

บทที่ 9

พันธะในโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อน

โดยทั่วไปโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนเป็นสารประกอบที่มีพันธะซึ่งเกิดจากวาเลนซ์ออร์บิทัลจำพวก d ออร์บิทัล ฉะนั้นในบทนี้เราจะกล่าวถึงการสร้างพันธะในโมเลกุลเชิงซ้อนที่เกิดจากออร์บิทัลของโลหะทรานสิชันกับลิแกนด์ (ลิแกนด์ หมายถึงกรุปหรืออะตอมที่เกาะติดอยู่กับออร์บิทัลของโลหะในโมเลกุลเชิงซ้อน) นอกจากทฤษฎีโมเลกุลาร์ออร์บิทัลและทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ที่เคยกล่าวถึงในบทก่อน ๆ แล้ว ยังมีอีก 2 ทฤษฎีที่จำเป็นต้องกล่าวถึงคือ ทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์ (LFT ซึ่งย่อมาจาก Ligand Field Theory) กับทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ (CFT ซึ่งย่อมาจาก Crystal Field Theory) นอกจากนี้เนื่องจากทฤษฎีวาเลนซ์เชลล์อิเล็กตรอนแพรี่ร์พัลชัน- (VSEPR) ซึ่งย่อมาจาก Valence Shell Electron Pair Repulsion) ใช้ทำนายรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลได้ จึงจำเป็นต้องกล่าวถึงในบทนี้ด้วยเช่นกัน

9.1 ทฤษฎี VSEPR

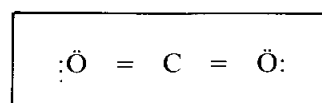
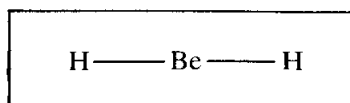
ทฤษฎี VSEPR เป็นทฤษฎีที่มีประโยชน์มาก ใช้สำหรับทำนายรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุล ความจริงแล้วรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลจะเป็นแบบใดนั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของพลังงาน 4 ประการด้วยกันคือ

- 1) แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน
- 2) แรงผลักระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส
- 3) แรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส
- 4) พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

ฉะนั้นการหาโครงสร้างหรือ รูปร่างเรขาคณิตที่แน่นอนของโมเลกุลจึงต้องคำนึงถึงองค์ประกอบทั้ง 4 ประการดังกล่าวแล้ว แต่ทฤษฎี VSEPR เป็นทฤษฎีที่ใช้ทำนายรูปร่างของโมเลกุลโดยคำนึงถึงเฉพาะแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนเท่านั้น ผู้ที่ตั้งทฤษฎีนี้ขึ้นครั้งแรกเป็นนักเคมีชาวอังกฤษชื่อ เนวิล วี ซิดกวิค และ เฮอเบิร์ต เอ็ม เพาเวลล์ ในปี ค.ศ. 1940 ต่อมาแนวความคิดของทฤษฎีได้รับการพัฒนาในปี ค.ศ. 1957 โดย โรนัลด์ เจ จิลเลสปี ซึ่งเป็นนักเคมีชาวแคนาดา และ เซอร์โรนัลด์ เอส ไนโฮลล์

ในการทำนายรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลด้วยทฤษฎี VSEPR นี้ตอนแรกสุดให้พิจารณาอิเล็กตรอนคู่รอบอะตอมศูนย์กลางแล้วแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair เขียนย่อว่า l.p.) กับอิเล็กตรอนคู่พันธะ (bond pair เขียนย่อว่า b.p.) แล้วนับจำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวรอบอะตอมศูนย์กลางกับจำนวนอะตอมข้างเคียง ผลรวมระหว่างจำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับจำนวนอะตอมข้างเคียงเราเรียกว่า **จำนวนสเตริก** (Steric number, เรียกย่อว่า SN) ดังนั้นหากอะตอมศูนย์กลางไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเลย ค่า SN จะขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมข้างเคียงเพียงอย่างเดียว การรู้ค่า SN ทำให้เรารู้ว่าออร์บิทัลผสมของอะตอมศูนย์กลางควรเป็นชนิดใด และจากชนิดของออร์บิทัลผสมดังกล่าวทำให้เราทำนายโครงสร้างอย่างคร่าว ๆ * ของโมเลกุลได้เช่น โมเลกุล CH_4 , :NH_3 และ $\text{H}_2\text{O:}$ ต่างก็มีค่า $\text{SN} = 4$ จะมีโครงสร้างอย่างคร่าวเป็นแบบเตตราฮีดรอล หรือ โมเลกุล BF_3 และ :SO_2 ซึ่งมี $\text{SN} = 3$ จะมีโครงสร้างอย่างคร่าวเป็นแบบสามเหลี่ยมบนระนาบ เป็นต้น การหาโครงสร้างที่ถูกต้องโดยพิจารณาจากโครงสร้างอย่างคร่าวให้ถือหลักพิจารณาดังต่อไปนี้

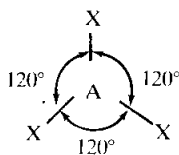
1. อิเล็กตรอนคู่รอบอะตอมศูนย์กลางต้องอยู่ห่างกันมากที่สุด เพื่อให้แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่เกิดได้น้อยที่สุด
 2. แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่รอบอะตอมศูนย์กลางเกิดได้ดีมากน้อยเรียงตามลำดับดังนี้ (l.p. ~ l.p.) > (l.p. ~ b.p.) > (b.p. ~ b.p.)
 3. กรณีที่มีหลายโครงสร้างซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่ทำมุมกัน 90° รวมอยู่ด้วยโครงสร้างที่ถูกต้องจะมีแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในแนว 90° จำนวนน้อยที่สุด
- ข้อที่น่าสังเกตประการหนึ่ง คือ การทำนายรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลดังกล่าว เราไม่ต้องคำนึงถึงจำนวนพันธะระหว่างอะตอม ไม่ว่าจะเป็นพันธะเดี่ยว พันธะคู่ หรือ พันธะสามก็ให้ผลการทำนายเหมือนกันหากโมเลกุลเหล่านั้นมีค่า SN และจำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเท่ากัน เช่น เมริลเลียมไดไฮโดรด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งต่างก็มี $\text{SN} = 2$ เหมือนกัน จะมีโครงสร้างแบบเชิงเส้นเหมือนกัน กล่าวคือ



เพื่อให้เข้าใจหลักของทฤษฎี VSEPR ดียิ่งขึ้น ลองพิจารณาโมเลกุล AX_3 โดย A เป็นอะตอมศูนย์กลางที่ไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว และ X เป็นอะตอมข้างเคียง จะเห็นว่าโมเลกุล

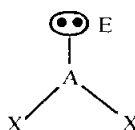
* โครงสร้างอย่างคร่าวของโมเลกุลเป็นโครงสร้างที่เราจะใช้ในการพิจารณาเพื่อหาโครงสร้างที่ถูกต้องต่อไป

AX_3 มีค่า $SN = 3$ จึงมีโครงสร้างแบบสามเหลี่ยมบนระนาบที่มีมุมพันธะ $X-A-X$ เท่ากับ 120° ดังรูป 9.1



รูป 9.1 โครงสร้างสามเหลี่ยมบนระนาบของโมเลกุล AX_3

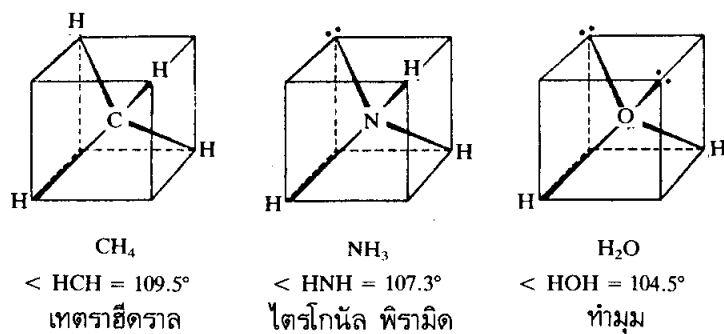
ถ้าแทนที่ X 1 อะตอมด้วย E โดย E คือ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว โมเลกุล AX_3 จะกลายเป็น AX_2E ที่มีโครงสร้างแบบทำมุมดังรูป 9.2



รูป 9.2 โครงสร้างแบบทำมุมของโมเลกุล AX_2E

อย่างไรก็ตามการระบุว่าโครงสร้างของโมเลกุล AX_2E นี้เป็นแบบทำมุมเป็นผลที่ได้จากการทดลอง โดยอาศัยจากทฤษฎี VSEPR เราไม่สามารถระบุเช่นนั้นได้ เราบอกได้แต่เพียงว่ามุมพันธะ $X-A-X$ ในโมเลกุล AX_2E น้อยกว่า 120° เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวในโมเลกุล AX_2E ทำให้เกิดแรงผลัก (l.p. ~ b.p.) 2 คู่ซึ่งผลักได้แรงกว่า (b.p. ~ b.p.) ที่มีอยู่เพียงคู่เดียว มุมพันธะ $X-A-X$ จึงแคบลงเหลือน้อยกว่า 120°

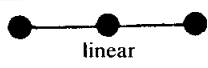


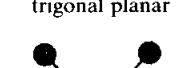

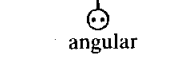

ถ้าพิจารณาโมเลกุล CH_4 , NH_3 และ H_2O อีกครั้ง ตามที่กล่าวแล้วว่าโมเลกุลทั้งสามมีโครงสร้างอย่างคร่าวเป็นแบบเตตราฮีดรอลเหมือนกันนั้น เฉพาะ CH_4 เท่านั้นที่มีโครงสร้างแท้จริงเป็นแบบเตตราฮีดรอล (มุมเตตราฮีดรอลเท่ากับ 109.5°) ส่วนโมเลกุล NH_3 จะมีมุมพันธะน้อยกว่ามุมเตตราฮีดรอล เนื่องจากไนโตรเจนอะตอมมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่ทำให้เกิดแรงผลัก (l.p. ~ b.p.) จากการทดลองพบว่ามุมพันธะ $H-N-H$ เท่ากับ 107.3° ซึ่งทำให้โครงสร้างของโมเลกุล NH_3 เป็นแบบไตรโกนัล พีรามิด สำหรับโมเลกุล H_2O มุมพันธะยิ่งน้อยลงไปอีกเพราะออกซิเจนอะตอมมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวถึง 2 คู่ ซึ่งนอกจากทำให้เกิดแรงผลัก (l.p. ~ b.p.) เช่นเดียวกับโมเลกุล NH_3 แล้วมันยังมีแรงผลัก (l.p. ~ l.p.) เพิ่มเข้ามาอีก จากการทดลองพบว่าโมเลกุล H_2O มีโครงสร้างแบบทำมุมที่มีมุมพันธะ $H-O-H$ เท่ากับ 104.5°



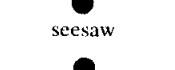





รูป 9.3 รูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุล CH_4 , NH_3 และ H_2O

ถ้าพิจารณาโมเลกุล NF_3 มุมพันธะ $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ ควรน้อยกว่ามุมพันธะ $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ ในโมเลกุล NH_3 เพราะว่าฟลูออรีนมีสภาพไฟฟ้าลบสูงกว่าไฮโดรเจน มันจึงดึงอิเล็กตรอนจากไนโตรเจนเข้ามายังตัวมันเองได้มาก ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ไนโตรเจนเบาบางลง พันธะ $\text{N}-\text{F}$ จึงหลบอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวได้มากขึ้น มุมพันธะจึงน้อยลง จากการทดลองพบว่ามุมพันธะ $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ เท่ากับ 103°

โมเลกุลอื่น ๆ ที่อะตอมศูนย์กลางมีอะตอมข้างเคียงเหมือนกัน เราสามารถทำนายรูปร่างของมันได้ในทำนองเดียวกัน ดังที่แสดงในรูป 9.4 (หน้าถัดไป)

σN	Number of lone pairs	Molecular shape	Example
2	0	 linear	BeH ₂ , CO ₂
3	0	 trigonal planar	SO ₃ , BF ₃
3	1	 angular	SO ₂ , O ₃
4	0	 tetrahedral	CH ₄ , CF ₄ , SO ₄ ²⁻
4	1	 trigonal pyramidal	NH ₃ , PF ₃ , AsCl ₃
4	2	 angular	H ₂ O, H ₂ S, SF ₂
5	0	 trigonal bipyramidal	PF ₅ , PCl ₅ , AsF ₅

SN	Number of lone pairs	Molecular shape	Example
5	1	 seesaw	SF ₄
5	2	 T-shaped	ClF ₃
5	3	 linear	XeF ₂ , I ₃ ⁻ , IF ₂ ⁻
6	0	 octahedral	SF ₆ , PF ₆ ⁻ , SiF ₆ ²⁻
6	1	 square pyramidal	IF ₅ , BrF ₅
6	2	 square planar	XeF ₄ , IF ₄ ⁻

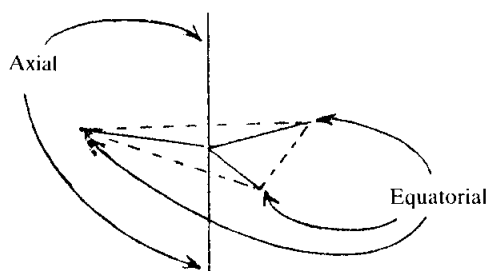
รูป 9.4 แสดงผลการทำนายรูปร่างเรขาคณิตของบางโมเลกุลที่มีค่า SN = 2 จนถึง SN = 6

สำหรับโมเลกุลที่อะตอมศูนย์กลางมีอะตอมข้างเคียงไม่เหมือนกัน โครงสร้างของมันจะต่างจากที่ทำนายไว้ในรูป 9.4 ไปบ้าง เช่น โมเลกุล CH_3Cl มีมุมพันธะ $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 110.5° และ มุมพันธะ $\text{Cl}-\text{C}-\text{H}$ 108.5° ในขณะที่มุมพันธะสำหรับโครงสร้างเตตราฮีดรอลที่สมบูรณ์มีค่าเท่ากันหมดทุกมุมคือ 109.5° หรือ โมเลกุล C_2H_4 และ H_2CO ที่มี $\text{SN} = 3$ ควรมีมุมพันธะเท่ากับ 120° แต่โครงสร้างที่แท้จริงกลับเป็นดังนี้



รูป 9.5 รูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุล C_2H_4 และ H_2CO

จากการพิจารณารูป 9.4 เห็นได้ว่าโมเลกุลที่มี $\text{SN} = 5$ และ อะตอมศูนย์กลางไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว การจัดตัวของอิเล็กตรอนคู่พันธะในโมเลกุลจะเป็นแบบไตรโกนัลไบพริมาติดโดยอยู่ในตำแหน่งอิกวาทอเรียล 3 คู่ และ ตำแหน่งแอกเซียล 2 คู่ ดังรูป 9.6

