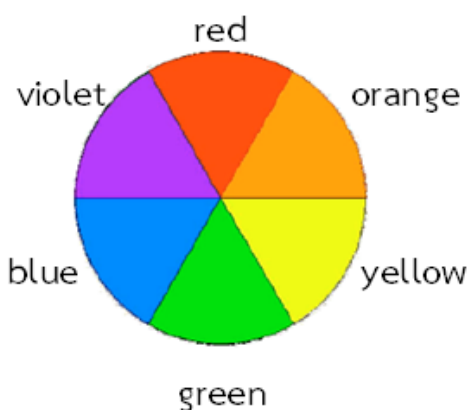


อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบอนินทรีย์

Electronic Spectra of Inorganic Compounds

บทนำ

สารประกอบโคออร์ดิเนชัน (coordination compounds) ส่วนใหญ่มักมีสีสดใส ต่างจากสารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) ที่ไม่มีสี สาเหตุเกิดจากการทรานซิชัน (transition) หรือการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนระหว่างออร์บิทัลของโมเลกุล (molecular orbitals) เมื่อ d-ออร์บิทัลของโลหะอะตอมกลางเกิดพันธะกับออร์บิทัลของลิแกนด์ การย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นได้หลายแบบ โดยอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานแสงที่เหมาะสมเพื่อย้ายระดับพลังงาน พบว่าในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน อิเล็กตรอนจะดูดกลืนช่วงแสงที่มองเห็นได้ (visible light) โดยสีของสารที่เรามองเห็นจะเป็นสีที่เหลือจากการดูดกลืนแสง ซึ่งเป็นสีตรงกันข้ามหรือเรียกว่า สีเติมเต็ม (complementary colors) ดังรูป 3.1 ด้วยเหตุนี้สารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่จึงมีสีสดชัดเจนและมีสีหลากหลาย



รูป 3.1 วงจรสีและสีเติมเต็มของแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (visible light)

การใช้วงจรสีและสีเติมเต็ม ตัวอย่างเช่น ถ้าสารชนิดหนึ่งดูดกลืนแสงสีแดง เราจะมองเห็นสารนั้นมีสีเขียว เนื่องจากเป็นสีเติมเต็มของสีแดง (คู่สีที่อยู่ตรงข้ามกัน) ช่วงความยาวคลื่น เลขคลื่น สีที่ดูดกลืน และสีที่มองเห็น (สีเติมเต็ม) สรุปได้ดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 ช่วงความยาวคลื่น เลขคลื่น สีที่ดูดกลืน และสีที่มองเห็น (สีเติมเต็ม) ของช่วงแสงที่มองเห็นได้

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

(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 404)

การดูดกลืนแสงของสารประกอบอาจไม่ได้ดูดกลืนแสงเพียงสีเดียว แต่อาจดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นผสมกัน สีของสารประกอบที่มองเห็นจึงอาจมีสีผสมกัน ทำให้ได้สารประกอบที่มีสีอื่น ๆ มากกว่าที่ปรากฏในวงกลมสีเต็มเต็ม ดังรูป 3.2

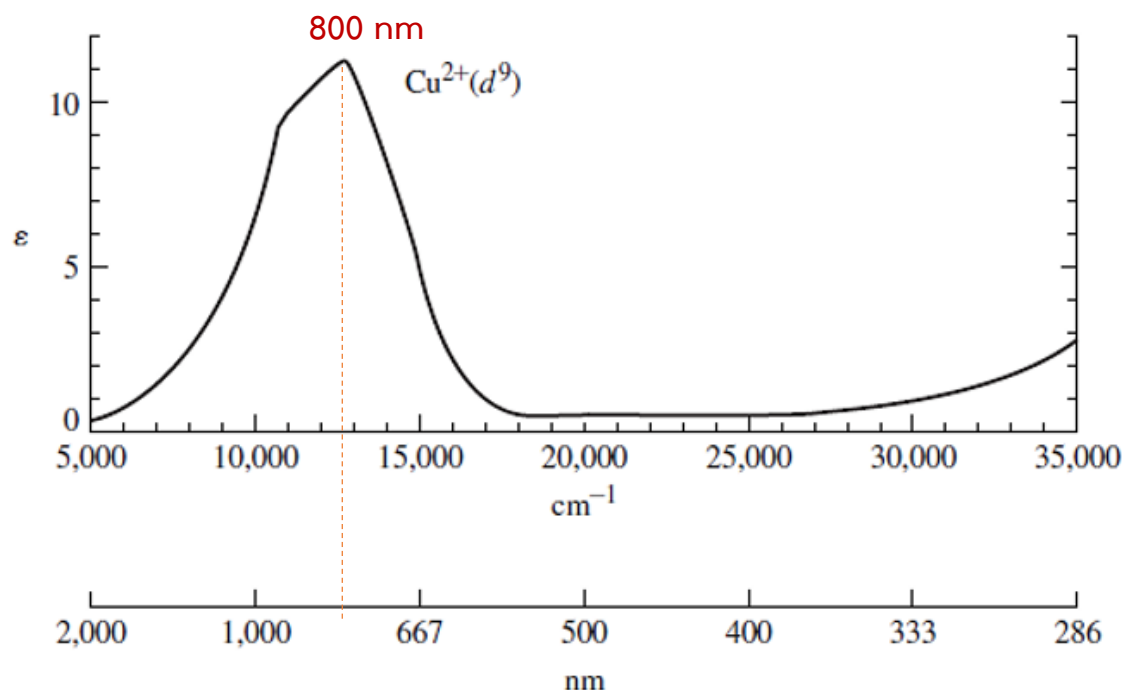
ตัวอย่างเช่น สารประกอบที่มีสีคราม เกิดจากสีม่วงปนกับสีน้ำเงิน



รูป 3.2 สีผสมและสีเต็มเต็ม

อิเล็กโทรนิคสเปกตรัม หรือสเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กตรอน (electronic absorption spectrum) จะแสดงในรูปของกราฟระหว่างค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) กับความยาวคลื่น (wavelength, λ) ในหน่วยนาโนเมตร (nm) หรือเลขคลื่น (wave number) ในหน่วยต่อเซนติเมตร (cm^{-1})

สเปกตรัมของสารประกอบโคออร์ดิเนชันแต่ละชนิดจะแตกต่างกันเป็นลักษณะเฉพาะ และมักเป็นแถบกว้าง เนื่องจากการดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นผสมกัน ตัวอย่างพิจารณา เช่น สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ดังรูป 3.3 ซึ่งดูดกลืนแสงที่ λ ช่วงกว้าง เมื่อละลายน้ำจะเห็นสีของสารเป็นสีน้ำเงินอ่อน (สีฟ้า) ซึ่งเป็นการรวมสีเติมเต็มของสีที่ดูดกลืน โดยตำแหน่งความยาวคลื่นที่มีค่าการดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) เท่ากับ 800 nm

