L}$	$\mu_J$	$\mu_{exp}$
$d^1$	Ti <sup>3+</sup>	<sup>2</sup> D <sub>3/2</sub>	1	1.73	3.00	1.55	1.73-1.85
$d^2$	V <sup>3+</sup> , Ti <sup>2+</sup>	<sup>3</sup> F <sub>2</sub>	2	2.83	4.47	1.63	2.75-2.85
$d^3$	V <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	3	3.87	5.20	0.70	3.80-3.90
	Cr <sup>3+</sup>	<sup>4</sup> F <sub>3/2</sub>	3	3.87	5.20	0.70	3.70-3.90
$d^4$	Cr <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	4	4.90	5.48	0.0	4.75-4.90
	Mn <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> D <sub>0</sub>	4	4.90	5.48	0.0	4.90-5.00
$d^5$	Mn <sup>2+</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	5	5.92	5.92	5.92	5.65-6.10
	Fe <sup>3+</sup>	<sup>6</sup> S <sub>5/2</sub>	5	5.92	5.92	5.92	5.70-6.00
$d^6$	Fe <sup>2+</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	4	4.90	5.48	6.71	5.10-5.70
	Co <sup>3+</sup>	<sup>5</sup> D <sub>4</sub>	4	4.90	5.48	6.71	~5.4
$d^7$	Co <sup>2+</sup>	<sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	3	3.87	5.20	6.63	4.30-5.20
$d^8$	Ni <sup>2+</sup>	<sup>2</sup> F <sub>4</sub>	2	2.83	4.47	5.59	2.80-4.00
$d^9$	Cu <sup>2+</sup>	<sup>2</sup> D <sub>5/2</sub>	1	1.73	3.00	3.55	1.70-2.20

หมายเหตุ :  $n_1$  และ  $n_2$  คือจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในไอออนโลหะอิสระและเมื่อเกิดคอมเพล็กซ์

ส่วนตารางที่ 8.15 แสดงค่า  $\mu_s$  ของออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปีน-ต่ำ เพื่อที่จะเปรียบเทียบในตารางทั้งสอง จะมีค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองไว้ด้วย(นั่นคือค่า  $\mu_{exp}$ )

(1) จากทฤษฎีสนามผลึก เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในไอออนโลหะตัวกลาง  $d^4$ - $d^7$  ในคอมเพล็กซ์สปีน-สูงและสปีน-ต่ำต่างกัน ดังนั้นค่า  $\mu_{exp}$  สำหรับไอออนทั้งสองชนิดนี้จึงต่างกันด้วย

(2) ไอออนส่วนใหญ่ในอนุกรม โดยเฉพาะครั้งแรกของตาราง ค่าของ  $\mu_s$  สำหรับคอมเพล็กซ์สปีน-สูงมักจะสอดคล้องกับค่าทางการทดลอง  $\mu_{exp}$

ตารางที่ 8.15 ค่าของ  $\mu_S$  และ  $\mu_{exp}$  (หน่วย BM) สำหรับโครงแบบ  $d^4-d^7$  ในออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ

โครงแบบ $d^n$	ไอออน	เทอมสถานะพื้นของไอออนอิสระ	$n_1$	$n_2$	$\mu_S$	$\mu_{exp}$
$d^4$	$Cr^{2+}$	$^5D_0$	4	2	4.90	3.20-3.30
	$Mn^{3+}$	$^5D_0$	4	2	4.90	3.18
$d^5$	$Mn^{2+}$	$^6S_{5/2}$	5	1	5.92	1.80-2.10
	$Fe^{3+}$	$^6S_{5/2}$	5	1	5.92	2.00-2.50
$d^6$	$Fe^{2+}$	$^5D_4$	4	0	4.90	~0.00
	$Co^{3+}$	$^5D_4$	4	0	4.90	~
$d^7$	$Co^{2+}$	$^3F_{9/2}$	3	1	3.87	1.80-2.00