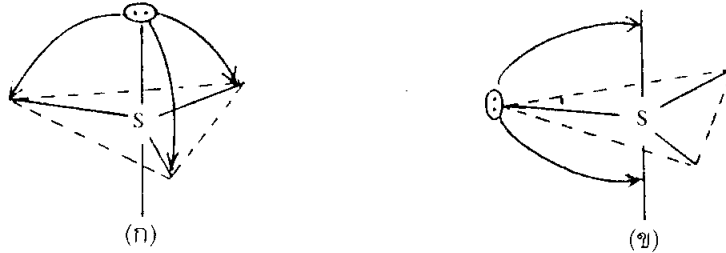


รูป 9.6 โครงสร้างไตรโกนัลไบพริมาติดของโมเลกุลที่มี $\text{SN} = 5$

โมเลกุล PF_5 เป็นตัวอย่างหนึ่งที่มีรูปร่างโมเลกุลเป็นแบบไตรโกนัลไบพริมาติดดังกล่าว อย่างไรก็ตามความยาวพันธะแอกเซียลกับความยาวพันธะอิกวาทอเรียลไม่จำเป็นต้องยาวเท่ากัน ทั้งนี้เพราะว่าอิเล็กตรอนคู่ในพันธะแอกเซียลแต่ละพันธะจะเกิดแรงผลักในแนว 90° กับอิเล็กตรอนคู่ในพันธะอิกวาทอเรียลได้ถึง 3 คู่ ในขณะที่อิเล็กตรอนคู่ในพันธะอิกวาทอเรียลแต่ละพันธะเกิดแรงผลักในแนว 90° กับอิเล็กตรอนคู่ในพันธะแอกเซียลได้เพียง 2 คู่ จึงทำให้พันธะแอกเซียลยาวกว่าพันธะอิกวาทอเรียล* จากการทดลองพบว่า พันธะ $\text{P}-\text{F}$ ในแนวแอกเซียลยาว 1.557 \AA ส่วนพันธะ $\text{P}-\text{F}$ ในแนวอิกวาทอเรียลยาว 1.534 \AA

* แรงผลักในแนว 90° มีความแรงมากกว่าแรงผลักในแนว 120° หรือ 180° มาก เนื่องจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่จะลดลงอย่างรวดเร็วถ้าระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนคู่เพิ่มขึ้น ในที่นี้เราจึงพิจารณาขนาดความยาวพันธะโดยอาศัยแรงผลักในแนว 90° เป็นหลัก

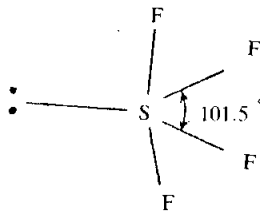
ต่อไปถ้าพิจารณาโมเลกุล SF_4 ซึ่งมีอิเล็กตรอนคู่พันธะ 4 คู่กับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่รอบอะตอมกำมะถัน โครงสร้างอย่างคร่าวๆจะเป็นแบบไตรโกนัลไบพีรามิด ดังนั้นปัญหาที่ต้องพิจารณาในตอนนั้นก็คือ อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 1 คู่ของอะตอมกำมะถันนี้จะอยู่ที่ตำแหน่งแอกเซียลหรือตำแหน่งอีควาโทเรียล ตามทฤษฎี VSEPR เราจะพิจารณาแรงผลักในแนว 90° ระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับอิเล็กตรอนคู่พันธะที่เกิดขึ้นในโครงสร้างทั้งสองแบบได้ดังรูป 9.7



รูป 9.7 แรงผลักในแนว 90° ระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับอิเล็กตรอนคู่พันธะ

- ก) เมื่ออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ที่ตำแหน่งแอกเซียล
- ข) เมื่ออิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ที่ตำแหน่งอีควาโทเรียล

จะเห็นว่าถ้าอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ที่ตำแหน่งแอกเซียลทำให้เกิดแรงผลักในแนว 90° 3 คู่ แต่ถ้าอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ที่ตำแหน่งอีควาโทเรียลทำให้เกิดแรงผลักในแนว 90° 2 คู่ ดังนั้นจากการทำนายด้วยทฤษฎี VSEPR อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมกำมะถันต้องอยู่ที่ตำแหน่งอีควาโทเรียล ซึ่งทำให้รูปร่างโมเลกุลเปลี่ยนไปเป็นแบบกระดานโยกหรือแบบผีเสื้อ ดังรูป 9.8

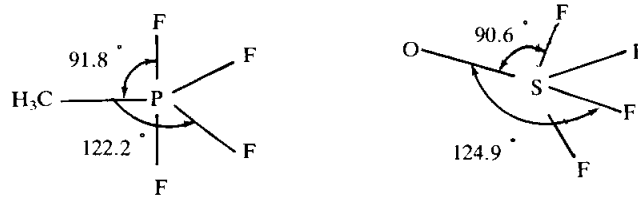


รูป 9.8 โครงสร้าง “กระดานโยก” หรือ “ผีเสื้อ” ของโมเลกุล SF_4

โมเลกุลที่อะตอมศูนย์กลางมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว 2 คู่ เช่น ClF_3 หรือ 3 คู่ เช่น I_3^- อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวทั้ง 2 หรือ 3 คู่ นั้นจะอยู่ที่ตำแหน่งอีควาโทเรียล ซึ่งอธิบายได้ในทำนองเดียวกับโมเลกุล SF_4

กรณีที่มีโมเลกุลมี $SN = 5$ และ อะตอมที่อยู่รอบอะตอมศูนย์กลางไม่เหมือนกันเช่น CH_3PF_4 , SOF_4 เป็นต้น กรู๊ปหรืออะตอมที่มีสภาพไฟฟ้าลบน้อยกว่าจะอยู่ที่ตำแหน่งอีควาโทเรียลซึ่งทำให้มุมพันธะผิดไปจาก 90° และ 120° แบบเดียวกับกรณีที่มีอิเล็กตรอน

คู่โดดเดี่ยวอยู่ตรงตำแหน่งอีควาทอเรียล พบว่าโครงสร้างของโมเลกุล CH_3PF_4 และ SOF_4 เป็นดังนี้

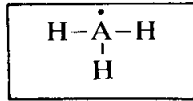


รูป 9.9 แสดงโครงสร้างของโมเลกุล CH_3PF_4 กับ SOF_4

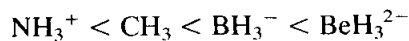
ข้อจำกัดของทฤษฎี VSEPR

แม้ว่าเราสามารถใช้ทฤษฎี VSEPR ทำนายรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลได้จำนวนมากมายก็ตาม ทฤษฎีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดด้วยเหมือนกัน ข้อจำกัดของทฤษฎี VSEPR มีดังต่อไปนี้

- 1). ใช้ทำนายเฉพาะรูปร่างของโมเลกุลที่มีแต่อิเล็กตรอนคู่เท่านั้น โมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวรวมอยู่ด้วย เราจะใช้ทฤษฎีนี้ทำนายรูปร่างของมันไม่ได้ เช่นโมเลกุล BeH_3^{2-} , BH_3^- , CH_3 และ NH_3^+ ซึ่งมีโครงสร้างลิวอิสเหมือนกันคือ



จะเห็นว่าโมเลกุลทั้ง 4 มีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัว เราจึงไม่สามารถใช้ทฤษฎี VSEPR ทำนายโครงสร้างของมันได้ อย่างไรก็ตาม ผลจากการทดลองพบว่าโมเลกุล NH_3^+ กับ CH_3 มีโครงสร้างแบบสามเหลี่ยมบนระนาบ ส่วนโมเลกุล BeH_3^{2-} กับ BH_3^- นั้นยังไม่ปรากฏหลักฐานจากการทดลองว่ามีอยู่จริงหรือไม่ แต่จากการคำนวณทางกลศาสตร์ควอนตัมทำนายว่า ความโน้มถ่วงของโมเลกุลทั้ง 4 ที่จะเปลี่ยนจากโครงสร้างสามเหลี่ยมบนระนาบไปเป็นไตรโกนัลพีรามิดมีลำดับดังนี้



- 2). ใช้ทำนายรูปร่างของโมเลกุลบางตัวที่เกิดจากอะตอมตั้งแต่แถวที่ 3 เป็นต้นไปของกลุ่ม V และ VI ในตารางธาตุไม่ได้ (อะตอมดังกล่าวได้แก่ P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po) ตัวอย่างสารประกอบไฮไดรด์ของอะตอมกลุ่ม V และ VI ที่มีมุมพันธะดังต่อไปนี้

ตาราง 9.1 ค่ามุมพันธะในสารประกอบไฮไดรด์ของอะตอมกลุ่ม V และ VI

NH_3	107.3°	H_2O	104.5°
PH_3	93.3°	H_2S	92.2°
AsH_3	91.8°	H_2Se	91.0°

ตามทฤษฎี VSEPR สารประกอบไฮไดรด์ในตาราง 9.1 ทุกตัวควรมีโครงสร้างใกล้เคียงกับโครงสร้างเตตราฮีดรอล ($SN = 4$) แต่จะเห็นว่า เฉพาะสารประกอบไฮไดรด์ของอะตอมแถวที่ 2 ของกรุป V และ VI คือ NH_3 กับ H_2O เท่านั้นที่มีมุมพันธะใกล้เคียงกับมุมเตตราฮีดรอล นอกนั้นใกล้เคียงกับมุม 90° ทั้งนี้เพราะว่าอะตอมศูนย์กลางของสารประกอบดังกล่าวมีขนาดใหญ่ ทำให้แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่พันธะกับอิเล็กตรอนคู่พันธะ (b.p.~b.p.) เกิดได้น้อยลง มุมพันธะจึงถูกบีบให้แคบกว่ามุมเตตราฮีดรอลได้มากยิ่งขึ้น

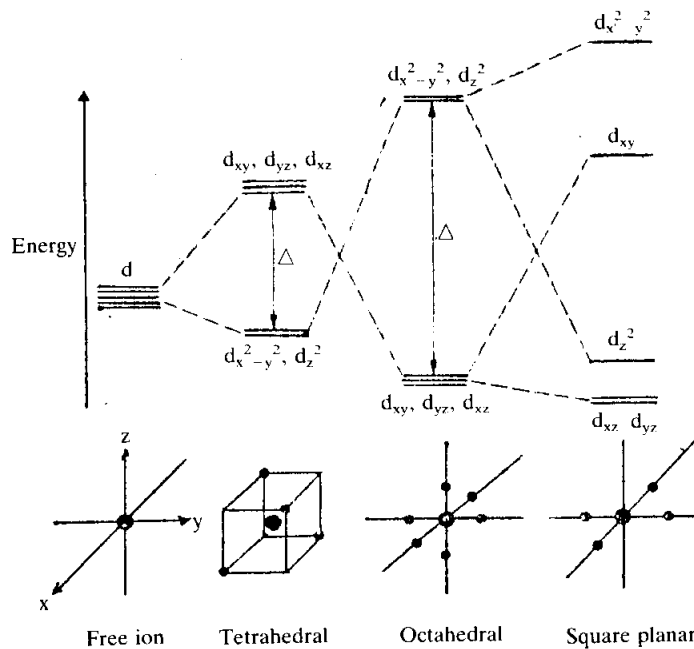
- 3). ใช้ทำนายรูปร่างของแฮไลด์โมเลกุลบางตัวไม่ได้ แม้ว่าโมเลกุล MX_2 ส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบเชิงเส้น ($X-M-X$) ตรงกับที่ทำนายด้วยทฤษฎี VSEPR ก็ตาม แต่พบว่าโมเลกุล CaF_2 , SrF_2 , $SrCl_2$, BaF_2 , $BaCl_2$, $BaBr_2$ และ BaI_2 มีโครงสร้างแบบทำมุม ($X-M-X$) หรือโมเลกุลอ็อกตอน $TeCl_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$ และ $SbBr_6^{3-}$ ซึ่งควรมีโครงสร้างที่ผิดไปจากออกตาฮีดรอลปกติเนื่องจากมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ในโมเลกุล แต่กลับพบว่ามันมีโครงสร้างออกตาฮีดรอลปกติเหมือนกับพวกที่ไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวตัวอื่น ที่เป็นดังนี้เข้าใจว่าเนื่องจากโบรมีนและคลอรีนเป็นอะตอมที่มีขนาดใหญ่พอสมควร ทำให้มีความเกะกะของโครงสร้างเกิดขึ้น แรงผลักระหว่างอะตอมกับอะตอมจึงอาจเป็นปัจจัยสำคัญในการพิจารณาโครงสร้างของโมเลกุลแทนที่จะเป็นแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวกับอิเล็กตรอนคู่พันธะตามทฤษฎี VSEPR

จากข้อจำกัดทั้ง 3 ประการดังกล่าว ทำให้เราพบว่าการทำนายรูปร่างของโมเลกุลบางโมเลกุลด้วยทฤษฎี VSEPR อาจได้รูปร่างที่ผิดไปจากผลการทดลอง กรณีเช่นนี้เราจำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยอย่างอื่นประกอบในการทำนายด้วย เช่น แรงผลักระหว่างอะตอมกับอะตอม พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน เป็นต้น

9.2 ทฤษฎีคริสตัลฟิลด์

ทฤษฎีคริสตัลฟิลด์เป็นทฤษฎีที่ว่าด้วยแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนในวาเลนซ์ d ออร์บิทัล (โดยเฉพาะอย่างยิ่ง d ออร์บิทัลในอ็อกตอนของโลหะทรานสิชัน) กับลิแกนด์ซึ่งเราถือว่าลิแกนด์ทุกตัวทำหน้าที่เป็น **point charge** สำหรับอะตอมหรืออ็อกตอนอิสระ วาเลนซ์ d ออร์บิทัลทั้งห้าจะมีพลังงานอยู่ในระดับเดียวกันแต่หากมีลิแกนด์มาเกาะจะทำให้เกิดแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนในวาเลนซ์ d ออร์บิทัลกับอิเล็กตรอนของลิแกนด์ซึ่งเป็นแรงระหว่างประจุหรือแรงคูลอมบ์ แรงผลัสดังกล่าวทำให้ระดับพลังงานของ d ออร์บิทัลทั้งห้าแยกออกจากกันเป็น 2 ระดับที่มีพลังงานต่างกัน ออร์บิทัลที่อยู่ในแนวเดียวกับลิแกนด์จะเกิดแรงผลักได้อย่างเต็มที่ ทำให้มีระดับพลังงานสูงขึ้น ส่วนออร์บิทัลที่อยู่คนละแนวกับลิแกนด์เกิดแรงผลักได้น้อยกว่า