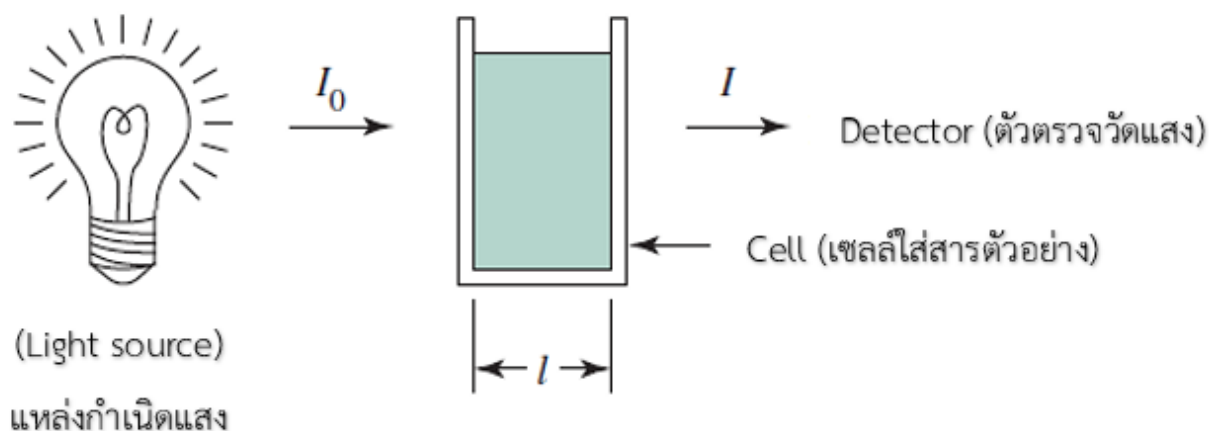


รูป 3.3 สเปกตรัมการดูดกลืนแสงของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 404)

1. การดูดกลืนแสงและกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต (Beer-Lambert Absorption Law)

การดูดกลืนแสงของสารประกอบจะอาศัยกฎของเบียร์และแลมเบิร์ตในการอธิบาย โดยจะไม่พิจารณาถึงการกระเจิงแสง (scattering) และการสะท้อนกลับ (reflection) ของแสงบนผิวของเซลล์ใส่สารตัวอย่าง



รูป 3.4 การดูดกลืนแสงของสารละลายตัวอย่าง

จากรูป 3.4 ค่าการดูดกลืนแสงของสารสามารถคำนวณได้ตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต ดังสมการ 3.1

$$\log \frac{I_0}{I} = \underline{A} = \epsilon lc \quad \text{.....(3.1)}$$

เมื่อ I_0 คือ ความเข้มของแสงที่ตกกระทบ (intensity of incident light)

I คือ ความเข้มของแสงที่ผ่านออกมา (intensity of transmitted light)

A คือ ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance)

ϵ คือ ค่าสภาพดูดกลืนโมลาร์ (molar absorptivity) หน่วย $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

l คือ ความยาวของสารละลายที่แสงผ่าน (length through solution) หน่วย cm

c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วย โมลาร์ (mol L^{-1} , M)

จากสมการ 3.1 จะเห็นว่า ค่าการดูดกลืนแสง (A) ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวอย่าง ความเข้มข้น และระยะทางที่แสงผ่านสารตัวอย่าง เมื่อแทนค่าและหน่วยลงไปในสมการ จะทำให้ค่า A ไม่มีหน่วยและไม่ขึ้นกับทิศทาง พบว่า ณ ความยาวคลื่นค่าหนึ่งที่กำหนด ถ้าค่า $A = 1.0$ แสดงว่าสารตัวอย่างสามารถดูดกลืนแสงได้ 90 เปอร์เซ็นต์ และถ้า ค่า $A = 2.0$ แสดงว่าสารตัวอย่างสามารถดูดกลืนแสงได้ 99 เปอร์เซ็นต์ เป็นต้น

2. เลขควอนตัมของอะตอมหลายอิเล็กตรอน (quantum numbers of multielectron atoms)

ดังที่ได้กล่าวมา การดูดกลืนแสงเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากระดับพลังงานต่ำไปสู่ระดับพลังงานที่สูงขึ้น และปรากฏเป็นแบนด์ (bands) ในสเปกตรัม โดยจำนวนแบนด์และตำแหน่งของแบนด์ขึ้นอยู่กับชนิดของการทรานซิชันระหว่างระดับพลังงานต่าง ๆ (ตัวอย่างสเปกตรัมดังรูป 3.3) ระดับพลังงานเหล่านี้เกิดขึ้นจากอิเล็กตรอนในอะตอมเกิดแรงกระทำ (interaction) ระหว่างกัน และอธิบายได้โดยอาศัยหลักของกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics)

เลขควอนตัม (quantum numbers) เป็นตัวเลขที่ถูกกำหนดขึ้นจากการแก้สมการคณิตศาสตร์ทางกลศาสตร์ควอนตัม เพื่อใช้อธิบายพฤติกรรมและสมบัติของอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนแต่ละตัวจะมีชุดของเลขควอนตัม (quantum numbers) เป็นค่าเฉพาะ เลขควอนตัมมี 4 ชนิด สรุปได้ดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 เลขควอนตัมทั้งสี่ชนิดของอิเล็กตรอน

ลำดับ	ชนิดของเลขควอนตัม	สัญลักษณ์	การอธิบายเกี่ยวกับอิเล็กตรอน
1	Principle quantum number	n	ชั้นหรือวงที่อิเล็กตรอนอยู่
2	Orbital angular momentum quantum number	l	ขอบเขตหรือรูปร่างการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน
3	Magnetic quantum number	m_l	ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน
4	Electron spin quantum number	m_s	สปินของอิเล็กตรอน

ตัวอย่างเช่น อิเล็กตรอน 1 ตัว ที่บรรจุใน 1s-ออร์บิทัล ดังแผนภาพ 

จะมีเลขควอนตัมทั้งสี่ ได้แก่ $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = \frac{1}{2}$

(อิเล็กตรอนอยู่ในชั้นหรือวงที่ 1 เคลื่อนที่มีทิศทางเป็นทรงกลม และสปินขึ้น)

อะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว เลขควอนตัมของอะตอมจะเป็น เลขควอนตัมรวม ของทุกอิเล็กตรอน ในอะตอมนั้น โดยเลขควอนตัมแม่เหล็กรวมและเลขควอนตัมสปินรวม จะใช้สัญลักษณ์เป็น M_L และ M_S ตามลำดับ

$$\underline{M_L} = \sum m_l \quad \text{.....(3.2)}$$

$$\underline{M_S} = \sum m_s \quad \text{.....(3.3)}$$

รูปแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละตัว มีได้ทั้งรูปแบบที่อยู่ในระดับพลังงานสถานะพื้น (ground state) และสถานะกระตุ้น (excited state) โดยจะต้องเป็นไปตาม หลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) ที่ว่า “อิเล็กตรอนแต่ละตัวในอะตอมต้องไม่มีเลขควอนตัมทั้งสี่เหมือนกันทั้งหมด”

รูปแบบการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในอะตอมแต่ละแบบ จะเรียกว่า “ไมโครสเตท (microstate)” ตัวอย่างพิจารณา เช่น อะตอมคาร์บอน C ($1s^2 2s^2 2p^2$) ออร์บิทัลที่มีระดับพลังงานสูงสุดและมีอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็ม คือ 2p-ออร์บิทัล โดยอิเล็กตรอนแต่ละตัวใน 2p จะมีเลขควอนตัม คือ

$$n = \underline{2}, \quad l = 1, \quad m_l = -1 \text{ หรือ } 0 \text{ หรือ } +1, \quad m_s = +\frac{1}{2} \text{ หรือ } -\frac{1}{2}$$

$$\text{ดังนั้น } M_L = \sum m_l = -2, -1, 0, 1, 2$$

$$M_S = \sum \underline{m_s} = -1, 0, 1$$

อิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัว สามารถบรรจุใน p-ออร์บิทัลทั้งสามชนิด (p_x, p_y, p_z) ได้ถึง 15 แบบ ตัวอย่าง
 แสดงการบรรจุอิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัว และการเขียน microstate ที่ ground state และ excited state แสดง
 ได้ดังตาราง 3.3 โดยจะเห็นว่าการเขียน microstate จะแสดงด้วยตัวเลขค่า m_l ยกกำลังด้วยเครื่องหมาย +, -
 ซึ่งหมายถึง m_s (+ หมายถึง อิเล็กตรอน spin ขึ้น และ - หมายถึง อิเล็กตรอน spin ลง)