(3) ในกรณีของคอมเพล็กซ์สปิน-สูง ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลองมักจะสูงกว่า  $\mu_S$  แต่มักจะน้อยกว่า  $\mu_{S+L}$  ทั้งนี้เนื่องจากโมเมนต์ออร์บิทัลบางส่วนมอดไป (รายละเอียดในเรื่องสมบัติทางแม่เหล็กของคอมเพล็กซ์)

(4) ไอออน  $d^5$  เช่น  $Mn^{2+}$  และ  $Fe^{3+}$  ซึ่งมีเทอมสถานะพื้น S (นั่นคือ  $L = 0$ ) ค่า  $\mu_S$ ,  $\mu_{S+L}$  และ  $\mu_J$  จะเท่ากันหมดสำหรับคอมเพล็กซ์สปิน-สูง

(5) ประโยชน์ของตารางซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยวและค่าโมเมนต์แม่เหล็ก ทำให้เราสามารถหา

ก. สถานะเวเลนซ์ของไอออนโลหะในคอมเพล็กซ์ออกตะฮีดรัลที่กำหนดให้

ข. ธรรมชาติของการเกิดพันธะในคอมเพล็กซ์ (นั่นคือคอมเพล็กซ์นั้นเป็นสปิน-สูงหรือสปิน-ต่ำ หรือมีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่าใด)

ตัวอย่างเช่น ออกตะฮีดรัลคอมเพล็กซ์ของโคบอลต์ตัวหนึ่งวัดค่าโมเมนต์แม่เหล็กได้ 4.5 BM (นั่นคือ  $Hg[Co(CNS)_4]$ ) สรุปได้ว่า (1) โคบอลต์นั้นต้องเป็น  $Co^{2+} \rightarrow d^7$  และ (2) เป็นคอมเพล็กซ์สปิน-สูง เป็นต้น

ในออกเตฮีดรัลคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ ค่าโมเมนต์แม่เหล็กจากการทดลอง  $\mu_{exp}$  จะน้อยกว่าค่า  $\mu_s$  ที่คำนวณจากออร์บิทัลของโลหะอิสระ ซึ่งข้อเท็จจริงนี้สามารถใช้งบ่งได้ว่าเป็นคอมเพล็กซ์สปิน-สูงหรือสปิน-ต่ำ ถ้าค่า  $\mu_{exp} < \mu_s$  จะเป็นคอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ นอกจากนั้นแล้วเป็นสปิน-สูง

### 8.11.3 ผลของการแยกสนามผลึก

เราได้เคยกล่าวมาแล้วว่าสนามผลึกของออกเตฮีดรัลคอมเพล็กซ์ทำให้ออร์บิทัลแยกออกเป็น  $t_{2g}$  และ  $e_g$  และการบรรจุอิเล็กตรอนซึ่งมีโครงแบบ  $d^0-d^{10}$  จะทำให้ค่าพลังงานเสถียร สนามผลึกต่างๆ กัน ทั้งในสนามอ่อนและสนามแรง จากสูตร :