จึงมีระดับพลังงานต่ำกว่า เช่น ระบบออกตาฮีดรอล (รูป 9.10) ลิแกนด์ที่เหมือนกันทั้งหกตัว ซึ่งล้อมรอบไอออนของโลหะทรานสิชันจะอยู่ตามแนวแกน x, y และ z จึงเกิดแรงผลักรวมที่เพิ่มที่กับออร์บิทัลใน d_z^2 และ $d_{x^2-y^2}$ ซึ่งอยู่ตามแนวแกน x,y และ z เช่นเดียวกัน ทำให้ d_z^2 และ $d_{x^2-y^2}$ มีระดับพลังงานสูงขึ้นเราเรียกว่า ระดับ e^* ส่วน d_{xy}, d_{yz} และ d_{zx} ซึ่งอยู่ระหว่างแกนมีระดับพลังงานต่ำลงเราเรียกว่าระดับ t_2^{**} ช่วงกว้างระหว่างระดับพลังงานของวาเลนซ์ d ออร์บิทัลที่แยกออกจากกันนี้ เรียกว่า คริสตัลฟิลด์สปลิตทิง (เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ Δ หรือ $10 Dq$) ซึ่งเป็นค่าที่ใช้บอกขนาดของแรงผลักระหว่างประจุ การแยกออกจากกันของวาเลนซ์ d ออร์บิทัลสำหรับระบบอื่นที่ไม่ใช่ระบบออกตาฮีดรอล เราอาจพิจารณาได้ในทำนองเดียวกัน ผลที่ได้เรารวบรวมไว้แล้วตามรูป 9.10 แผนภาพที่แสดงการแยกของวาเลนซ์ d ออร์บิทัลเราเรียกว่า แผนภาพคริสตัลฟิลด์ (CFT Diagram)

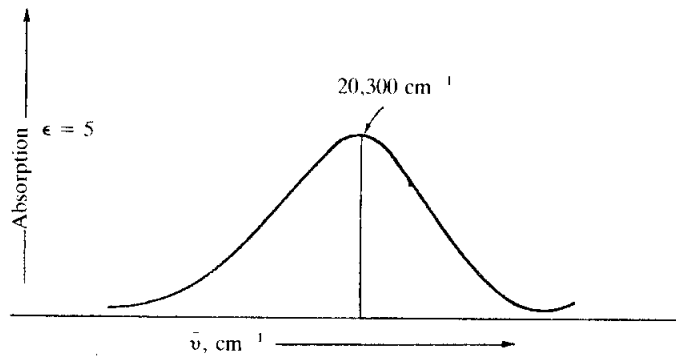


รูป 9.10 แสดงการแยกของวาเลนซ์ d ออร์บิทัลสำหรับระบบต่าง ๆ

ค่า Δ นี้เราสามารถวัดได้โดยตรงด้วยการอาศัยเทคนิคทางสเปกโทรสโกปี เช่น สเปกตรัมของการดูดกลืน (absorption spectrum) ของ $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ในช่วงวิสิเบิล แสดงการดูดกลืนมากที่สุด (maximum absorption) ที่ตำแหน่ง $4,930 \text{ \AA}$ ($\bar{\nu}_{max} = 20,300 \text{ cm}^{-1}$) ดังรูป 9.11

* ระดับ e หมายถึง ระดับที่ d ออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน 2 ออร์บิทัล

** ระดับ t_2 หมายถึง ระดับที่ d ออร์บิทัลมีพลังงานเท่ากัน 3 ออร์บิทัล



รูป 9.11 สเปกตรัมของการดูดกลืนของ $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ในช่วงวิสิเบิล

โดยทั่วไปเราวัดค่า Δ ในหน่วย cm^{-1} ค่า $20,300 \text{ cm}^{-1}$ ในสเปกตรัมของการดูดกลืนดังกล่าว ก็คือ ค่า Δ ของ $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ นั่นเอง

ถ้าพิจารณาสเปกตรัมของการดูดกลืนของสารประกอบเชิงซ้อนอื่น ๆ จะพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละตัวมีค่า Δ ไม่เท่ากัน ตัวอย่างค่า Δ ของสารประกอบเชิงซ้อนบางตัว แสดงไว้ในตาราง 9.2 ดังนี้

ตาราง 9.2 ตัวอย่างค่า Δ ของสารประกอบเชิงซ้อนบางตัว

Octahedral Complexes	Δ_0 (cm^{-1})	Octahedral Complexes	Δ_0 (cm^{-1})
TiF_6^{3-}	17,000	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	22,900
$\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	20,300	$\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$	34,500
$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	17,850	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	9,300
$\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	12,400	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	8,500
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	17,400	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	10,800
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	21,600	RhBr_6^{3-}	21,600
$\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	26,600	RhCl_6^{3-}	22,800
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	32,200	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	34,100
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	35,000	$\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$	44,000
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	33,800	IrCl_6^{3-}	27,600
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	18,200	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	40,000

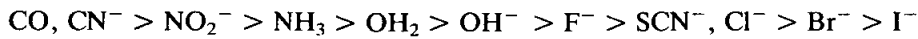
Tetrahedral Complexes	Δ_t (cm^{-1})
VCl_4	9,010
CoCl_4^{2-}	3,300
CoBr_4^{2-}	2,900
CoI_4^{2-}	2,700
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	4,700

การที่ Δ มีค่าต่าง ๆ เนื่องจากมันขึ้นกับองค์ประกอบดังต่อไปนี้

1. ธรรมชาติของลิแกนด์
2. รูปร่างเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อน
3. ประจุของอ็อกซิดอนของโลหะ
4. เลขควานตัมหลัก (n) ของวาเลนซ์ d ออร์บิทัล

ธรรมชาติของลิแกนด์

การลดลงของค่า Δ ตามชนิดของลิแกนด์เป็นไปตาม spectrochemical series* ดังนี้



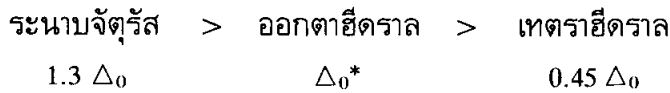
$$\text{เช่น } \Delta \text{ ของ } \text{Co}(\text{CN})_6^{3-} = 34,500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \text{ ของ } \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} = 22,900 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \text{ ของ } \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} = 18,200 \text{ cm}^{-1}$$

รูปร่างเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อน

ถ้าให้ทุกอย่างในโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อนเหมือนกันหมด ยกเว้นรูปร่างเรขาคณิตของมัน การลดลงของ ค่า Δ ตามรูปร่างเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนเป็นดังนี้



ประจุของอ็อกซิดอนของโลหะ

เราอาจแบ่งชนิดของลิแกนด์ตามความสามารถในการสร้างพันธะพายกับอ็อกซิดอนของโลหะได้เป็น 4 พวกดังนี้

1. พวกตัวรับพาย (π -acceptor) คือ ลิแกนด์ที่สามารถรับอิเล็กตรอนจาก d ออร์บิทัลของโลหะเข้ามายัง π^* ออร์บิทัลของมันได้ดี [เกิด (M \rightarrow L) π^* bonding ได้ดี] ได้แก่ CO, CN^- , NO_2^- เป็นต้น
2. พวกที่ไม่สร้างพันธะพายกับอ็อกซิดอนของโลหะ (non- π bonding) ได้แก่ NH_3 , OH_2 เป็นต้น
3. พวกตัวให้พายอย่างอ่อน (weak π -donor) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนจาก π ออร์บิทัลของมันแก่ d ออร์บิทัลของโลหะได้แต่ไม่ค่อยดีนัก [เกิด (L \rightarrow M) π donation ไม่ค่อยดี] ได้แก่ OH^- , F^- เป็นต้น

* SPECTROCHEMICAL SERIES หมายถึง อันดับที่แสดงความสามารถของลิแกนด์ในการทำให้วาเลนซ์ d ออร์บิทัลของอ็อกซิดอนของโลหะแยกออกจากกัน

* Δ_0 หมายถึง คริสตัลฟิลด์สปลิทติงสำหรับระบบออกตาฮีดรอล

4. พวกตัวให้พาย (π -donor) คือ ลิแกนด์ที่สามารถให้อิเล็กตรอนจากออร์บิทัลของมันแก่ d ออร์บิทัลของโลหะได้ดี ได้แก่ SCN^- , Cl^- , Br^- , I^- เป็นต้น

สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ชนิดไม่ใช่ทั้งตัวรับพายและตัวให้พาย (หมายถึง พวกที่ไม่สร้างพันธะพายนั่นเอง) จะมีค่า Δ เพิ่มขึ้นถ้าประจุบวกหรือค่าออกซิเดชันของอิออนของโลหะเพิ่มขึ้นเช่น

$$\begin{aligned}\Delta \text{ ของ } \text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} &= 12,400 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \text{ ของ } \text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} &= 17,850 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์ชนิดตัวรับพายอย่างดี การเพิ่มค่าออกซิเดชันของอิออนของโลหะไม่ทำให้ค่า Δ เพิ่มขึ้นเด่นชัด เช่น

$$\begin{aligned}\Delta \text{ ของ } \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} &= 33,800 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \text{ ของ } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} &= 35,000 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

จะเห็นว่าแม้เพิ่มประจุบวกจาก Fe^{2+} เป็น Fe^{3+} แต่ค่า Δ ของ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ กับ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ กลับมีค่าใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ $34,000 \text{ cm}^{-1}$

เลขควานตัมหลักของวาเลนซ์ d ออร์บิทัล

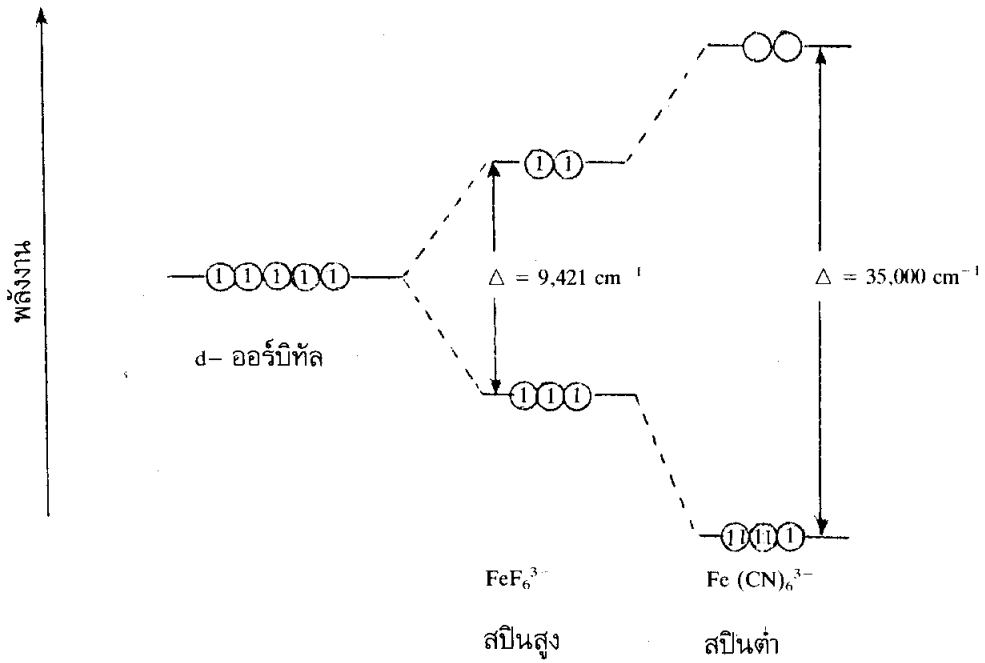
การเปลี่ยนวาเลนซ์ d ออร์บิทัลของอิออนของโลหะจาก 3d เป็น 4d และ 5d ออร์บิทัล จะทำให้ค่า Δ เพิ่มขึ้นเช่น

$$\begin{aligned}\Delta \text{ ของ } \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} &= 22,900 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \text{ ของ } \text{Rh}(\text{NH}_3)_6^{3+} &= 34,100 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \text{ ของ } \text{Ir}(\text{NH}_3)_6^{3+} &= 40,000 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

ค่า Δ ใช้บอกคุณสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนได้กล่าวคือการจัดอิเล็กตรอนในแผนภาพคริสตัลฟิลด์ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มี d อิเล็กตรอนหลายตัวขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของวาเลนซ์ d ออร์บิทัลที่แยกออกจากกัน (Δ) ด้วยเมื่ออิเล็กตรอนจัดตัวไม่เหมือนกันทำให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวในโมเลกุลไม่เท่ากันซึ่งมีผลทำให้คุณสมบัติพาราแมกเนติกของโมเลกุลไม่เท่ากันด้วย เราสามารถหาจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวได้โดยใช้เครื่องชั่งแม่เหล็กของกอย (Guoy magnetic balance) วัดค่า magnetic susceptibility ของโมเลกุล

ลองพิจารณาเปรียบเทียบสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอลระหว่าง FeF_6^{3-} กับ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ซึ่งมีจำนวน d อิเล็กตรอน 5 ตัวเท่ากัน (การจัดอิเล็กตรอนใน Fe^{3+} เป็นแบบ

3d⁵) เนื่องจาก F⁻ เป็นลิแกนด์สนามอ่อน* (weak field ligand) หรือ Δ มีค่าน้อย การจัดอิเล็กตรอนในแผนภาพคริสตัลฟิลด์จึงเป็นแบบที่จัดให้มีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวมากที่สุด นั่นคือ ที่ระดับ t₂ จะมีอิเล็กตรอนเดี่ยวจำนวน 3 ตัวและที่ระดับ e มีอิเล็กตรอนเดี่ยวจำนวน 2 ตัว (ตามรูป 9.12) ในทางตรงกันข้าม CN⁻ เป็นลิแกนด์สนามแรง** (strong field ligand) หรือ Δ มีค่ามาก อิเล็กตรอนทั้ง 5 จึงอยู่ที่ระดับ t₂ เพียงระดับเดียวโดยจัดแบบมีอิเล็กตรอนคู่ 2 คู่ กับอิเล็กตรอนเดี่ยวอีก 1 ตัว (ตามรูป 9.12) ดังนั้นจะเห็นได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อน FeF₆³⁻ มีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวมากกว่า Fe(CN)₆³⁻ เราจึงกล่าวได้ว่า FeF₆³⁻ มีคุณสมบัติพาราแมกเนติกมากกว่า Fe(CN)₆³⁻

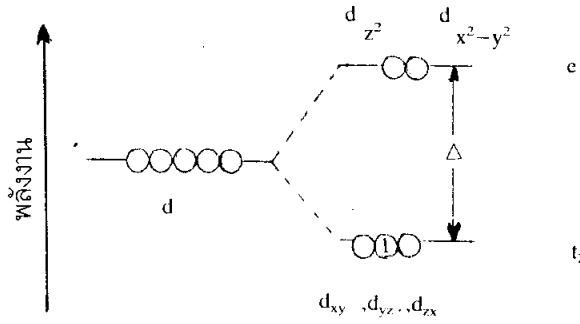


รูป 9.12 แผนภาพคริสตัลฟิลด์ของสารประกอบเชิงซ้อนของ Fe³⁺ ทั้งแบบสปีนสูง และ สปีนต่ำ