เช่น -1^+ หมายถึง อิเล็กตรอนบรรจุอยู่ใน $m_l = -1$ และ spin ขึ้น ($m_s = +1/2$)

m_l $\frac{\uparrow}{-1}$

ตาราง 3.3 ตัวอย่างการบรรจุอิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัวใน 2p-ออร์บิทัลของอะตอมคาร์บอน และการเขียน microstates

m_l	-1 0 +1	microstates	$M_L = \sum m_l$	$M_S = \sum m_s$
configurations	$\uparrow \uparrow _$	$-1^+, 0^+$	-1	1
	$_ \uparrow \uparrow$	$0^+, +1^+$	+1	1
	$\uparrow _ \uparrow$	$-1^+, +1^+$	0	1
	$\uparrow\downarrow _ _$	$-1^+, -1^-$	-2	0
	$_ \uparrow\downarrow _$	$0^+, 0^-$	0	0
	$_ _ \uparrow\downarrow$	$+1^+, +1^-$	+2	0
		$\left. \begin{array}{l} -1^+, 0^+ \\ 0^+, +1^+ \\ -1^+, +1^+ \end{array} \right\}$ ground state $\left. \begin{array}{l} -1^+, -1^- \\ 0^+, 0^- \\ +1^+, +1^- \end{array} \right\}$ excited state		

การบรรจุที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ 2 อิเล็กตรอนใน p_x , p_y และ p_z orbitals มีได้ทั้งหมด 15 แบบ ที่ไม่ขัดแย้งกับ Pauli exclusion principle ทำให้เกิด 15 microstates (ตาราง 3.4)

ตาราง 3.4 การบรรจุอิเล็กตรอนทั้ง 2 ตัวใน 2p-ออร์บิทัลของคาร์บอนทั้ง 15 แบบ (15 microstates)

แบบที่	m_l			M_L	M_S	microstates
	-1	0	+1			
1	$\uparrow\downarrow$			2	0	$\underline{1^+ - 1^-}$
2	$\uparrow$	$\uparrow$		1	-1	$\underline{1^- 0^-}$
3	$\downarrow$	$\uparrow$		1	0	$\underline{1^+ 0^-}$
4	$\uparrow$	$\downarrow$		1	0	$\underline{1^- 0^+}$
5	$\downarrow$	$\downarrow$		1	1	$\underline{1^+ 0^+}$
6	$\uparrow$		$\uparrow$	0	-1	$1^- -1^-$
7	$\downarrow$		$\downarrow$	0	0	$1^- -1^+$
8		$\uparrow\downarrow$		0	0	$0^+ 0^-$
9	$\uparrow$		$\uparrow$	0	0	$1^+ -1^-$
10	$\downarrow$		$\downarrow$	0	1	$1^+ -1^+$
11		$\uparrow$	$\uparrow$	-1	-1	$0^- -1^-$
12		$\downarrow$	$\downarrow$	-1	0	$0^- -1^+$
13		$\uparrow$	$\uparrow$	-1	0	$0^+ -1^-$
14		$\downarrow$	$\downarrow$	-1	1	$0^+ -1^+$
15			$\uparrow\downarrow$	-2	0	$-1^+ -1^-$

จากตาราง 3.4 เมื่อนำ microstates มีค่า M_L และ M_S เหมือนกันมาสรุปและสร้าง microstate table จะได้ดังตาราง 3.5

ตาราง 3.5 microstate table ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ p^2

		M_S		
		-1	0	+1
M_L	+2		<u>$1^+ 1^-$</u>	
	+1	<u>$1^- 0^-$</u>	<u>$1^+ 0^-$</u> <u>$1^- 0^+$</u>	<u>$1^+ 0^+$</u>
	0	$-1^- 1^-$	$-1^+ 1^-$ <u>$0^+ 0^-$</u> $-1^- 1^+$	$-1^+ 1^+$
	-1	$-1^- 0^-$	$-1^+ 0^-$ $-1^- 0^+$	$-1^+ 0^+$
	-2		$-1^+ -1^-$	

โดยมีเงื่อนไขการเขียนสัญลักษณ์ไมโครสเตตลงในตาราง ดังนี้

- (1) ต้องแน่ใจว่าอิเล็กตรอน 2 ตัวในไมโครสเตตเดียวกันมีเลขควอนตัมทั้งสี่ไม่เหมือนกัน
- (2) การนับจำนวนไมโครสเตตทั้งหมดจะต้องไม่มีไมโครสเตตที่ซ้ำกัน เช่น $(1^+ 0^-)$ และ $(0^- 1^+)$ ถือเป็นไมโครสเตตเดียวกัน หรือ $(0^+ 0^-)$ และ $(0^- 0^+)$ ก็เช่นกัน จะไม่เขียนซ้ำในตารางไมโครสเตต

3. เทอมสัญลักษณ์ของอะตอม (atomic term symbols)

อะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว นอกจากจะบรรจุในออร์บิทัลแบบต่าง ๆ และให้ไมโครสเตท (microstates) แล้ว ยังเกิดแรงกระทำคู่ควบ (coupling) ระหว่างอิเล็กตรอนด้วยกันเอง เนื่องจากอิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่มีประจุและเคลื่อนที่ตลอดเวลา การที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียส (orbit) และหมุนรอบตัวเอง (spin) ไปด้วย จะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก ตามลำดับ

ผลของแรงกระทำระหว่างสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กดังกล่าว จะทำให้เกิดเลขควอนตัมของอะตอม (atomic quantum numbers) อีก 3 ชนิด ได้แก่

- ผลของ orbit-orbit coupling (การคู่ควบระหว่างสนามไฟฟ้า) ทำให้เกิด quantum number L
- ผลของ spin-spin coupling (การคู่ควบระหว่างสนามแม่เหล็ก) ทำให้เกิด quantum number S
- ผลของ spin-orbit coupling (การคู่ควบระหว่างสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก) ทำให้เกิด quantum number J

เลขควอนตัม L , S และ J จะนำไปใช้อธิบายพลังงานและสมมาตรของอะตอมหรือไอออน โดยที่

orbit-orbit coupling: $L = l_1 + l_2 + \dots + l_n$, $[l_1 + l_2 + \dots + l_n] - 1$, $[l_1 + l_2 + \dots + l_n] - 2$, 0 (3.4)

เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 ; $L = 2+2, 2+2-1, 2+2-2, 2+2-3, 2+2-4 = 4, 3, 2, 1, 0$

ค่า L แต่ละค่าจะถูกกำหนดด้วยเทอมสัญลักษณ์ (term symbols) เพื่อใช้บอกระดับพลังงานของอะตอม (atomic energy states) ที่เกิดขึ้นจากผลการคู่ควบ (coupling) โดยถ้า