$$CFSE_{oct} = [-0.4p + 0.6q] \Delta_o$$

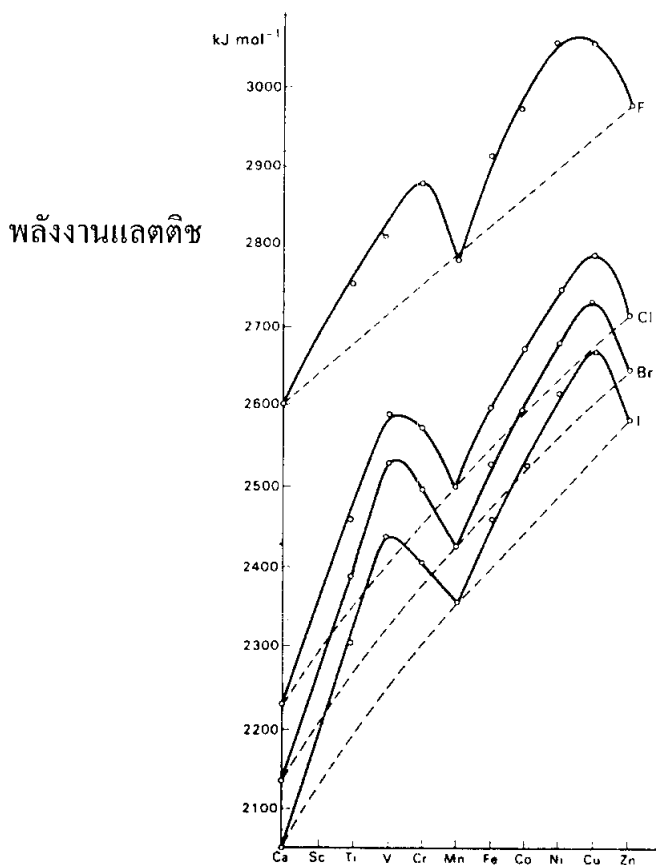
เมื่อ  $p$  และ  $q$  เป็นจำนวนอิเล็กตรอนใน  $t_{2g}$  และ  $e_g$ -ออร์บิทัล ตามลำดับ

เราจะพบว่า CFSE จะมีค่าเป็นศูนย์สำหรับออร์บิทัลที่มีโครงแบบ  $d^0$  และ  $d^{10}$  ทั้งในสนามแรงและสนามอ่อน และจะมีค่าเป็นศูนย์สำหรับโครงแบบ  $d^5$  ในสนามอ่อนด้วย ส่วน

ตารางที่ 8.16 พลังงานแลตติซจากการวัดและการคำนวณ

สารประกอบ	โครงสร้าง	พลังงานแลตติซ ที่วัดได้ (กิโลจูลต่อโมล)	พลังงานแลตติซ ที่คำนวณได้ (กิโลจูลต่อโมล)	ผลต่าง (กิโลจูลต่อโมล)
NaCl	โซเดียมคลอไรด์	-764	-764	0
AgCl	โซเดียมคลอไรด์	-916	-784	-132
AgBr	โซเดียมคลอไรด์	-908	-759	-149
MgF <sub>2</sub>	รูไทล์	-2908	-2915	+7
MnF <sub>2</sub>	รูไทล์	-2770	-2746	-24
FeF <sub>2</sub>	รูไทล์	-2912	-2752	-160
NiF <sub>2</sub>	รูไทล์	-3046	-2917	-129
CuF <sub>2</sub>	รูไทล์	-3042	-2885	-159

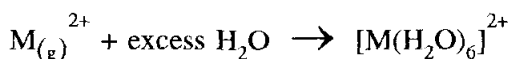
โครงแบบอื่นๆ จะเพิ่มเสถียรภาพทางเทอร์โมไดนามิก (thermodynamic stability) ของคอมเพล็กซ์ ด้วยเหตุนี้สารประกอบโลหะทรานซิชันหลายตัวจะมีค่า พลังงานแลตติซ (lattice energy) สูงกว่าที่ได้จากการคำนวณ ตรงกันข้ามสารประกอบในธาตุหมู่หลักจะมีค่าพลังงานแลตติซจากการวัดและการคำนวณใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เพราะไม่มีค่า CFSE (ตารางที่ 8.16) สำหรับ  $MnF_2$  จะเห็นว่าค่าทั้งสองใกล้เคียงกัน เนื่องจากมีโครงแบบ  $d^5$  ในสนามอ่อน ค่า CFSE จึงเป็นศูนย์