9.3 การเกิดสีของโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อน

เราสามารถให้ทฤษฎีคริสตัลฟิลด์อธิบายการเกิดสีในโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนได้ เช่นสารประกอบเชิงซ้อน Ti(H₂O)₆³⁺ มี d อิเล็กตรอนเพียงตัวเดียว ดังนั้นการจัดอิเล็กตรอนในแผนภาพคริสตัลฟิลด์สำหรับ Ti(H₂O)₆³⁺ ในสถานะพื้น (ground state) จึงเป็นดังนี้

* ลิแกนด์สนามอ่อน หมายถึง ลิแกนด์ที่สร้างสารประกอบเชิงซ้อนแบบสปีนสูง (high-spin complex)
 ** ลิแกนด์สนามแรงหมายถึง ลิแกนด์ที่สร้างสารประกอบเชิงซ้อนแบบสปีนต่ำ (low-spin complex)



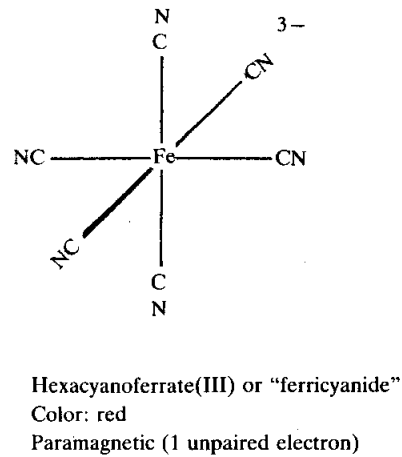
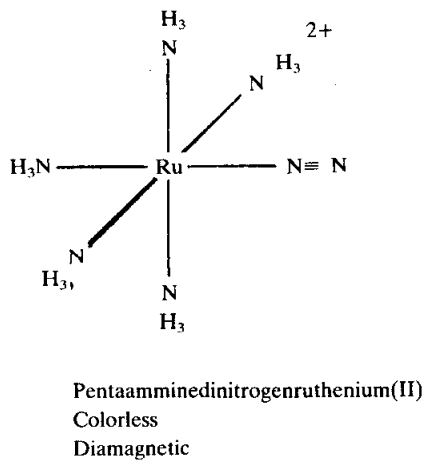
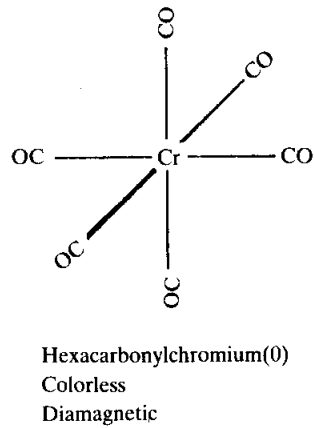
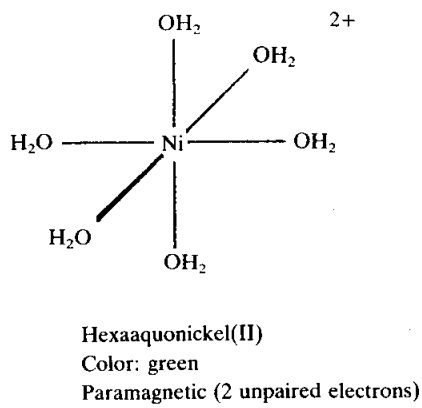
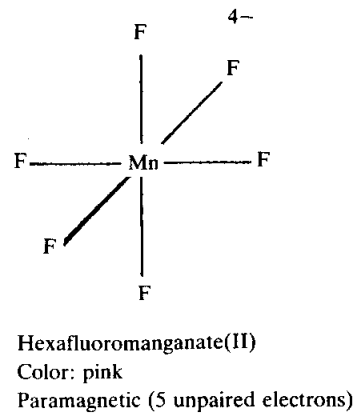
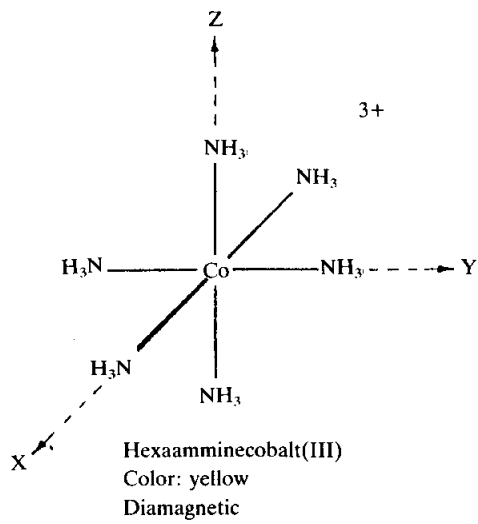
รูป 9.13 แสดงการจัดอิเล็กตรอนในแผนภาพคริสตัลฟิลด์ของ $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ในสถานะพื้น

ในสถานะพื้น d อิเล็กตรอนของ Ti^{3+} จะอยู่ที่ระดับ t_2 ซึ่งอาจอยู่ใน d_{xy} , d_{yz} หรือ d_{zx} ก็ได้ การกระตุ้นเพื่อให้อิเล็กตรอนจากระดับ t_2 ขึ้นไปอยู่ที่ระดับ e หรือ เพื่อให้เกิด d-d ทรานสิชันนั้นต้องมีการดูดกลืนแสงเกิดขึ้นที่บริเวณความยาวคลื่นประมาณ 500 nm ($\bar{\nu}_{\text{max}} = 20,000 \text{ cm}^{-1}$) ซึ่งอยู่ในช่วงวิสิเบิล การดูดกลืนแสงที่บริเวณดังกล่าวจะทำให้เราสังเกตเห็นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ เป็นสีที่อยู่ระหว่างสีแดงกับสีม่วง รูป 9.11 แสดงการดูดกลืนมากที่สุดของ $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ที่ความยาวคลื่น 493 nm ($\bar{\nu}_{\text{max}} = 20,300 \text{ cm}^{-1}$) ที่ความยาวคลื่นดังกล่าวแสงสีเขียวหรือน้ำเงินจะถูกดูดกลืนไว้ เราจึงเห็นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ เป็นสีม่วงแดง

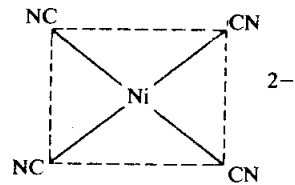
การเกิดสีของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันตัวอื่นก็เกิดจาก d-d ทรานสิชันเช่นเดียวกัน จำนวนแถบของการดูดกลืน (absorption band) ขึ้นอยู่กับรูปร่างเรขาคณิตของสารประกอบเชิงซ้อนและการจัดอิเล็กตรอนใน d ออร์บิทัลของโลหะที่เป็นอะตอมศูนย์กลาง นอกจากนี้ความเข้มของสเปกตรัมที่เกิดจาก d-d ทรานสิชันก็ขึ้นกับรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลเช่นกัน สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบออกตาฮีดรอล เช่น $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ จะมีความเข้มน้อย (ค่า molar extinction coefficient, ϵ , อยู่ในช่วง 1 – 500) เนื่องจาก d-d ทรานสิชันแบบ $t_2 \rightarrow e$ เป็นทรานสิชันต้องห้าม* (forbidden transition) แต่สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบเตตราฮีดรอลจะมีความเข้มสูงมาก (ϵ อยู่ในช่วง 200–5,000) เพราะ d-d ทรานสิชันที่เกิดขึ้นในสารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอลเป็นทรานสิชันยอมให้ (allowed transition) ดังนั้นเราอาจใช้สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะในการทำนายรูปร่างเรขาคณิตของโมเลกุลได้

ตัวอย่างสีของโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนบางโมเลกุลได้แสดงไว้แล้วในรูป 9.14

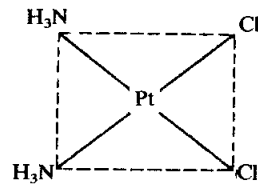
* ทรานสิชันต้องห้าม หมายถึง ทรานสิชันที่มีโอกาสเกิดได้น้อยตรงข้ามกับคำว่าทรานสิชันยอมให้ ซึ่งหมายถึง ทรานสิชันที่มีโอกาสเกิดได้มาก



รูป 9.14 โครงสร้างและสีของโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนบางตัว

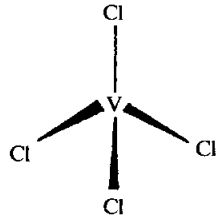


Tetracyanonickelate(II)
Color: yellow
Diamagnetic



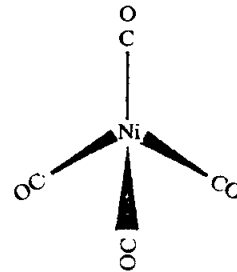
cis-Dichlorodiammineplatinum(II)
Color: yellow
Diamagnetic

Square planar

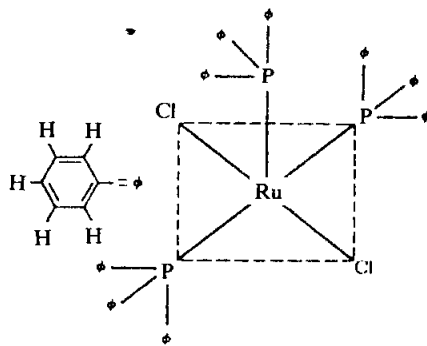


Tetrachlorovanadium(IV)
Color: red-brown
Paramagnetic (1 unpaired electron)

Tetrahedral

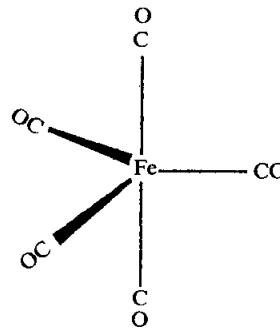


Tetracarbonylnickel(0)
Colorless
Diamagnetic



trans-Dichloro(tris)triphenylphosphineruthenium(II)
Color: brown
Diamagnetic

Square pyramidal



Trigonal bipyramidal

Pentacarbonyliron(0)
Color: yellow
Diamagnetic

รูป 9.14 โครงสร้างและสีของโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนบางตัว (ต่อ)

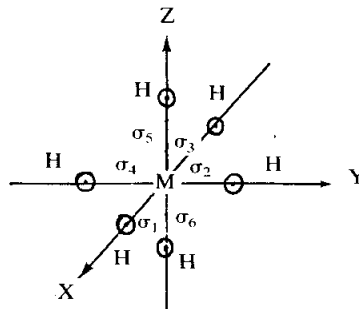
9.4 สารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล

ทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล

แม้ว่าทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ใช้อธิบายการเกิดสเปกตรัมและคุณสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนได้ แต่ทฤษฎีดังกล่าวพิจารณาเฉพาะแรงกระทำระหว่างประจุของลิแกนด์กับ d อิเล็กตรอนเท่านั้น ไม่คำนึงถึงลักษณะภาพโควาเลนต์ระหว่างลิแกนด์กับโลหะที่เป็นอะตอมศูนย์กลางเลยทำให้เราไม่สามารถใช้ทฤษฎีคริสตัลฟิลด์อธิบายพันธะในโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนได้อย่างสมบูรณ์เพราะโมเลกุลเหล่านี้มีพันธะโควาเลนต์ระหว่างลิแกนด์กับโลหะด้วย

มีอีกทฤษฎีหนึ่งที่กล่าวถึงอิทธิพลของลิแกนด์ที่มีต่อการแยกออกจากกันของวาเลนซ์ d ออร์บิทัลของโลหะเช่นเดียวกับทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ แต่ทฤษฎีนี้พิจารณาพันธะโควาเลนต์ระหว่างลิแกนด์กับโลหะด้วยโดยอาศัยทฤษฎีโมเลคูลาร์ออร์บิทัลเป็นพื้นฐาน นั่นคือ **ทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์** ความจริงแล้วทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์ก็คือ ทฤษฎีโมเลคูลาร์ออร์บิทัลชนิดหนึ่งนั่นเอง แต่เนื่องจากทฤษฎีนี้เน้นถึงแรงกระทำระหว่างวาเลนซ์ d ออร์บิทัลของอะตอมโลหะกับออร์บิทัลที่เหมาะสมของลิแกนด์ เราจึงเรียกชื่อเสียใหม่ว่าเป็นทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์

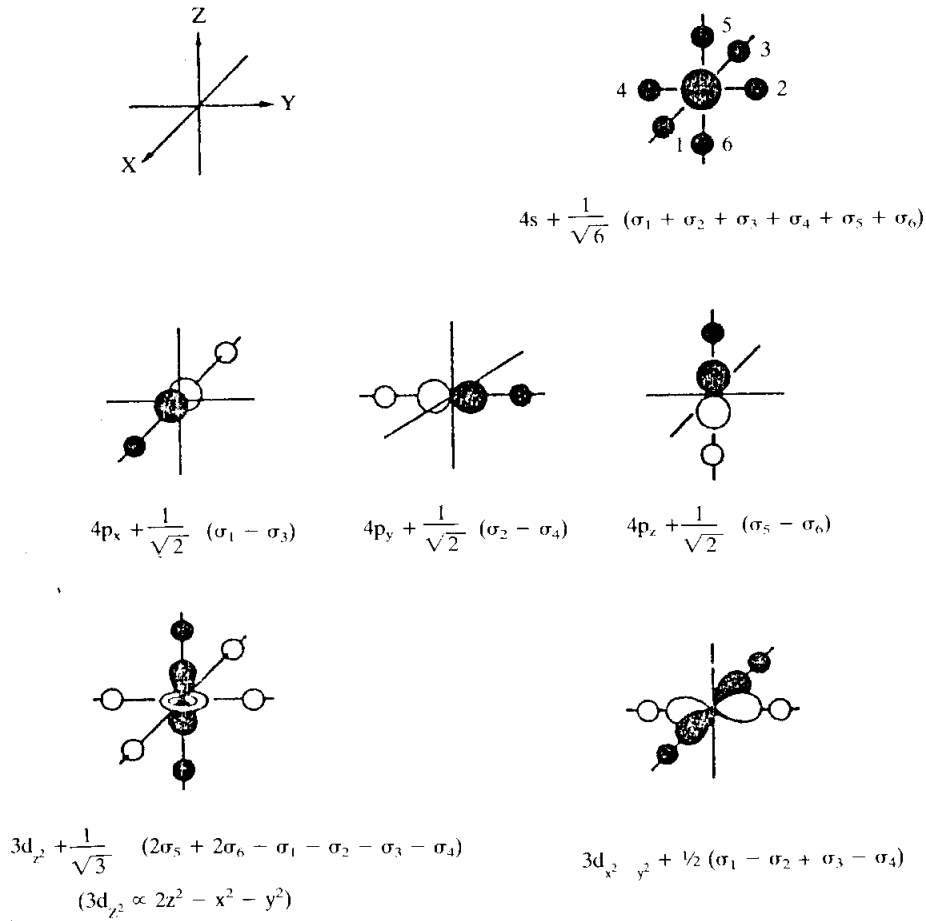
การอธิบายพันธะในโมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบออกตาฮีดรอลนี้ เราจะเริ่มต้นด้วยการพิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนอุดมคติตัวหนึ่งที่มีสูตรเป็น MH_6^{n+} โดย H แทนไฮโดรเจนลิแกนด์ และ M แทนโลหะทรานสิชันที่มี 3d 4s และ 4p เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัล ดังนั้นจำนวนวาเลนซ์ออร์บิทัลทั้งหมดมี 15 ออร์บิทัล คือ จากโลหะทรานสิชัน 9 ออร์บิทัล ได้แก่ $3d_{z^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{zx}, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 4s$ และจาก 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจนลิแกนด์อีก 6 ออร์บิทัลซึ่งจะทำหน้าที่สร้างพันธะซิกมาเราจึงเรียก 1s ทั้ง 6 ออร์บิทัลว่า $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5,$ และ σ_6 . ตามลำดับ การตั้งแกนเพื่อกำหนดทิศทางของอะตอม แสดงได้ดังรูป 9.15