$L = 0$	<u>หมายถึง S state</u>	} สัญลักษณ์ S, P, D, F, G เหล่านี้ เรียกว่า “term symbols”
$L = 1$	<u>หมายถึง P state</u>	
$L = 2$	<u>หมายถึง D state</u>	
$L = 3$	<u>หมายถึง F state</u>	
$L = 4$	<u>หมายถึง G state</u>	

spin-spin coupling: S มีค่าขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่มาเกิด coupling

- เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่

$$\underline{S} = s_1 + s_2 + \dots s_n, [s_1 + s_2 + \dots s_n] - \underline{1}, \dots 0 \quad \dots(3.5)$$

- เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่

$$\underline{S} = s_1 + s_2 + \dots s_n, [s_1 + s_2 + \dots s_n] - \underline{1}, \dots 1/2 \quad \dots(3.6)$$

เช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ p^2 ; $S = 1/2 + 1/2, 1/2 + 1/2 - 1 = 1, 0$

ค่า S จะถูกนำไปใช้หาค่า “สปิน มัลติพลิตี” (spin multiplicity) ดังนี้

$$\text{spin multiplicity} = 2S + 1 \quad \dots(3.7)$$

จากสมการ 3.7 ถ้า $S = 0$ จะได้ spin multiplicity เท่ากับ 1 (อ่านว่า singlet)

$S = \frac{1}{2}$ จะได้ spin multiplicity เท่ากับ 2 (อ่านว่า doublet)

$S = \underline{1}$ จะได้ spin multiplicity เท่ากับ 3 (อ่านว่า triplet)

$S = \frac{3}{2}$ จะได้ spin multiplicity เท่ากับ 4 (อ่านว่า quartet)

spin multiplicity มีความสำคัญในการอธิบายและทำนายจำนวนแบนด์ในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน โดยจะเป็นตัวเลขที่เขียนเป็นตัวยกทางด้านซ้ายของเทอมสัญลักษณ์ ตัวอย่าง เช่น 1S
 3P 4D 5F

spin-orbit coupling: J นอกจากเลขควอนตัม L และ S แล้ว อะตอมยังมีเลขควอนตัม J โดยค่า J เกิดจากการคู่ควบระหว่างสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก (L และ S) ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

$$J = L+S, \underline{L+S-1}, L+S-2, \dots, |L-S| \quad \dots(3.8)$$

ค่า J นี้จะเขียนเป็นตัวเลขห้อยด้านขวามือของเทอมสัญลักษณ์

ดังนั้น เทอมสัญลักษณ์ (term symbols) ที่สมบูรณ์ จึงอยู่ในรูปทั่วไปคือ $^{2S+1}L_J$ ตัวอย่าง เช่น 3P_0 3P_1 เป็นต้น แต่ปกติมักไม่นิยามระบุค่า J ในเทอมสัญลักษณ์ เพราะเทอมสัญลักษณ์ที่มี spin multiplicity และค่า L เท่ากันจะมีระดับพลังงานจะเท่ากันถึงแม้ค่า J จะแตกต่างกัน เว้นแต่จะตอมอยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กภายนอก เทอมสัญลักษณ์ที่มีค่า J ต่างกันระดับพลังงานจะเกิดการแยก (split) ได้

3.1 การหาเทอมสัญลักษณ์ของอะตอมที่มี 1 อิเล็กตรอน

อะตอมหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนเพียง 1 ตัว การหาเทอมสัญลักษณ์จะทำได้ง่าย โดยคำนวณจากค่า L และ S โดยตรง ตัวอย่างการคำนวณ เช่น

1) กรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ s^1

อิเล็กตรอนจะมีเลขควอนตัม $l = 0$ และ $s = 1/2$

จะได้ค่า $L = 0$ ซึ่งหมายถึง S state

$$S = \underline{1/2}; \text{ spin multiplicity} = 2(1/2)+1 = 2$$

ดังนั้น term symbol คือ 2S

2) กรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ p^1

อิเล็กตรอนจะมีเลขควอนตัม $l = 1$ และ $s = 1/2$

จะได้ค่า $L = 1, 0$ ซึ่งหมายถึง S state และ P state ตามลำดับ

$$S = \underline{1/2}; \text{ spin multiplicity} = 2(1/2)+1 = 2$$

ดังนั้น term symbol คือ 2S และ 2P

3.2 การหาเทอมสัญลักษณ์ของอะตอมที่มีหลายอิเล็กตรอน

อะตอมหรือไอออนที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว การหาเทอมสัญลักษณ์จะยุ่งยากเนื่องจากอิเล็กตรอนเกิดแรงกระทำคู่ควบ (coupling) ระหว่างกัน โดยพบว่า ถ้าหา term symbols จากการคำนวณ L และ S แล้ว ต้องนำมาพิจารณาเลือกเฉพาะ term symbols ที่เป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli Exclusion Principle) เท่านั้น ตัวอย่างพิจารณา เช่น

- กรณีอะตอมคาร์บอน (C) มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $1s^2 2s^2 2p^2$ อิเล็กตรอนที่พิจารณาจะเป็นอิเล็กตรอนวงนอกที่บรรจุในออร์บิทัลไม่เต็ม นั่นคือ $2p^2$

(1) $2p^2$ อิเล็กตรอนแต่ละตัว มีค่า $l = 1$

จะได้ค่า $L = 1+1, 1+1-1, 0 = 2, 1, 0$

เมื่อ $L = 2$; หมายถึง D state

เมื่อ $L = 1$; หมายถึง P state

เมื่อ $L = 0$; หมายถึง S state

(2) จำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่ (2 ตัว)

จะได้ค่า $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, 0 = 1, 0$

เมื่อ $S = 1$; spin multiplicity $= 2(1)+1 = 3$

เมื่อ $S = 0$; spin multiplicity $= 2(0)+1 = 1$

ดังนั้น term symbols ทั้งหมด ได้แก่ $^3D, ^3P, ^3S, ^1D, ^1P, ^1S$

แต่เมื่อพิจารณา term symbols ที่เป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี จะเหลือเพียง 3 terms คือ

$^1D, ^3P$ และ 1S

- กรณีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^n (ได้แก่ โลหะทรานซิชัน)

การหาเทอมสัญลักษณ์จะเริ่มจากการเขียนและสร้างตารางไมโครสเตต (microstate table) ดังที่กล่าวมา โดยพบว่าการจัดเรียงแบบ d^n จะได้ตารางขนาดใหญ่และซับซ้อน ในที่นี้จึงไม่ขอกล่าวถึงรายละเอียด แต่จะนำเทอมสัญลักษณ์ที่ได้มาใช้อธิบายและทำนายสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนที่สนใจต่อไป

ตัวอย่างเช่น โลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 จะมีทั้งหมด 45 ไมโครสเตต (เนื่องจากมี $M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$ และ $M_S = 1, 0, -1$) เมื่อหา term symbols ตามหลักที่กล่าวมา จะได้ $^1S, ^1D, ^1G, ^3P$, และ 3F

เทอมสัญลักษณ์ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^n สรุปได้ดังตาราง 3.6

ตาราง 3.6 Term symbols ของไอออนอิสระ (free ion) ที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 – d^{10}

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

(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 413)

จากตาราง 3.6 จะเห็นว่าการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^n จะมีชุดของเทอมสัญลักษณ์เหมือนกับของ d^{10-n} เพราะมีจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยวเท่ากัน เช่น d^1 จะมีเทอมสัญลักษณ์เหมือน d^9 นั่นคือ 2D

3.3 การหาเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น (ground state term symbol) ของไอออนอิสระ