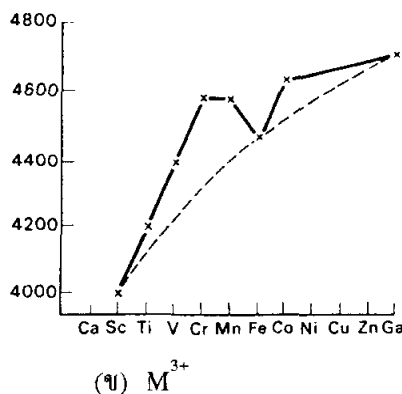
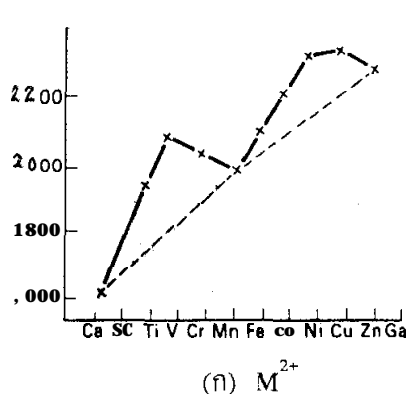
รูปที่ 8.20 ค่า CFSE ของไอออนของอนุกรมธาตุทรานซิชันแถวแรก

รูปที่ 8.20 แสดงการพล็อตของพลังงานแลตติซกับเฮไลด์ของธาตุทรานซิชันแถวแรกในเวเลนซ์สอง ในสถานะของแข็ง เลขโคออร์ดิเนชันของโลหะเหล่านี้เท่ากับ 6 ดังนั้นโครงสร้างจึงเหมือนกับออกตะฮีดรอลคอมเพล็กซ์ กราฟของแต่ละเฮไลด์แสดงจุดต่ำที่สุดที่  $Mn^{2+}$  ซึ่งมีโครงแบบ  $d^5$  ในสนามอ่อน จึงไม่มีค่า CFSE เช่นเดียวกับโครงแบบ  $d^0$  และ  $d^{10}$  เส้นประที่ผ่าน  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  แสดงถึงค่าพลังงานเสถียรเป็นศูนย์ จุดต่างๆ บนเส้นที่บ่งเหนือเส้นประนั้น แสดงถึง CFSE ของโลหะนั้นๆ

พลังงานไฮเดรชัน(hydration energies) ของไอออน  $M^{2+}$  ของธาตุทรานซิชันแถวแรกแสดงในรูปที่ 8.21 (ก)



ไอออน  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  และ  $Zn^{2+}$  มีโครงแบบ  $d^0$ ,  $d^5$  และ  $d^{10}$  จึงมีค่า CFSE เป็นศูนย์ ระยะทางของจุดต่างๆ เหนือเส้นประ ก็คือค่า CFSE ของไอออนต่างๆ ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่ได้ทางสเปกโทรสโคปี กราฟซึ่งคล้ายคลึงกันของ  $M^{3+}$  แสดงในรูปที่ 8.21(ข) ในกรณีนี้ สปีซีที่เป็น  $d^0$ ,  $d^5$  และ  $d^{10}$  คือ  $Sc^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  และ  $Ga^{3+}$



รูปที่ 8.21 เอนทาลปีของการไฮเดรชันสำหรับ  $M^{2+}$  และ  $M^{3+}$  เป็นกิโลจูลต่อโมล

โดยปกติรัศมีไอออนจาก  $Ca^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$  น่าจะลดลงเนื่องจากประจุนิวเคลียสเพิ่ม และ d-อิเล็กตรอนมีการกั้นไม่ดี จากการพล็อตรัศมีต่างๆ เหล่านี้ ในรูปที่ 8.22 จะพบว่าการลดลงของรัศมีไม่สม่ำเสมอ เช่นเดียวกับเส้นประจะเป็นเส้นที่มีโครงแบบ  $d^0$ ,  $d^5$  และ  $d^{10}$



เนื่องจาก d-ออร์บิทัลจะว่าง บรรจุก่อครั้งหนึ่งและบรรจุก่อเต็ม ทำให้การจัดเรียงแบบนี้เป็นสนามที่สมมาตรรอบนิวเคลียส ใน  $Sc^{2+}$  และ  $Ti^{2+}$  อิเล็กตรอนอยู่ใน  $t_{2g}$  ซึ่งไม่ตรงกับลิแกนด์ ลิแกนด์จึงถูกดึงเข้าใกล้นิวเคลียสมากกว่า ใน  $V^{2+}$  จะให้ผลที่มากกว่า ที่  $Cr^{2+}$  อิเล็กตรอนเริ่มเข้าไปอยู่ใน  $e_g$  1 ตัว และตรงกับลิแกนด์จึงกันไม่ให้ถูกดึงเข้าใกล้นิวเคลียส รัศมีจึงเพิ่มขึ้น และจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อบรรจุก่อตัวที่สองใน  $Mn^{2+}$   $e_g$ -ออร์บิทัลจะยังกันจันค่ารัศมีของ  $Mn^{2+}$  มีค่าใกล้เคียงกับที่ควรจะเป็น การต่อเนื่องของการเปลี่ยนขนาดจะซ้ำอีกในครึ่งหลังของอนุกรมดังแสดงในรูป