รูป 9.15 ทิศทางของอะตอมในสารประกอบเชิงซ้อน MH_6^{n+}

หลังจากนี้ให้หา SALC (Symmetry adapted linear combination) ที่เหมาะสมระหว่าง 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจนทั้ง 6 อะตอมเพื่อใช้เกี่ยวกับวาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะแต่ละออร์บิทัล SALC ที่เหมาะสมดังกล่าว เราหาได้โดยพิจารณาวาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะเป็นหลัก

รูป 9.16 แสดงการเทียบกันระหว่างวาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะกับ 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจน ผลบวกเชิงเส้นที่แสดงในวงเล็บคือ SALC ที่เหมาะสมสำหรับแต่ละออร์บิทัลของโลหะ



รูป 9.16 การเทียบระหว่างวาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะกับ 1s ออร์บิทัลของไฮโดรเจนในสารประกอบเชิงซ้อน อุดมคติ MH_6^{n+}

วาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะที่ใช้สร้างซิกมาออร์บิทัลมีจำนวน 6 ออร์บิทัล ได้แก่ $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$ และ $4p_z$ ส่วนที่เหลืออีก 3 ออร์บิทัล คือ $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ และ $3d_{zx}$ ใช้สร้างพายออร์บิทัล แต่ไฮโดรเจนไม่มีออร์บิทัลสำหรับสร้างพันธะพาย ออร์บิทัลดังกล่าวทั้ง 3 ออร์บิทัล จึงทำหน้าที่เป็น นอน-บอนดิง คือ π_{xy}^n , π_{yz}^n และ π_{zx}^n ตามลำดับ

ฟังก์ชันคลื่นสำหรับบอนดิงออร์บิทัลของสารประกอบเชิงซ้อนอุดมคติ MH_6^{n+} ซึ่งมีโครงสร้างแบบออกตาฮีดรอล จึงเขียนได้ดังต่อไปนี้ (ให้ดูรูป 9.16 ประกอบ)

$$\psi_{\sigma_s} = C_1 4s + C_2 (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \dots\dots\dots (9.1)$$

$$\psi_{\sigma_x} = C_3 4p_x + C_4 (\sigma_1 - \sigma_3) \dots\dots\dots (9.2)$$

$$\psi_{\sigma_y} = C_5 4p_y + C_6 (\sigma_2 - \sigma_4) \dots\dots\dots (9.3)$$

$$\psi_{\sigma_z} = C_7 4p_z + C_8 (\sigma_5 - \sigma_6) \dots\dots\dots (9.4)$$

$$\psi_{\sigma_{x^2-y^2}} = C_9 3d_{x^2-y^2} + C_{10} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \dots\dots\dots (9.5)$$

$$\psi_{\sigma_{z^2}} = C_{11} 3d_{z^2} + C_{12} (\sigma_5 + \sigma_6) - C_{13} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \dots\dots\dots (9.6)$$

ส่วนฟังก์ชันคลื่นสำหรับแอนติบอนดิงออร์บิทัลเขียนได้ดังนี้

$$\psi_{\sigma_s^*} = C_{14} 4s - C_{15} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) \dots\dots\dots (9.7)$$

$$\psi_{\sigma_x^*} = C_{16} 4p_x - C_{17} (\sigma_1 - \sigma_3) \dots\dots\dots (9.8)$$

$$\psi_{\sigma_y^*} = C_{18} 4p_y - C_{19} (\sigma_2 - \sigma_4) \dots\dots\dots (9.9)$$

$$\psi_{\sigma_z^*} = C_{20} 4p_z - C_{21} (\sigma_5 - \sigma_6) \dots\dots\dots (9.10)$$

$$\psi_{\sigma_{x^2-y^2}^*} = C_{22} 3d_{x^2-y^2} - C_{23} (\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \dots\dots\dots (9.11)$$

$$\psi_{\sigma_{z^2}^*} = C_{24} 3d_{z^2} - C_{25} (\sigma_5 + \sigma_6) + C_{26} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \dots\dots\dots (9.12)$$

การเขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานของโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลสำหรับโมเลกุลไดอะตอมิกเชิงเส้น ให้ใช้หลักในการเขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานตามที่เคยกล่าวไว้ในบทที่ 5 (หัวข้อ 5.1) แต่ให้ถือหลักเพิ่มเติมดังนี้

1. ระดับพลังงานของวาเลนซ์ออร์บิทัลของลิแกนด์ต้องอยู่ต่ำกว่าวาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะเสมอ
2. ให้เรียงระดับพลังงานของวาเลนซ์ออร์บิทัลของโลหะตามลำดับดังนี้

$$nd < (n+1) s < (n+1) p$$

ฉะนั้นเราอาจเขียนแผนภาพแสดงระดับพลังงานสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนออกตะมหคติ MH_6^{n+} ได้ตามรูป 9.17 โดยแบ่งซิกมาออร์บิทัลได้เป็น 3 กลุ่มตามระดับพลังงานที่เท่ากัน กล่าวคือ

กลุ่มที่ 1: ใช้สัญลักษณ์ e_g ประกอบด้วย $\sigma_{x^2-y^2}$ กับ σ_z ออร์บิทัล แอนติบอนดิงของมัน เราใช้สัญลักษณ์ e_g^*

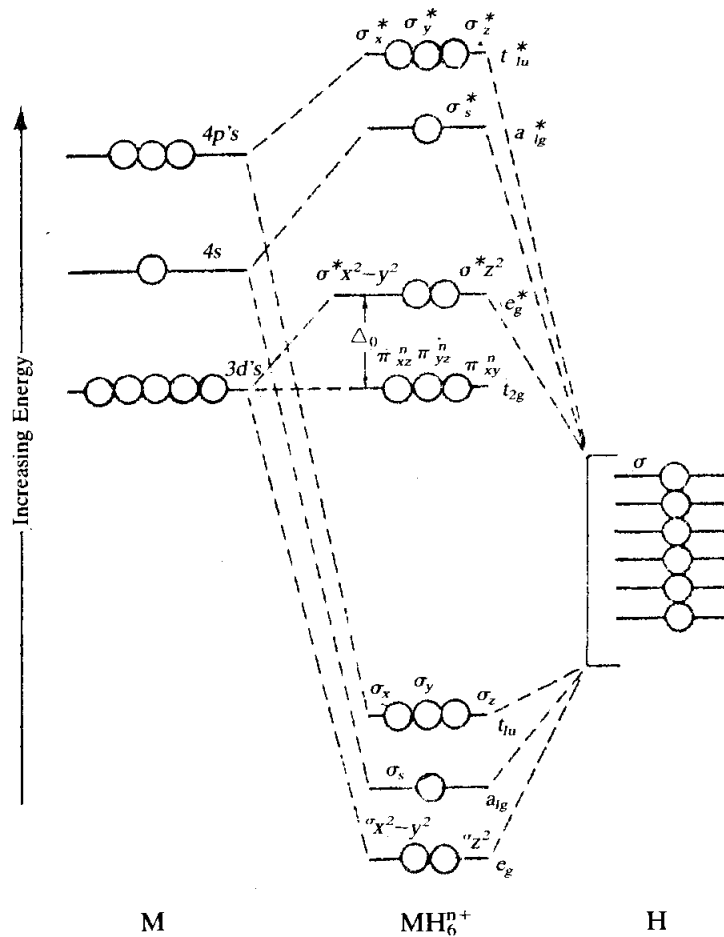
กลุ่มที่ 2: ใช้สัญลักษณ์ a_{1g} ประกอบด้วย σ_s เพียงออร์บิทัลเดียว ซึ่งมีแอนติบอนดิงเป็น a_{1g}^*

กลุ่มที่ 3: ใช้สัญลักษณ์ t_{1u} ประกอบด้วย σ_x, σ_y และ σ_z ออร์บิทัล แอนติบอนดิงของกลุ่มนี้คือ t_{1u}^*

ส่วนนอน-บอนดิงทั้ง 3 ออร์บิทัลคือ π_{xy}^n , π_{yz}^n และ π_{zx}^n ใช้สัญลักษณ์ t_{2g}

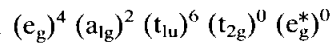
หมายเหตุ:

การใช้สัญลักษณ์ e_g , a_{1g} , t_{1u} และ t_{2g} เป็นการใช้อยู่ตามลักษณะสมมาตรของโมเลกุล

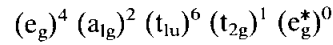


รูป 9.17 แผนภาพแสดงระดับพลังงานสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนออกตะมหคติ MH_6^{n+}

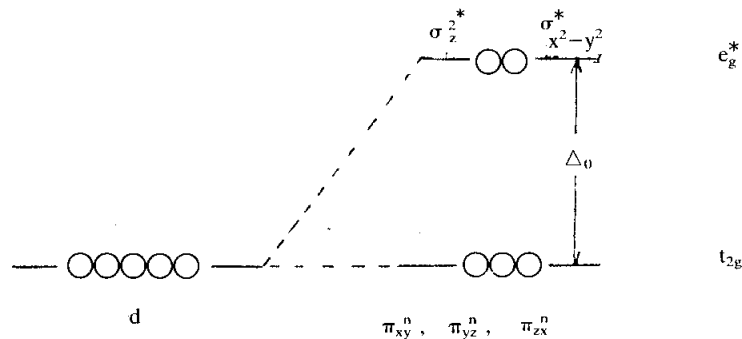
ตัวอย่างการใช้แผนภาพตามรูป 9.17 เราจะเริ่มต้นด้วยการพิจารณาโมเลกุล MnH_6^+ ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 12 ตัว เนื่องจากบอนดิงออร์บิทัลมีทั้งหมด 6 ออร์บิทัล เพราะฉะนั้นอิเล็กตรอนทั้ง 12 ตัวจะบรรจุในบอนดิงออร์บิทัลเต็มพอดี ซึ่งเขียนสถานะพื้นสำหรับโมเลกุล MnH_6^+ ได้เป็น



ถ้าจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนเกิน 12 ตัว เช่น โมเลกุล FeH_6^+ ซึ่งมีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวน 13 ตัว อิเล็กตรอนตัวที่เกินนี้จะถูกบรรจุในออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานถัดขึ้นไป คือ t_{2g} ดังนั้นสถานะพื้นสำหรับโมเลกุล FeH_6^+ จะเขียนได้ว่า

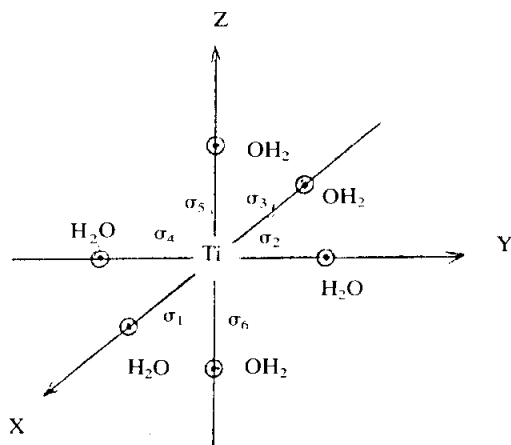


ระดับพลังงานของออร์บิทัลทั้งสองชุด คือ e_g^* และ t_{2g} เราเรียกว่า **ระดับลิแกนด์ฟิลด์** (ligand-field levels) ซึ่งอยู่ตรงกลางของ M.O. Diagram สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล e_g^* ออร์บิทัลมีระดับพลังงานสูงกว่า t_{2g} ออร์บิทัลเสมอ (ตามรูป 9.17) ค่าแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของ e_g^* กับ t_{2g} ดังกล่าวเรียกว่า **ออกตาฮีดรอล ลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิง** เขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ Δ_0 (ค่าแตกต่างนี้เป็นค่าเดียวกับคริสตัลฟิลด์สปลิททิงในทฤษฎีคริสตัลฟิลด์) แผนภาพที่แสดงค่าแตกต่างดังกล่าวแสดงได้ดังรูป 9.18



รูป 9.18 แสดงออกตาฮีดรอลลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิง

ต่อไปหากพิจารณาโมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ จะเห็นว่าต่างจากสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล MH_6^+ ตรงที่ไฮโดรเจนลิแกนด์ถูกแทนที่ด้วยโมเลกุล H_2O การเขียนฟังก์ชันคลื่นสำหรับโมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ เราสามารถพิจารณาได้แบบเดียวกับที่กล่าวแล้ว แต่ในที่นี้ เราจะเปลี่ยนจาก $1s$ ออร์บิทัลของไฮโดรเจนมาเป็นออร์บิทัลผสม sp^3 ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวบรรจุอยู่ของโมเลกุล H_2O ซึ่งจะทำหน้าที่สร้างซิกมาออร์บิทัลเช่นเดียวกับ $1s$ ออร์บิทัล และเราให้ $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4, \sigma_5$ และ σ_6 แทนออร์บิทัลผสม sp^3 ของ H_2O ทั้ง 6 โมเลกุล ตามที่ระบุในรูป 9.19

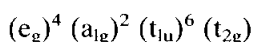


รูป 9.19 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $Ti(H_2O)_6^{3+}$

ข้อสังเกต : การสร้างออร์บิทัลผสม sp^3 ในโมเลกุล H_2O เป็นการสร้างเพื่อหาโครงสร้างอย่างคร่าวๆของ H_2O ตามที่กล่าวรายละเอียดไว้แล้วในหัวข้อ 9.1 ซึ่งเห็นได้ว่ามีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลืออยู่ในออร์บิทัลผสม sp^3 ออร์บิทัลละ 1 คู่ (รูป 9.3) ในที่นี้ เราไม่จำเป็นต้องระบุลักษณะภาพที่แน่นอนของ s และ p ในซิกมาเวเลนซ์ออร์บิทัลของ H_2O แต่จะเขียนแทนอย่างง่ายด้วย σ_1 ถึง σ_6 ตามลำดับ