เทอมสัญลักษณ์ที่มีความสำคัญสำหรับการอธิบายและทำนายลักษณะสเปกตรัมการดูดกลืนแสง คือ **เทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น** (ground state term symbol) ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำสุดและเป็นที่อยู่ของอิเล็กตรอนส่วนใหญ่ หลักเกณฑ์ในการพิจารณาว่าเทอมสัญลักษณ์ใดเป็น ground state term ประกอบด้วยขั้นตอนต่อไปนี้

หลักเกณฑ์ในการหา ground state term

- (1) เป็นเทอมสัญลักษณ์ที่มี spin multiplicity สูงสุด
- (2) ถ้ามีเทอมสัญลักษณ์ที่ spin multiplicity สูงสุดเท่ากันมากกว่า 1 เทอม ให้เลือกเทอมที่มีค่า L สูงสุด

ตัวอย่างเช่น การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 มีเทอมสัญลักษณ์ ได้แก่ $^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$ (ตาราง 3.6) เมื่อใช้หลักเกณฑ์ข้างต้น จะได้ ground state term คือ 3F

เทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นของไอออนอิสระที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^1 - d^{10} สามารถสรุปได้ดังตาราง 3.7 ซึ่งจะนำไปใช้อธิบายเกี่ยวกับการย้ายระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electronic transition) และทำนายจำนวนแบนด์ (bands) ในสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนในหัวข้อถัดไป

ตาราง 3.7 Ground state term symbols ของการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 - d^{10}

การจัดเรียงอิเล็กตรอน	Ground state term symbols
d^1 และ d^9	2D
d^2 และ d^8	3F
d^3 และ d^7	4F
d^4 และ d^6	5D
d^5	6S

3.4 การแยกระดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึก (splitting of term symbols in crystal field)

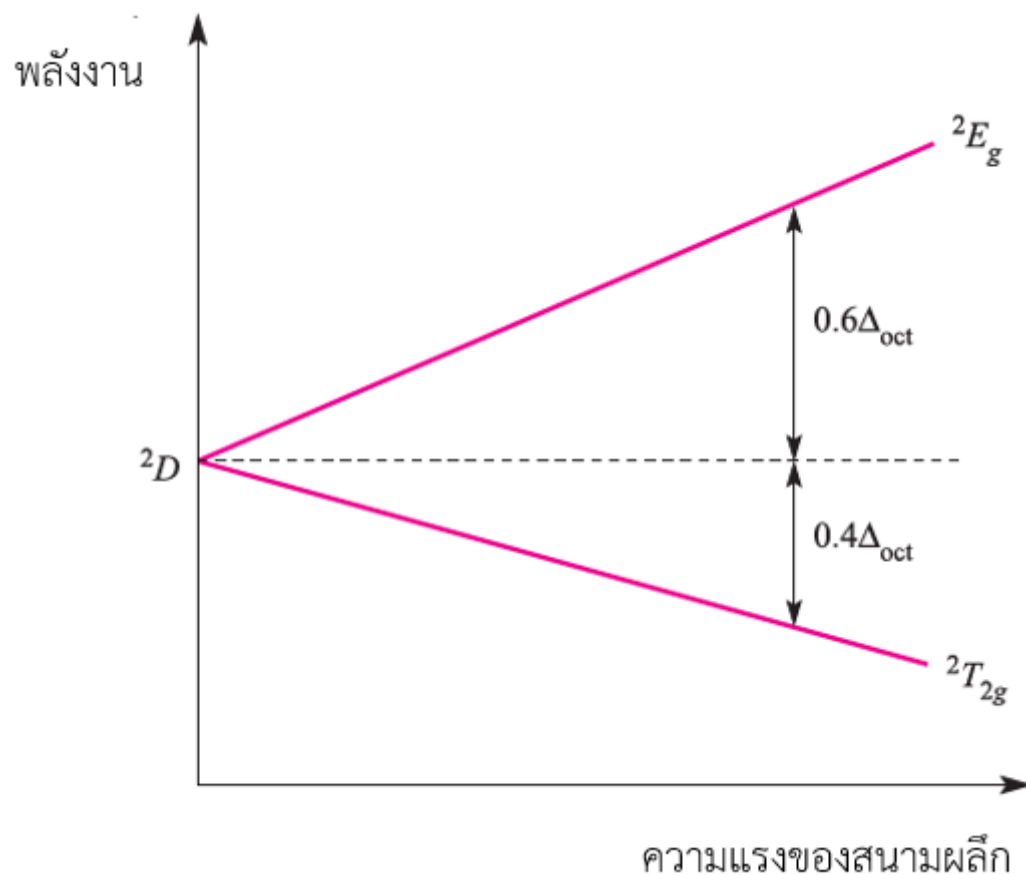
เทอมสัญลักษณ์ของไอออนอิสระ (free ions) เมื่อมีลิแกนด์มาล้อมรอบเพื่อเกิดสารประกอบเชิงซ้อน จะส่งผลให้เกิดการแยก (split) ของระดับพลังงาน (atomic energy states) เป็นสถานะย่อย (substates) อันเนื่องมาจากสนามผลึกของลิแกนด์ และมีลักษณะเหมือนการแยกระดับพลังงานย่อยของ p, d, หรือ f-ออร์บิทัล สรุปดังตาราง 3.8

ตาราง 3.8 การแยกของ term symbols ในสนามผลึกทรงแปดหน้า (octahedral crystal field)

Term symbols	เทอมสัญลักษณ์ย่อยในสนามผลึก
S	A_{1g} A = single degenerate หมายถึง เทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึกที่มีพลังงานเท่ากัน 1 ระดับพลังงาน
P	T_{1g} E = doubly degenerate หมายถึงเทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึกที่มีพลังงานเท่ากัน 2 ระดับพลังงาน
D	$E_g + T_{2g}$ T = triply degenerate หมายถึง เทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึกที่มีพลังงานเท่ากัน 3 ระดับพลังงาน
F	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	$E_g + 2T_{1g} + T_{2g}$
I	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

นอกจากนี้ สนามผลึกที่มีศูนย์กลางความสมมาตร เช่น สนามผลึกทรงแปดหน้า (octahedral field) เทอมสัญลักษณ์ระดับพลังงานย่อยจะมีตัวห้อย g กำกับ เช่น T_{2g} (ดังตาราง 3.8) แต่ถ้าสนามผลึกที่ไม่มีศูนย์กลางความสมมาตร เช่น สนามผลึกทรงสี่หน้า (tetrahedral field) จะไม่มีตัวห้อย g ในเทอมสัญลักษณ์