รูปที่ 8.22 รัศมีไอออนออกตะฮีดรัล ของ  $M^{2+}$  สำหรับธาตุทรานซิชันแถวแรก

### 8.12 ข้อจำกัดของทฤษฎีสถานะผลึก(Limitations of CFT)

(ก) ทฤษฎีสถานะผลึกพิจารณาเฉพาะ d-ออร์บิทัลของไอออนโลหะ โดยไม่คำนึงถึง s,  $P_x$ ,  $P_y$ ,  $P_z$  และ  $\pi$ -ออร์บิทัลของลิแกนด์ ดังนั้นการเกิดพันธะ- $\pi$  ในคอมเพล็กซ์จะอยู่นอกเหนือทฤษฎีนี้

(ข) ทฤษฎีสถานะผลึกไม่สามารถให้คำอธิบายเกี่ยวกับความแรงสัมพัทธ์ (relative strength) ของลิแกนด์ได้อย่างน่าพอใจ ตัวอย่างเช่น ทำไม  $H_2O$  จึงเป็นลิแกนด์ที่แรงกว่า  $OH^-$  ในอนุกรมสเปกโตรเคมี

(ค) ในทฤษฎีสถานามผลึก พันธะระหว่างโลหะและลิแกนด์ถือว่าเป็นออร์บิทัล  
บริสุทธิ ดังนั้นผลใดๆ ที่เกิดจากโคเวเลนต์ (covalency) โดยตรงจะไม่สามารถอธิบายได้  
ด้วยทฤษฎีนี้

## แบบฝึกหัดและคำถามท้ายบท

- 8.1 อีออน  $[\text{PaF}_8]^{3-}$  มีการจัดเรียงของลิแกนด์รอบอะตอม Pa เป็นรูปลูกบาศก์ จงหาแบบการแยก (splitting pattern) ของ d-ออร์บิทัล ของอีออนนี้ สมมติว่าเราสามารถเตรียมอนุกรมของโมเลกุลซึ่งมีโครงแบบ  $d^1-d^{10}$  ท่านคิดว่าโครงแบบใดจะให้ความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัดระหว่างคอมเพล็กซ์สนามอ่อนและสนามแรง
- 8.2 จงหาเทอมต่างๆ ที่เกิดจากโครงแบบ  $e_g^2$  โดยอาศัยตารางผลคูณโดยตรง
- 8.3 การแยกของ f-ออร์บิทัลโดยสนามผลึกปกติจะมีค่าน้อยมาก ถ้าสมมติว่า ค่าการแยกสนามผลึกมีค่ามาก จงสร้างแผนภาพการกระจายของอิเล็กตรอนในเซตต่างๆ ของ f-ออร์บิทัล ในทำนองเดียวกับของ d-ออร์บิทัล
- 8.4 จงเขียนแผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของแบบการแยก (splitting pattern) ของ d-ออร์บิทัลจากคอมเพล็กซ์รูปร่างออกตะฮีดรัลไปเป็นการบิดเบี้ยวแบบเตตระโกนัล และในที่สุดกลายเป็นคอมเพล็กซ์รูปจัตุรัสแบนราบ
- 8.5 จงเขียนแผนภาพระดับพลังงานและการบรรจุอิเล็กตรอนของออร์บิทัลในคอมเพล็กซ์ต่อไปนี้ :
- (ก)  $d^6$  ออกตะฮีดรัล สปิน-ต่ำ
  - (ข)  $d^9$  เตตระโกนัลแบบยี่ดออก
  - (ค)  $d^8$  จัตุรัสแบนราบ
  - (ง)  $d^6$  เตตระฮีดรัล
- จากนั้นจงคำนวณค่าที่แตกต่างกันของพลังงานเสถียรสนามผลึก (CFSE) ระหว่างคอมเพล็กซ์(ก) และ(ง) ในหน่วย  $\Delta_0$  สมมติว่าเป็นลิแกนด์สนามแรง (หมายเหตุ: เตตระฮีดรัลมีแต่คอมเพล็กซ์สปิน-สูง)
- 8.6 จงคำนวณพลังงานเสถียรสนามผลึก (CFSE) สำหรับอีออน  $d^8$  เช่น  $\text{Ni}^{2+}$  ในคอมเพล็กซ์รูปร่างออกตะฮีดรัลและเตตระฮีดรัล (ในหน่วยของ  $\Delta_0$ ) ท่านคิดว่าคอมเพล็กซ์แบบใดจะเสถียรมากที่สุด