เพราะฉะนั้นฟังก์ชันคลื่นสำหรับโมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ จึงเหมือนกับ MH_6^{3+} ทุกฟังก์ชันตั้งแต่สมการ (9.1) จนถึงสมการ (9.12) ส่วน $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ และ $3d_{zx}$ ก็ทำหน้าที่เป็นนอน-บอนดิ้งออร์บิทัลเช่นกัน เพราะ H_2O เป็นลิแกนด์พวกที่ไม่สร้างพันธะพายกับออร์บิทัลของโลหะ (non- π -bonding)

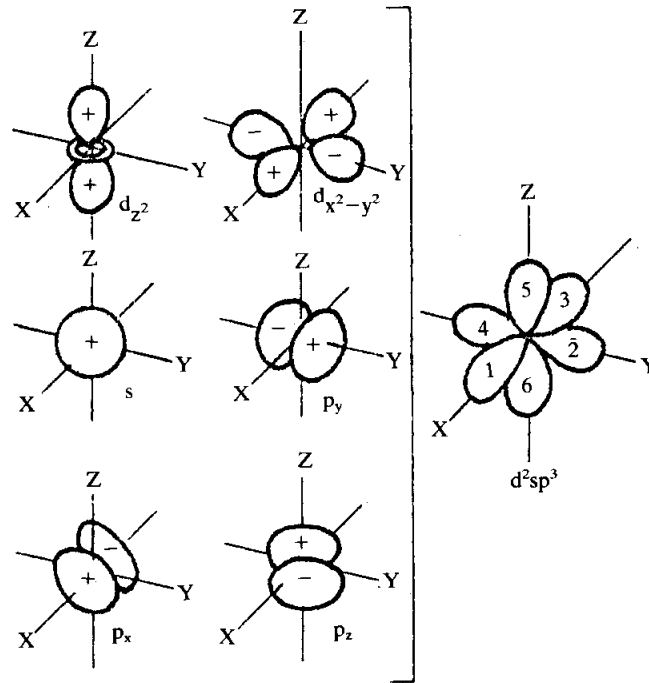
วาเลนซ์อิเล็กตรอนในสารประกอบเชิงซ้อน $Ti(H_2O)_6^{3+}$ มีจำนวนทั้งหมด 13 ตัว คือ จาก $3d$ ออร์บิทัลของ Ti^{3+} 1 ตัว และจากซิกมาเวเลนซ์ออร์บิทัลของโมเลกุล H_2O อีก 12 ตัว (ทั้งหมด 6 ออร์บิทัลแต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอน 2 ตัว) เพราะฉะนั้นสถานะพื้นสำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $Ti(H_2O)_6^{3+}$ จึงเขียนได้ว่า



จะเห็นว่ามีอิเล็กตรอนเดี่ยว 1 ตัวที่ระดับ t_{2g} โมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ในสถานะพื้น จึงมีคุณสมบัติทางแม่เหล็กเป็นพาราแมกเนติกที่มีค่า $S = \frac{1}{2}$ ค่าออกตาฮีดรอลลิแกนด์ฟิลด์สปลิทติ้ง (Δ_0) ของโมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ เท่ากับ $20,300 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นค่าเดียวกับคริสตัลฟิลด์สปลิทติ้งในทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ ดังนั้นเราสามารถอธิบายการเกิดสีในโมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ ด้วยทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์ได้แบบเดียวกับทฤษฎีคริสตัลฟิลด์ แต่แทนที่เกิดจาก $d-d$ ทรานสิชัน เรากล่าวเสียใหม่ว่าเกิดจาก $n \rightarrow \sigma^*$ ทรานสิชัน

ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล

เราพิจารณาสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล $Ti(H_2O)_6^{3+}$ อีกครั้งหนึ่งโดย Ti^{3+} มี $3d, 4s$ และ $4p$ เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัลและโมเลกุล H_2O เป็นลิแกนด์ ตามทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ เราต้องสร้างออร์บิทัลผสมที่สมมูลกันจำนวน 6 ออร์บิทัลซึ่งไปทางลิแกนด์ทั้ง 6 ตัว นั่นคือ ต้องสร้างออร์บิทัลผสมแบบ d^2sp^3 จำนวน 6 ออร์บิทัลจากซิกมาวาเลนซ์ออร์บิทัลทั้ง 6 ของ Ti^{3+} คือ $3d_{x^2-y^2}, 3d_{z^2}, 4s, 4p_x, 4p_y$ และ $4p_z$ ตามรูป 9.20



รูป 9.20 การสร้างออร์บิทัลผสม d^2sp^3 จากซิกมาวาเลนซ์ออร์บิทัลของ Ti^{3+}

เนื่องจากออร์บิทัลผสม d^2sp^3 แต่ละออร์บิทัลต้องประกอบด้วย d ออร์บิทัล 2 ส่วน, s ออร์บิทัล 1 ส่วน และ p ออร์บิทัล 3 ส่วน รวมทั้งหมดแล้วเป็น 6 ส่วน ดังนั้น d^2sp^3 แต่ละออร์บิทัล จึงมีลักษณะภาพ $3d$ อยู่ 2 ส่วน ใน 6 ส่วน ($\frac{1}{3}d$ -character), ลักษณะภาพ $4s$ อยู่ 1 ส่วนใน 6 ส่วน ($\frac{1}{6}s$ -character) และ ลักษณะภาพ $4p$ อยู่ 3 ส่วนใน 6 ส่วน ($\frac{1}{2}p$ -character)

ให้ ψ_1 ถึง ψ_6 แทนฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัลผสม d^2sp^3 ทั้ง 6 ออร์บิทัล พิจารณาจากรูป 9.20 เราอาจเขียนตารางแสดงเครื่องหมายวาเลนซ์ออร์บิทัลที่ต้องใช้ในแต่ละฟังก์ชันได้ดังนี้

ตาราง 9.3 วาเลนซ์ออร์บิทัลที่ต้องใช้ในฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัลผสม d^2sp^3 แต่ละฟังก์ชัน

	4s	4p _x	4p _y	4p _z	3d _{x²-y²}	3d _{z²}
ψ_1	+	+	0	0	+	-
ψ_2	+	0	+	0	-	-
ψ_3	+	-	0	0	+	-
ψ_4	+	0	-	0	-	-
ψ_5	+	0	0	+	0	+
ψ_6	+	0	0	-	0	+

- หมายเหตุ + หมายถึงด้านบวกของออร์บิทัลที่ถูกใช้
 - หมายถึงด้านลบของออร์บิทัลที่ถูกใช้
 0 หมายถึงออร์บิทัลที่ไม่ถูกใช้

การหาค่าสัมประสิทธิ์ของแต่ละวาเลนซ์ออร์บิทัลในแต่ละฟังก์ชัน เราอาจทำได้โดยอาศัยข้อกำหนด 4 ประการเกี่ยวกับออร์บิทัลผสมในทำนองเดียวกับ sp^2 ออร์บิทัลซึ่งกล่าวไว้โดยละเอียดแล้วในบทที่ 7 (หัวข้อ 7.1) หรือ อาจพิจารณาจากลักษณะภาพของวาเลนซ์ออร์บิทัลเหล่านี้ในแต่ละฟังก์ชันก็ได้ กล่าวคือ

1. 4s ออร์บิทัลถูกใช้ในฟังก์ชันคลื่นทุกฟังก์ชัน และแต่ละฟังก์ชันมีลักษณะ 4s อยู่ 1 ส่วนใน 6 ส่วน ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของ 4s มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{\sqrt{6}}$
2. ฟังก์ชันคลื่นแต่ละฟังก์ชันมีลักษณะภาพ 4p อยู่ 3 ส่วนใน 6 ส่วน (หรือ 1 ส่วนใน 2 ส่วน) และใช้ 4p เพียงออร์บิทัลเดียว (4p_x หรือ 4p_y หรือ 4p_z) ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของ 4p_x หรือ 4p_y หรือ 4p_z มีค่า $\frac{1}{\sqrt{2}}$
3. เนื่องจากฟังก์ชันคลื่นแต่ละฟังก์ชันมีลักษณะภาพ 3d อยู่ 2 ส่วนใน 6 ส่วน (หรือ 1 ส่วนใน 3 ส่วน) และ ψ_5 กับ ψ_6 ใช้ 3d เพียงออร์บิทัลเดียว (3d_{z²}) ดังนั้นสัมประสิทธิ์ของ 3d_{z²} ใน ψ_5 กับ ψ_6 มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{\sqrt{3}}$
4. สัมประสิทธิ์ของ 3d_{z²} ใน ψ_1 ถึง ψ_4 คัดได้จากส่วนที่เหลือจากที่ใช้ไปแล้วใน ψ_5 กับ ψ_6 นั่นคือ 3d_{z²} จะเหลือเพียง $1 - \frac{1}{3} - \frac{1}{3} = \frac{1}{3}$ ส่วนที่จะถูกนำไปใช้ใน ψ_1 ถึง

ψ_4 โดยต้องนำส่วนที่เหลือนี้มาแบ่งออกเป็น 4 ส่วนเท่า ๆ กัน ก็จะได้ส่วนละ $\frac{1}{12}$ เพราะฉะนั้นสัมประสิทธิ์ของ $3d_{z^2}$ ใน ψ_1 ถึง ψ_4 มีค่าเท่ากับ $\frac{1}{\sqrt{12}}$

5. เพราะว่า ψ_1 ถึง ψ_4 ใช้ทั้ง $3d_{x^2-y^2}$ กับ $3d_{z^2}$ แต่ใช้ $3d_{z^2}$ $\frac{1}{12}$ ส่วน ดังนั้นต้องใช้ $3d_{x^2-y^2}$ จำนวน $\frac{1}{3} - \frac{1}{12} = \frac{1}{4}$ ส่วนจึงจะทำให้ ψ_1 ถึง ψ_4 มีลักษณะภาพ $3d$ อยู่ 1 ส่วนใน 3 ส่วน นั่นคือสัมประสิทธิ์ของ $3d_{x^2-y^2}$ จึงมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{2}$

จากการพิจารณาเครื่องหมายของวาเลนซ์ออร์บิทัลตามตาราง 9.3 และ พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์จากลักษณะภาพของวาเลนซ์ออร์บิทัลดังกล่าว เราสามารถเขียนฟังก์ชันคลื่นอย่างสมบูรณ์ของออร์บิทัลผสม d^2sp^3 ทั้ง 6 ออร์บิทัลได้ดังนี้

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}4s + \frac{1}{\sqrt{2}}4p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}3d_{z^2} + \frac{1}{2}3d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.13)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}4s + \frac{1}{\sqrt{2}}4p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}3d_{z^2} - \frac{1}{2}3d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.14)$$

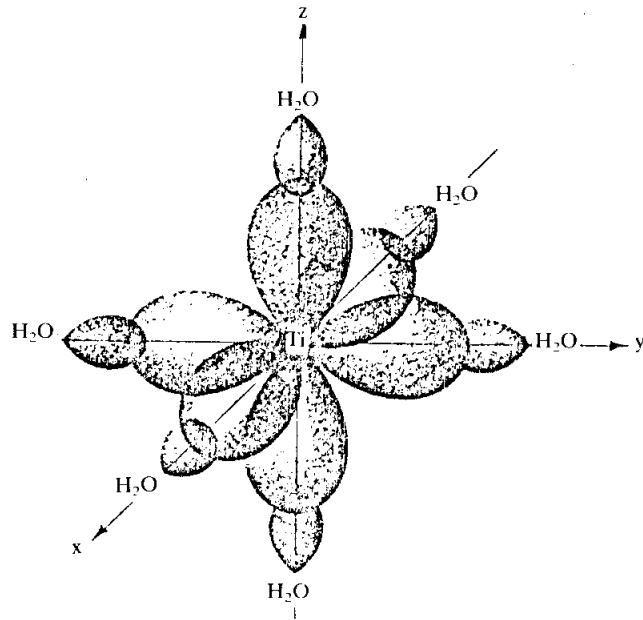
$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}4s - \frac{1}{\sqrt{2}}4p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}3d_{z^2} + \frac{1}{2}3d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.15)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}4s - \frac{1}{\sqrt{2}}4p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}3d_{z^2} - \frac{1}{2}3d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.16)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}4s + \frac{1}{\sqrt{2}}4p_z + \frac{1}{\sqrt{3}}3d_{z^2} \quad \dots\dots\dots (9.17)$$

$$\psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}4s - \frac{1}{\sqrt{2}}4p_z - \frac{1}{\sqrt{3}}3d_{z^2} \quad \dots\dots\dots (9.18)$$

พันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง Ti^{3+} กับโมเลกุล H_2O เกิดจากการส่งอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากออร์บิทัลผสม sp^3 ของลิแกนด์แต่ละตัวเข้าไปยังออร์บิทัลผสม d^2sp^3 ที่ว่างอยู่ของโลหะทั้ง 6 ออร์บิทัล ได้พันธะซิกมาจำนวน 6 พันธะดังที่แสดงในรูป 9.21 ส่วนอิเล็กตรอนเดี่ยวอีก 1 ตัวของ Ti^{3+} จะอยู่ใน d ออร์บิทัลที่ไม่ได้ใช้สร้างออร์บิทัลผสมคือ d_{xy} หรือ d_{yz} หรือ d_{zx} ออร์บิทัลใดออร์บิทัลหนึ่ง



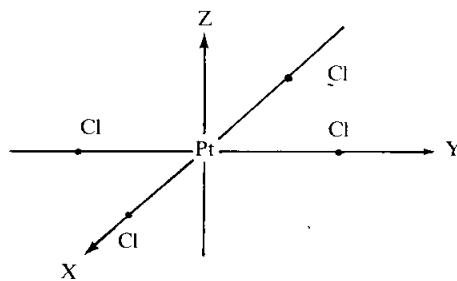
รูป 9.21 โครงสร้างวาเลนซ์บอนด์ของโมเลกุล $Ti(H_2O)_6^{3+}$

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ไม่ได้คำนึงถึงแอนติบอนดิงออร์บิทัล ฉะนั้นทฤษฎีนี้จึงไม่สามารถอธิบายการเกิดสีและสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชันได้