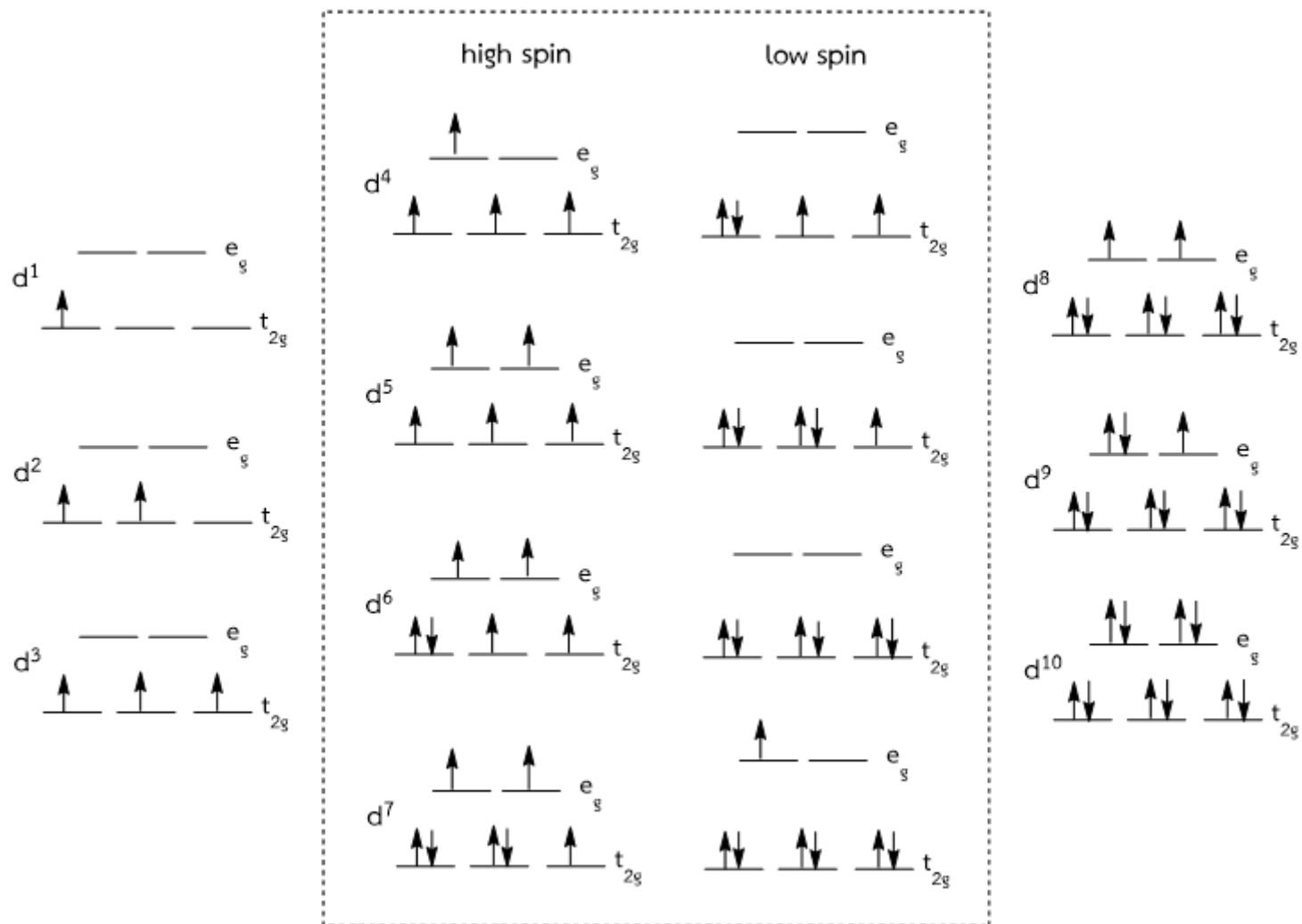
แผนภาพการแยกระดับพลังงานของไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^1 ในสนามผลึก แสดงดังรูป 3.5 ผลต่างของพลังงานระหว่าง ${}^2T_{2g}$ กับ 2E_g มีค่าเท่ากับ Δ_o (octahedral splitting energy) ของสารประกอบนั้น ๆ และเป็นพลังงานที่อิเล็กตรอนดูดกลืนและย้ายระดับพลังงาน



รูป 3.5 แผนภาพการแยกระดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยของ 2D ในสนามผลึกทรงแปดหน้า
สำหรับไอออนโลหะที่มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^1

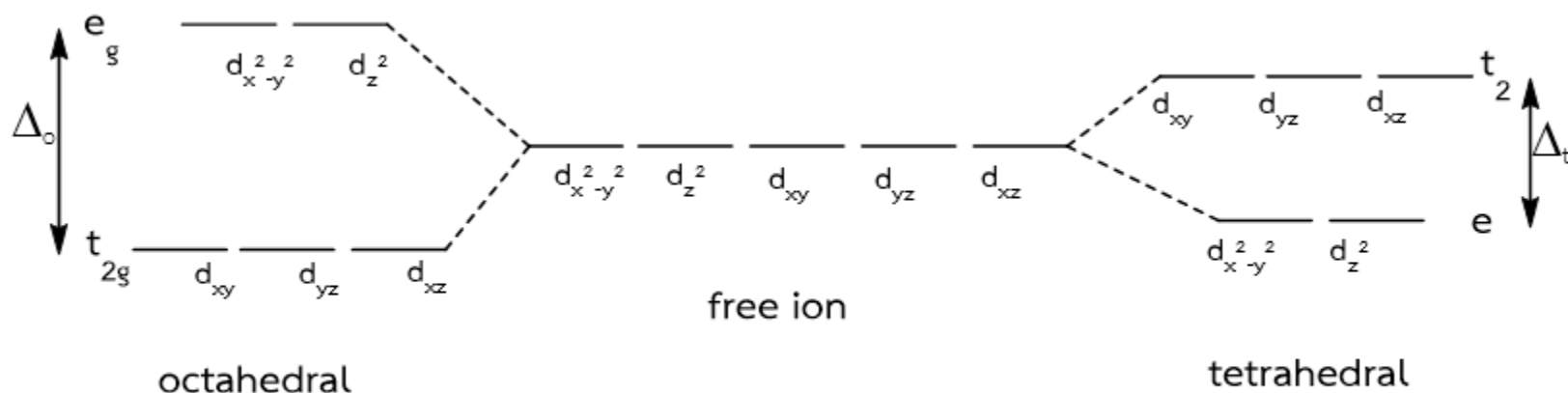
(ที่มา: Housecroft and Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd edition, 2005: 575)

ดังที่กล่าวมา ไอออนที่จัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^9 เช่น Cu^{2+} มีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้นเป็น 2D เหมือนของ d^1 (ดูตาราง 3.7) เมื่ออยู่ในสนามผลึกทรงแปดหน้าจึงแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยคือ 2E_g กับ $^2T_{2g}$ เช่นเดียวกัน (ตาราง 3.8) อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน t_{2g} -ออร์บิทัล ($t_{2g}^1 e_g^0$) การทรานสิชันของอิเล็กตรอนจึงเกิดจาก $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ ในขณะที่ d^9 มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน e_g -ออร์บิทัล ($t_{2g}^6 e_g^3$) (ดูการจัดเรียงอิเล็กตรอนในรูป 3.6) ผลที่เกิดขึ้นคือแผนภาพการแยกระดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยจะสลับกับแผนภาพในรูป 3.5 และการทรานสิชันของอิเล็กตรอนจะเกิดจาก $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$