- 8.7 จงคำนวณค่าโมเมนต์แม่เหล็กเฉพาะสปินสำหรับไอออน  $d^8$  ในสนามผลึกออกตะซีดรัลจัตุรัสแบนราบ และเตตระซีดรัล
- 8.8 ถ้าค่าการดูดกลืนมากที่สุดของ  $d-d$  พีกสำหรับ  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  เกิดที่  $20,300 \text{ cm}^{-1}$  จงทำนายว่า  $[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$  และ  $[\text{Ti}(\text{Cl})_6]^{3-}$  จะเกิดพีกที่ใด
- 8.9 ท่านคิดว่าค่า CFSE และค่าโมเมนต์แม่เหล็กสำหรับคอมเพล็กซ์ต่อไปนี้ควรเป็นอย่างไร (ก)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  (ข)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (ค)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ง)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (จ)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- 8.10 จากการทดลองปรากฏว่าพลังงานไฮเดรชันของ  $\text{Cr}^{2+}$  เท่ากับ  $110 \text{ kJ mol}^{-1}$  ถ้า  $\Delta_0$  ของ  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  มีค่าเท่ากับ  $13,900 \text{ cm}^{-1}$  จงคำนวณพลังงานไฮเดรชันเมื่อไม่มีค่าพลังงานเสถียรสนามผลึก
- 8.11 ถ้าค่าพลังงานจับคู่ (P) สำหรับ  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  มีค่าเท่ากับ  $23,000 \text{ cm}^{-1}$  และขนาดของ  $\Delta_0$  เท่ากับ  $13,900 \text{ cm}^{-1}$  จงคำนวณ CFSE สำหรับไอออนคอมเพล็กซ์นี้ทั้งสถานะสปินสูงและสปินต่ำ ท่านคิดว่าสถานะใดจะเสถียรกว่า
- 8.12 กำหนดเงื่อนไขเกี่ยวกับขนาดของ  $\Delta_0$  และพลังงานจับคู่ (P) สำหรับคอมเพล็กซ์ออกตะซีดรัลดังต่อไปนี้
- (1)  $\Delta_0 > P$  (2)  $\Delta_0 = P$  (3)  $\Delta_0 < P$
- จงทำนายสถานะสปินสำหรับไอออนต่างๆ ดังต่อไปนี้ (ก)  $d^8$  (ข)  $d^4$  (ค)  $d^6$
- 8.13 จงหาจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว (n) สำหรับคอมเพล็กซ์ต่อไปนี้ :
- (ก)  $[\text{VF}_6]^{3-}$  (ข)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (ค)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (ง)  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$
- 8.14 คอมเพล็กซ์ตัวใดของกลุ่มต่อไปนี้ที่มีค่า  $\Delta_0$  มากกว่า
- (ก)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  และ  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
- (ข)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  และ  $[\text{CoF}_6]^{3-}$
- (ค)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  และ  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
- (ง)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  และ  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$