9.5 สารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

ทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

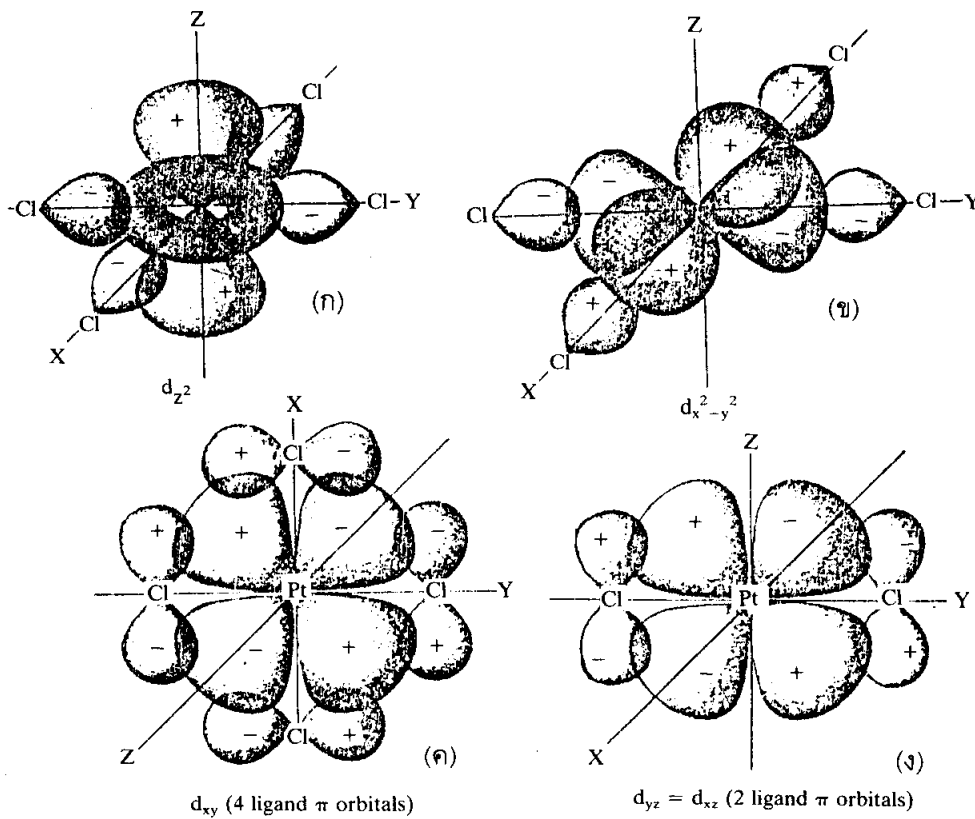
โมเลกุลอนินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบระนาบจัตุรัส มักเกิดจากอิออนของโลหะที่มี d อิเล็กตรอน 8 ตัว เช่น $Pd^{2+}(4d^8)$, $Pt^{2+}(5d^8)$, $Au^{3+}(5d^8)$, $Ni^{2+}(3d^8)$ เป็นต้น $PtCl_4^{2-}$ เป็นตัวอย่างหนึ่งของโมเลกุลที่มีโครงสร้างแบบระนาบจัตุรัส พิกัดของอะตอมในโมเลกุล $PtCl_4^{2-}$ แสดงได้ดังรูป 9.22



รูป 9.22 พิกัดคาร์ที่เขียนสำหรับโมเลกุล $PtCl_4^{2-}$

วาเลนซ์ออร์บิทัลของแพลทินัมมีจำนวน 9 ออร์บิทัลได้แก่ $5d_{x^2-y^2}$, $5d_{z^2}$, $5d_{xy}$, $5d_{yz}$, $5d_{zx}$, $6s$, $6p_x$, $6p_y$ และ $6p_z$ ส่วนวาเลนซ์ออร์บิทัลของคลอรีนมีจำนวน 4 ออร์บิทัล ได้แก่ $3s$, $3p_x$, $3p_y$, และ $3p_z$ แต่จากรูป 9.22 จะพบว่า ออร์บิทัลของแพลทินัมที่ใช้สร้างซิกมาออร์บิทัลได้แก่ $5d_{x^2-y^2}$, $6s$, $6p_x$ และ $6p_y$ ส่วน $5d_{xy}$, $5d_{yz}$, $5d_{zx}$ ซึ่งอยู่ระหว่างแกน และ $6p_z$ ซึ่งอยู่ในแนวแกน z ใช้สร้างพายออร์บิทัล

เนื่องจากลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิงในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสเป็นแผนภาพที่แสดงการแยกออกจากกันของแอนติบอนดิงโมเลคูลาร์ออร์บิทัลที่สร้างมาจากวาเลนซ์ d ออร์บิทัลของโลหะ ดังนั้นในที่นี้เราจะพิจารณาการแยกที่เกี่ยวข้องกับ d ออร์บิทัลเท่านั้นซึ่งแสดงได้ ดังรูป 9.23

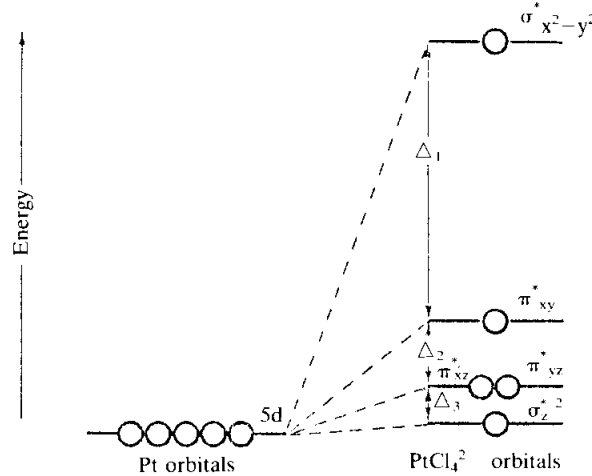


รูป 9.23 แสดงการแยกกันระหว่างวาเลนซ์ d ออร์บิทัลกับวาเลนซ์ออร์บิทัลของ Cl^- ลิแกนด์ ($3p$) ในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

จากรูป 9.23 (ก) เห็นได้ว่า แม้ $5d_{z^2}$ สามารถเกิดพันธะซิกมากับลิแกนด์ทั้ง 4 ได้ พันธะซิกมานี้จะไม่แข็งแรงเพราะว่า $5d_{z^2}$ ออร์บิทัลชี้ไปตามแนวแกน z เสียส่วนใหญ่ (พุ่งออกจากลิแกนด์)

- การแยกกันระหว่าง $5d_{z^2}$ กับลิแกนด์จึงเกิดได้ไม่ดี ต่างจาก $5d_{x^2-y^2}$ ในรูป 9.23 (ข) ซึ่งชี้ไปตามแกน x และ y (พุ่งเข้าหาลิแกนด์) เกยทับซิกมาออร์บิทัลของลิแกนด์ได้เต็มที่ จึงเกิดพันธะซิกมาที่แข็งแรงมาก รูป 9.23 (ค) แสดงการแยกกันระหว่าง $5d_{xy}$ ของ Pt^{2+} กับวาเลนซ์พายออร์บิทัล (3p ออร์บิทัล) ของลิแกนด์ทั้ง 4 ตัว ในขณะที่รูป 9.23 (ง) แสดงการแยกกันระหว่าง $5d_{yz}$ (หรือ $5d_{xz}$) - ออร์บิทัลกับพายออร์บิทัลของลิแกนด์เพียง 2 ตัวเท่านั้น

แผนภาพแสดงลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิงในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส $PtCl_4^{2-}$ (ซึ่งได้จากการศึกษาสเปกตรัมของ $PtCl_4^{2-}$) เป็นดังนี้



รูป 9.24 แผนภาพแสดงลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิงสำหรับโมเลกุล $PtCl_4^{2-}$ (สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสตัวอื่น ระดับพลังงานของ $\sigma^*_{z^2}$ อาจอยู่สูงกว่า π^*_{xz} , π^*_{yz} ก็ได้)

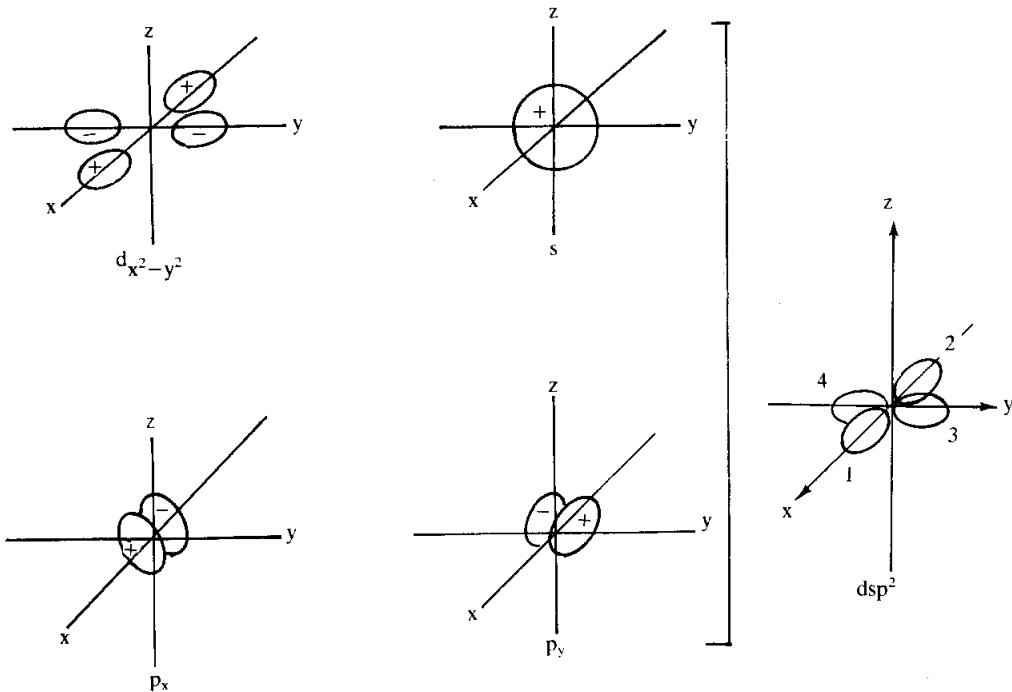
จากการพิจารณารูป 9.23 และรูป 9.24 เราพอจะสรุปได้ว่า $\sigma^*_{x^2-y^2}$ ออร์บิทัลในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสทุกตัวมีระดับพลังงานสูงสุด π^*_{xy} มีระดับพลังงานสูงกว่า π^*_{xz} , π^*_{yz} เพราะ d_{xy} เกยทับลิแกนด์ได้ทั้ง 4 ตัว ส่วนระดับพลังงานของ $\sigma^*_{z^2}$ อาจอยู่สูงกว่าหรือต่ำกว่า π^*_{xz} , π^*_{yz} ก็ได้ขึ้นกับธรรมชาติของลิแกนด์และโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส นอกจากนี้ยังกล่าวได้ว่าลักษณะภาพที่เด่นชัดและสำคัญที่สุดของลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิงในสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส คือ $\sigma^*_{x^2-y^2}$ ออร์บิทัลมีระดับพลังงานสูงกว่าแอนติบอนดิงโมเลคิวลาร์ออร์บิทัลที่เหลืออีก 4 ออร์บิทัลมาก ซึ่งแอนติบอนดิงออร์บิทัลทั้ง 4 มีระดับพลังงานใกล้เคียงกัน

เนื่องจากการจัดวาเลนซ์อิเล็กตรอนใน Pt^{2+} อีออนเป็นแบบ $5d^8$ และ Δ_1 สำหรับ $PtCl_4^{2-}$ (รูป 9.24) มีค่าสูงกว่าพลังงานที่ต้องใช้ในการเข้าคู่ของอิเล็กตรอนมาก สถานะพื้นสำหรับโมเลกุล $PtCl_4^{2-}$ จึงเขียนได้ว่า $(\sigma^*_{z^2})^2(\pi^*_{xz})^4(\pi^*_{yz})^4(\pi^*_{xy})^2$ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่พบว่า $PtCl_4^{2-}$ มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กเป็นแบบไดอะแมกเนติก

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัสตัวอื่น ๆ เราก็สามารถสรุปได้ว่าสถานะพื้นของโมเลกุลจะมีการจัดอิเล็กตรอนเป็นแบบสปินต่ำเช่นเดียวกับ PtCl_4^{2-} คือเขียนได้ว่า $(\sigma_{z^2})^2 (\pi_{xz}^*)^2 (\pi_{yz}^*)^2 (\pi_{xy}^*)^2$

ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนระนาบจัตุรัส

พิจารณาโมเลกุล PtCl_4^{2-} อีกครั้ง โครงสร้างระนาบจัตุรัสของมันเกิดจากออร์บิทัลผสมชนิด d_{sp^2} ของแพลทินัมจำนวน 4 ออร์บิทัลที่ชี้ไปตามแกน x และแกน y ตามรูป 9.25



รูป 9.25 การสร้างออร์บิทัลผสม d_{sp^2}

วาเลนซ์ออร์บิทัลทั้ง 4 ออร์บิทัลที่ใช้สร้างออร์บิทัลผสม d_{sp^2} คือ $5d_{x^2-y^2}$, $6s$, $6p_x$ และ $6p_y$ d_{sp^2} แต่ละออร์บิทัลจะมีลักษณะภาพของ s ออร์บิทัลอยู่ 1 ส่วนใน 4 ส่วน, ลักษณะภาพของ d ออร์บิทัล 1 ส่วนใน 4 ส่วน และลักษณะภาพของ p ออร์บิทัล 2 ส่วนใน 4 ส่วน ซึ่งเขียนฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัลผสม d_{sp^2} ทั้ง 4 ออร์บิทัลได้ตั้งสมการ 9.19 ถึง 9.22 โดย ψ_1 ถึง ψ_4 แทนฟังก์ชันคลื่นของออร์บิทัลผสม d_{sp^2} ทั้ง 4 ออร์บิทัลตามลำดับ

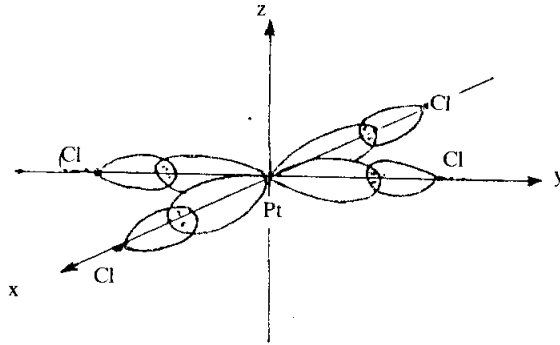
$$\psi_1 = \frac{1}{2} 6s + \frac{1}{\sqrt{2}} 6p_x + \frac{1}{2} 5d_{x^2-y^2} \dots\dots\dots (9.19)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} 6s - \frac{1}{\sqrt{2}} 6p_x + \frac{1}{2} 5d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.20)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2} 6s + \frac{1}{\sqrt{2}} 6p_y - \frac{1}{2} 5d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.21)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2} 6s - \frac{1}{\sqrt{2}} 6p_y - \frac{1}{2} 5d_{x^2-y^2} \quad \dots\dots\dots (9.22)$$

วาเลนซ์ซิกมาออร์บิทัล (3p ออร์บิทัล) ของคลอรีนอะตอมจะเข้ามาเกี่ยวกับ d_{sp^2} ทั้ง 4 ได้ บอนดิ้งออร์บิทัลชนิดอยู่กับที่ (localized bonding orbital) จำนวน 4 ออร์บิทัล ดังรูป 9.26