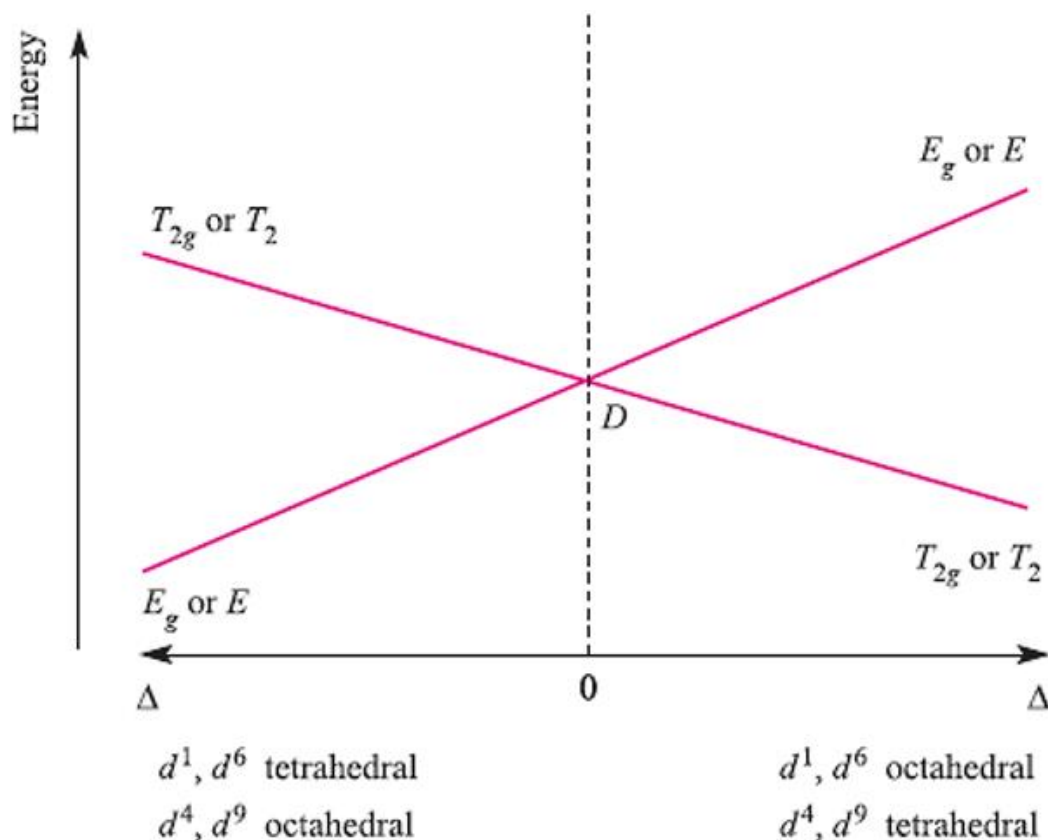
รูป 3.6 การจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^1 – d^{10} ภายใต้สนามผลึกของลิแกนด์แบบทรงแปดหน้า
 (หมายเหตุ กรณี d^4 – d^7 การจัดเรียงอิเล็กตรอนมีทั้งแบบสปินสูงและสปินต่ำขึ้นอยู่กับความแรงของสนามลิแกนด์)

จากกรณีของ d^1 และ d^9 อาจกล่าวเป็นหลักทั่วไปได้ว่า เทอมสัญลักษณ์ย่อยที่ถูกแยกจากเทอมสัญลักษณ์ในสนามผลึกของไอออน d^n ($n = 1$ ถึง 9) จะมีแบบเหมือนกับของ d^{10-n} แต่พลังงานจะกลับกัน ดังจะเห็นได้จากกรณี d^4 และ d^6 เช่นเดียวกัน เนื่องจากการจัดเรียงแบบ d^1 , d^9 และ d^4 , d^6 มีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น (ground state term symbols) เหมือนกัน คือ D state นอกจากนี้ จากความรู้ทางด้านเคมีโคออร์ดิเนชัน การแยกระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลทั้ง 5 ออร์บิทัลเมื่อมีลิแกนด์มาล้อมรอบแบบทรงแปดหน้า (octahedral) และทรงสี่หน้า (tetrahedral) จะสลับกัน (ดังรูป 3.7) ดังนั้นแผนภาพความสัมพันธ์ของการแยกระดับพลังงานของ d^1 , d^4 , d^6 , d^9 ภายใต้สนามผลึกของลิแกนด์แบบต่าง ๆ จึงนำมาสร้างร่วมกันได้ เรียกว่า แผนภาพออร์เกิล (Orgel diagram)



รูป 3.7 การแยกระดับพลังงานของ d-ออร์บิทัลในสนามลิแกนด์ทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้า

แผนภาพออร์เกิลของ d^1 , d^4 (สปินสูง), d^6 (สปินสูง) และ d^9 ในสนามลิแกนด์ทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้า จะมีความสัมพันธ์กันดังรูป 3.8 โดยการแยกระดับพลังงานในสนามผลึกทรงแปดหน้าจะใช้สัญลักษณ์ T_{2g} กับ E_g ส่วนในสนามผลึกทรงสี่หน้าใช้สัญลักษณ์ T_2 กับ E แต่จะไม่แสดงสปิน มัลติพลิตี (spin multiplicity) เนื่องจากขึ้นอยู่กับ d^n แต่ละชนิด



รูป 3.8 แผนภาพออร์เกิล (Orgel diagram) ของ d^1 , d^4 (สปินสูง), d^6 (สปินสูง) และ d^9 ในสนามผลึกของลิแกนด์ทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้า

(ที่มา: Housecroft and Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd edition, 2005: 575)

จากแผนภาพจะเห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนที่ไอออนอะตอมกลางมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^1 , d^4 (สปินสูง), d^6 (สปินสูง) และ d^9 จะเกิดการทรานซิชันจากสถานะพื้นยังไปสถานะกระตุ้นเพียง 1 ทรานซิชัน ทำให้เกิดเพียง 1 แบนด์ (band) ในสเปกตรัมการดูดกลืนแสง โดยที่

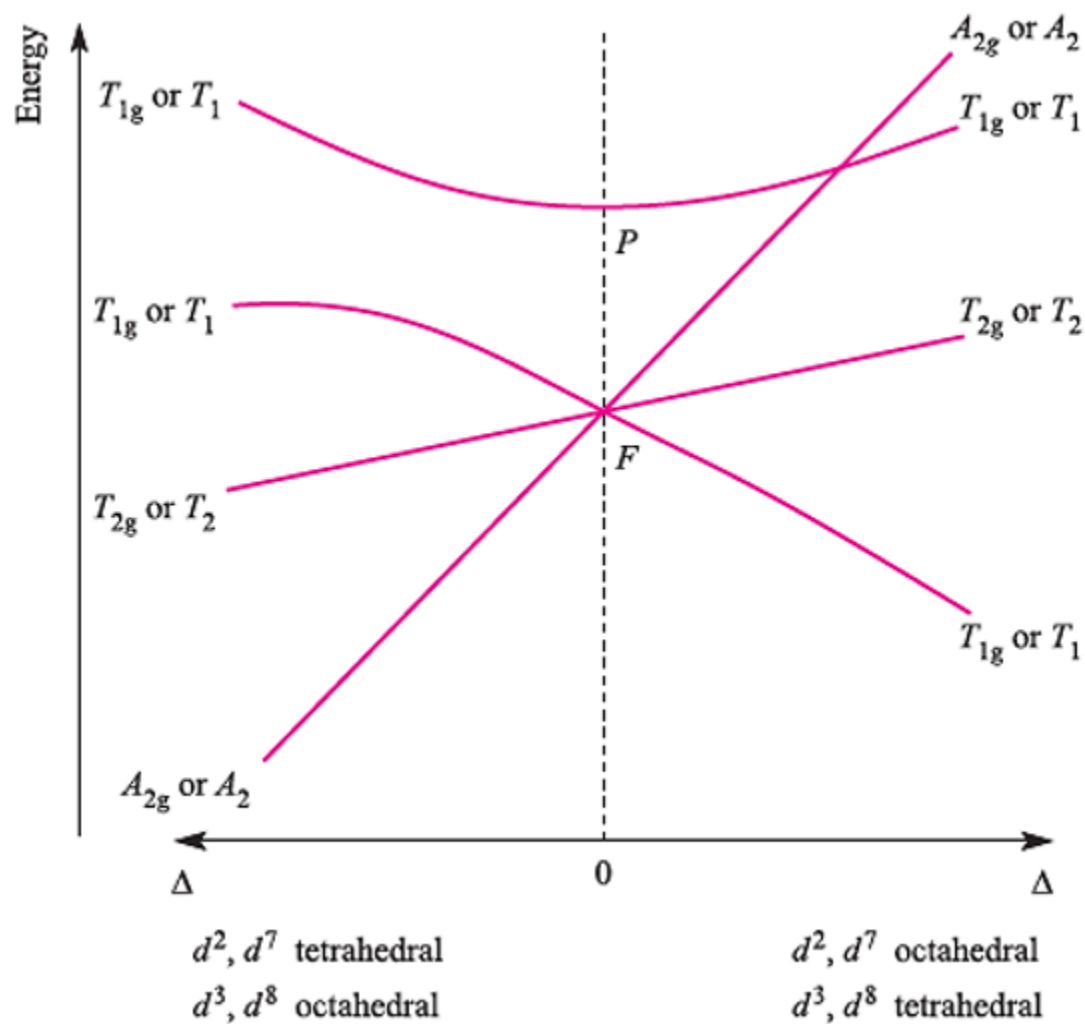
d^1 และ d^6 ในสนามผลึกทรงแปดหน้า เกิดทรานซิชันของ $T_{2g} \rightarrow E_g$