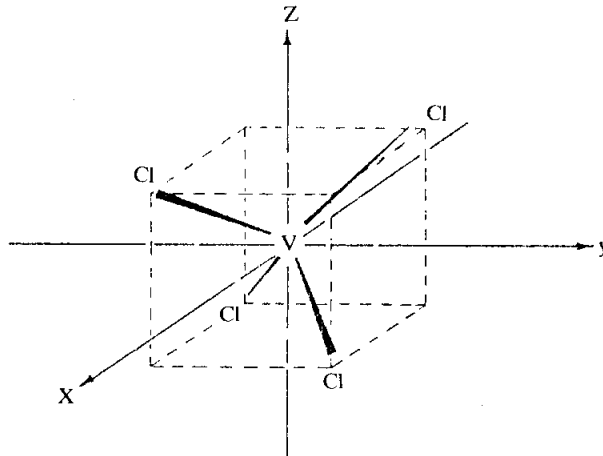


รูป 9.26 โครงสร้างวาเลนซ์บอนด์ (โครงสร้างอิเล็กตรอนคู่แบบอยู่กับที่) ของ $PtCl_4^{2-}$

9.6 สารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอล

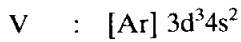
ทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์สำหรับสารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอล

ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอลที่จะกล่าวถึงในที่นี้ คือ VCl_4 ซึ่งแสดงพิกัดของอะตอมได้ดังรูป 9.27

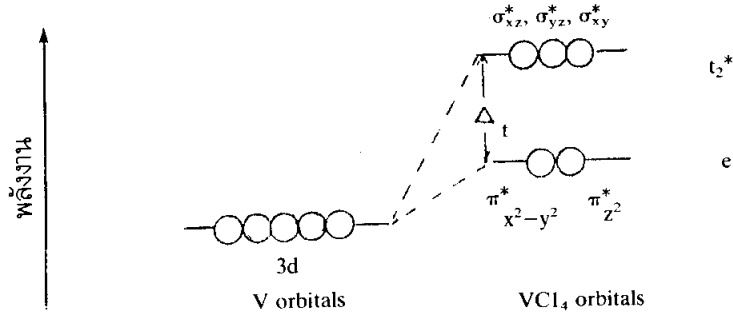


รูป 9.27 พิกัดคาร์ทีเซียนสำหรับโมเลกุล VCl_4

การจัดอิเล็กตรอนในโลหะวานเดียม และ คลอรีนอะตอมเป็นดังนี้



พิจารณารูป 9.27 จะเห็นว่าแนวพันธะระหว่างวานเดียมกับคลอรีนทั้ง 4 อะตอม อยู่ระหว่างแนวแกนของพิกัดคาร์ทีเซียน (คือแกน x, แกน y และ แกน z) แต่เกือบอยู่ในแนวเดียวกับ d_{xy} , d_{yz} และ d_{xz} ดังนั้น $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ และ $3d_{xz}$ ของวานเดียมใช้สร้างซิกมาออร์บิทัล ส่วน $3d_{x^2-y^2}$ กับ $3d_{z^2}$ ใช้สร้างพายออร์บิทัลที่เกิดจากการเกยกันอย่างอ่อนมาก



รูป 9.28 ลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิงในสารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอล

รูป 9.28 นี้เป็นแผนภาพที่แสดงการแยกออกจากกันของแอนติบอนดิงโมเลคูลาร์ออร์บิทัล ซึ่งสร้างจากวาเลนซ์ d ออร์บิทัลของโลหะในสารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอลอย่างเช่น VCl₄ เป็นต้น แอนติบอนดิงออร์บิทัลตามแผนภาพดังกล่าวเราแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่ประกอบด้วย σ* (d) ออร์บิทัลจำนวน 3 ออร์บิทัล ซึ่งสร้างมาจาก 3 d_{xy}, 3 d_{yz}, 3 d_{xz} เราเรียกว่า กลุ่ม t₂^{*} และกลุ่มที่ประกอบด้วย π* (d) ออร์บิทัลจำนวน 2 ออร์บิทัลซึ่งสร้างมาจาก 3 d_{z²}, 3 d_{x²-y²} เราเรียกว่า กลุ่ม e โดยกลุ่ม t₂^{*} มีระดับพลังงานสูงกว่ากลุ่ม e ความแตกต่างระหว่างระดับพลังงานของ t₂^{*} กับ e ในสารประกอบเชิงซ้อนเตตราฮีดรอลนี้ เรียกว่า **เตตราฮีดรอล-ลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิง** เราเขียนแทนด้วยสัญลักษณ์ Δ_t เมื่อเทียบกับลิแกนด์ฟิลด์สปลิททิงในสารประกอบเชิงซ้อนออกตาฮีดรอล จะเห็นว่าการแยกออกจากกันของ d ออร์บิทัลในเตตราฮีดรอลเกิดสลับกันกับในออกตาฮีดรอล

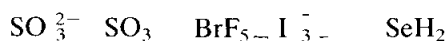
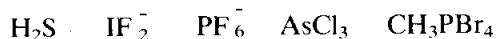
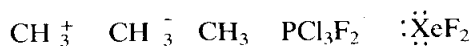
วานเดียมไอออน (V⁴⁺) มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนตัวเดียวใน d ออร์บิทัล (3 d¹) สถานะพื้นของ VCl₄ จึงเป็น (e)¹ ซึ่งทำให้โมเลกุล VCl₄ มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กเป็นแบบพาราแมกเนติกสอดคล้องกับผลการทดลอง พลังงานที่ใช้กระตุ้นอิเล็กตรอนจากระดับ e ไปยัง t₂^{*} อยู่ในช่วงใกล้อินฟราเรดซึ่งมีการดูดกลืนแสงมากที่สุดที่ตำแหน่ง 9,010 cm⁻¹ ดังนั้น Δ_t สำหรับโมเลกุล VCl₄ จึงมีค่า 9,010 cm⁻¹ ส่วนค่า ε (molar extinction coefficient) ของ e → t₂^{*} ทราน-

ลิชันเท่ากับ 130 ซึ่งมีค่าสูงกว่าในออกตาฮีดรัล โดยทั่วไป เทตราฮีดรัลลิแกนด์ฟิลด์สปลิทติง (Δ_t) มีค่าน้อยกว่าออกตาฮีดรัลลิแกนด์ฟิลด์สปลิทติง (Δ_o) มาก เมื่อเทียบอ็อกอนของโลหะกับลิแกนด์ชนิดเดียวกันพบว่า $\Delta_t \approx \frac{4}{9} \Delta_o$ ความสัมพันธ์นี้ใช้ได้ดีสำหรับสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความยาวพันธะระหว่างโลหะกับลิแกนด์ในออกตาฮีดรัลใกล้เคียงกับในเทตราฮีดรัล เนื่องจาก Δ_t มีค่าน้อยดังกล่าวแล้ว สารประกอบเชิงซ้อนเทตราฮีดรัลของโลหะทรานสิชันทุกตัวจึงมีการจัดอิเล็กตรอนในสถานะพื้นเป็นแบบสปีนสูง

นอกจาก VCl_4 แล้ว ตัวอย่างสารประกอบเชิงซ้อนเทตราฮีดรัลตัวอื่น ได้แก่ สารประกอบเชิงซ้อนของ Co^{2+} (d^7) เช่น $CoCl_4^{2-}$, $Co(NCS)_4^{2-}$, $Co(OH)_4^{2-}$ เป็นต้น

แบบฝึกหัดบทที่ 9

- จำนวนสเตริก (Steric number) คืออะไร โมเลกุลต่อไปนี้ : I_3^- , SO_2 , IF_4^- มีจำนวนสเตริกเป็นเท่าใด โครงสร้างที่ถูกต้องของโมเลกุลดังกล่าวเป็นอย่างไร
- จงทำนายโครงสร้างของโมเลกุลต่อไปนี้ โดยใช้ทฤษฎี VSEPR พร้อมทั้งแสดงเหตุผลด้วย



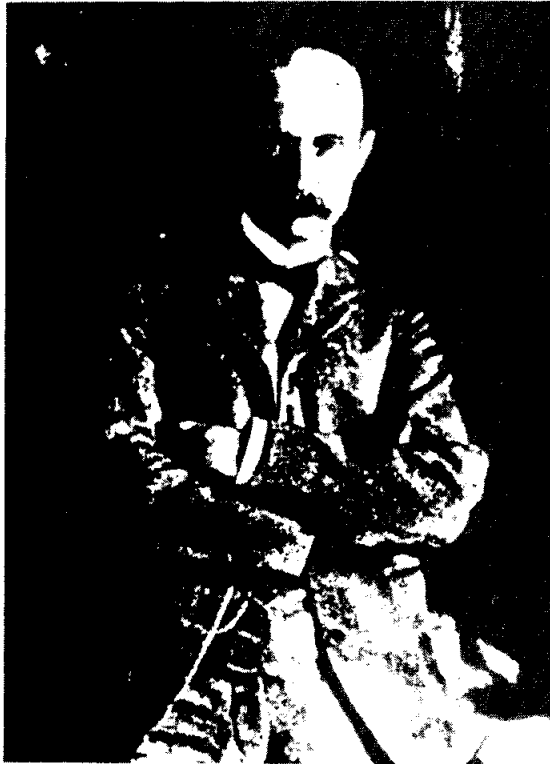
- ค่าคริสตัลฟิลด์สปลิตติง (Δ) ใช้บอกคุณสมบัติทางแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อนได้อย่างไร ให้อธิบายพร้อมยกตัวอย่างเปรียบเทียบโดยชัดเจน
- ใช้ทฤษฎีวาเลนซ์บอนด์ อธิบายการเกิดโมเลกุลต่อไปนี้
 - $Ni(H_2O)_6^{2+}$ โครงสร้างแบบออกตาฮีดรอล
 - PtH_4^{2+} โครงสร้างแบบระนาบจัตุรัส
- จงให้เหตุผลว่าทำไมเราจึงไม่เคยพบสารประกอบ OF_6 ในขณะที่ SF_6 ซึ่งเป็นสารประกอบในกลุ่มเดียวกัน เป็นสารประกอบที่เรารู้จักกันแพร่หลาย
- จงอภิปรายการสร้างโมเลกุล $(ML_6)^{3+}$ ด้วยทฤษฎีโมเลกุลออร์บิทัล ถ้า M มี 4 s, 3 p และ 3 d เป็นวาเลนซ์ออร์บิทัล L หมายถึง ลิแกนด์ และโมเลกุลดังกล่าวมีโครงสร้างแบบออกตาฮีดรอล (ให้เขียนฟังก์ชันคลื่นแบบ LCAO-MO)
- ทฤษฎีลิแกนด์ฟิลด์ ต่างกับทฤษฎีคริสตัลฟิลด์อย่างไร
- จงเรียงลำดับพลังงานของ d ออร์บิทัลทั้ง 5 ในสารประกอบเชิงซ้อน $PtCl_4^{2-}$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบระนาบจัตุรัส พร้อมให้เหตุผล
- สารประกอบ $CoCl_4^{2-}$ มีโครงสร้างแบบเตตราฮีดรอล ดูดกลืนแสงได้มากที่สุดตรงตำแหน่ง $3,300 \text{ cm}^{-1}$ และการจัดอิเล็กตรอนใน d-ออร์บิทัลของ Co^{2+} เป็นแบบ $3 d^7$
 - จงเขียนรูปแสดงฟังก์ชันคลื่นที่เขียนของโมเลกุลตัวนี้
 - เขียนแผนภาพลิแกนด์ฟิลด์ของ $CoCl_4^{2-}$ พร้อมทั้งแสดงการจัดอิเล็กตรอนลงในแผนภาพตรงสภาวะพื้น
 - การจัดอิเล็กตรอนในข้อ ข) เป็นแบบสปินสูงหรือสปินต่ำ เพราะเหตุใด
 - ให้ทำนายว่าสารประกอบ $CoBr_4^{2-}$ และ $Co(OH)_4^{2-}$ ควรดูดกลืนแสงมากที่สุดตรงความถี่สูงกว่าหรือต่ำกว่า $CoCl_4^{2-}$

จ) พันธะที่เกิดจากการเกยกันระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์กับ t_2 ออร์บิทัลในเตตราฮีดรอล และพันธะที่เกิดจากการเกยกันระหว่างออร์บิทัลของลิแกนด์กับ e_g ออร์บิทัลในออกตาฮีดรอล อันไหนแข็งแรงกว่ากัน เพราะเหตุใด

10. ทำไมสารประกอบเชิงซ้อนของ Zn^{2+} ส่วนใหญ่จึงไม่มีสี กำหนดให้ $Zn : 3d^{10} 4s^2$
11. จงเขียนแผนภาพคริสตัลฟิลด์ สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $Co(NH_3)_6^{3+}$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบออกตาฮีดรอล พร้อมทั้งแสดงการจัดอิเล็กตรอนตรงสภาวะพื้น
12. ถ้าการจัดอิเล็กตรอนตรงสภาวะพื้นของสารประกอบ $Fe(CN)_6^{4-}$ เป็นแบบ

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_{x^2-y^2, z^2})^4 (\sigma_{x,y,z})^6 (\pi_{xy, yz, zx})^6$$

จงเขียนแผนภาพลิแกนด์ฟิลด์สำหรับโมเลกุลตัวนี้ พร้อมทั้งแสดงการจัดอิเล็กตรอน



แมกซ์ พลังค์ (1858–1947) เป็นอัจฉริยะทั้งด้านดนตรีและวิทยาศาสตร์ เขาได้รับปริญญาเอกทางฟิสิกส์เชิงทฤษฎีจากมหาวิทยาลัยมิวนิกในปี 1879 ในปี 1888 เขาดำรงตำแหน่งผู้อำนวยการของสถาบันทางฟิสิกส์เชิงทฤษฎี ในมหาวิทยาลัยเบอร์ลินซึ่งสถาบันนี้ได้ก่อตั้งขึ้นมาเพื่อตัวเขาโดยเฉพาะ พลังค์เป็นประธานของสมาคมไกเซอร์วิลเฮล์ม (ซึ่งต่อมาเปลี่ยนชื่อเป็น สมาคมแมกซ์ พลังค์) ตั้งแต่ปี 1930 จนถึงปี 1937 ซึ่งเป็นปีที่เขาถูกบังคับให้เกษียณโดยรัฐบาลนาซี พลังค์ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 1918 ชีวิตส่วนตัวของพลังค์เป็นคนอภักพมาก ลูกสาว 2 คนตายตอนคลอด บุตรชายคนหนึ่งตายระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 1 บุตรชายอีกคนถูกตัดสินประหารชีวิตในสงครามโลกครั้งที่ 2 เพราะมีส่วนร่วมในการพยายามบุกสังหารฮิตเลอร์ในปี 1944