d^4 และ d^9 ในสนามผลึกทรงแปดหน้า เกิดทรานซิชันของ $E_g \rightarrow T_{2g}$

d^1 และ d^6 ในสนามผลึกทรงสี่หน้า เกิดทรานซิชันของ $E \rightarrow T_2$

d^4 และ d^9 ในสนามผลึกทรงสี่หน้า เกิดทรานซิชันของ $T_2 \rightarrow E$

อย่างไรก็ตาม ระดับพลังงานที่สลับกันจะต้องเป็นไปตาม กฎการไม่ตัดกัน (noncrossing rule) ดังจะเห็นได้จากแผนภาพออร์เกิลของ d^2 , d^3 , d^7 (สปินสูง) และ d^8 ดังรูป 3.9 ซึ่งในสภาวะไอออนอิสระ การจัดเรียงอิเล็กตรอนทั้ง 4 แบบนี้จะมีเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น คือ F state และสถานะถัดมาคือ P state โดย F state การแยกระดับพลังงานในสนามผลึกทรงแปดหน้าจะใช้สัญลักษณ์ T_{1g} , T_{2g} และ A_{2g} ส่วนในสนามผลึกทรงสี่หน้าใช้สัญลักษณ์ T_1 , T_2 และ A_2 ส่วน P state ในสนามผลึกทรงแปดหน้าจะเกิดเทอมสัญลักษณ์ย่อยเป็น T_{1g} และสนามผลึกทรงสี่หน้าจะเกิดเทอมสัญลักษณ์ย่อยเป็น T_1



รูป 3.9 แผนภาพออร์เกิล (Orgel diagram) ของ d^2 , d^3 , d^7 (สปินสูง) และ d^9 ในสนามผลึกของลิแกนด์ทรงแปดหน้าและทรงสี่หน้า

(ที่มา: Housecroft and Sharpe, Inorganic Chemistry, 2nd edition, 2005: 576)

ดังนั้น สารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้าของ d^3 ใช้แผนภาพการแยกระดับพลังงานเหมือน d^8 (ทางฝั่งด้านซ้ายของรูป 3.9) สำหรับ d^7 สปินสูงใช้แผนภาพเหมือน d^2 (ทางฝั่งด้านขวาของรูป) นอกจากนี้ สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้าของ d^2 กับ d^7 ในสนามผลึกทรงสี่หน้าใช้แผนภาพออร์บิทัลทางด้านซ้ายของรูป ส่วน d^3 กับ d^8 ใช้แผนภาพออร์บิทัลทางด้านขวาของรูป

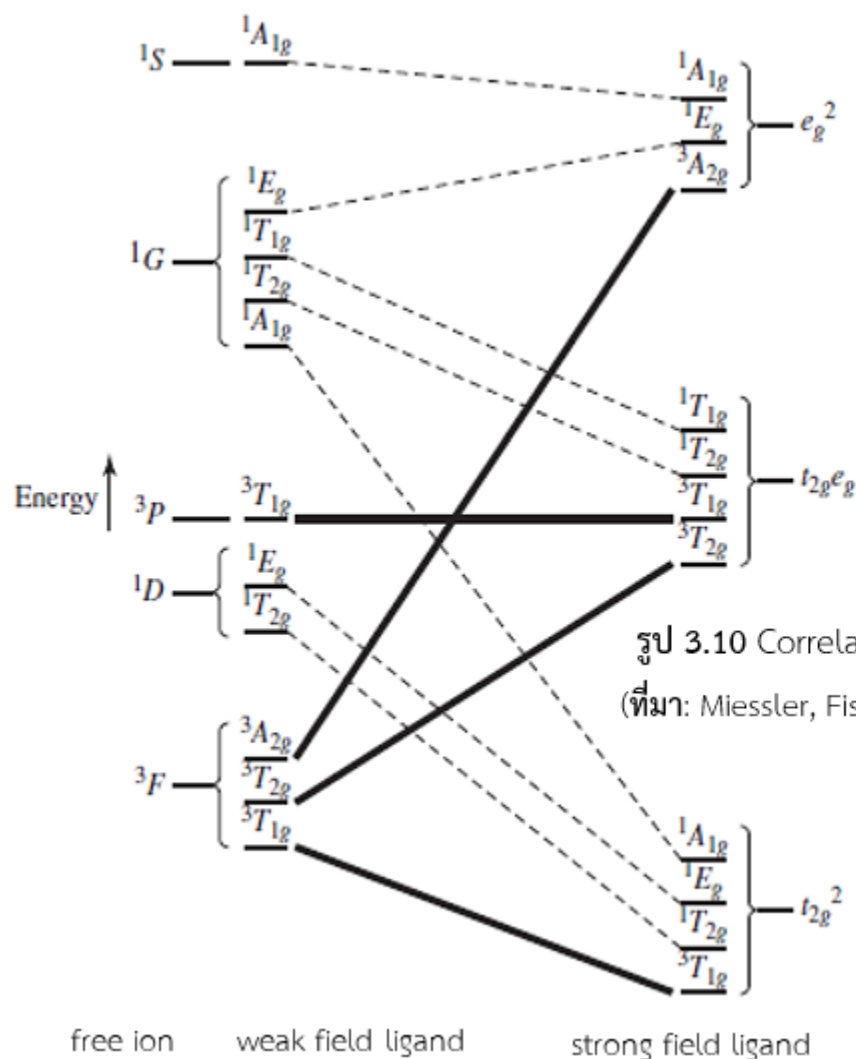
เพื่อป้องกันความสับสน T_{1g} ที่มาจาก P state มักเขียนว่า $T_{1g}(P)$ โดยแผนภาพออร์บิทัลยังคงไม่แสดงสปิน มัลติพลิตี (spin multiplicity) เนื่องจากขึ้นอยู่กับ d^n แต่ละชนิด การจัดเรียงเทอมสัญลักษณ์ย่อย $T_{1g}(F)$ และ $T_{1g}(P)$ มีสมมาตรเหมือนกันในสนามผลึกทรงแปดหน้า สถานะทั้งสองจึงเกิดอันตรกิริยาต่อกันหรือมีการผสมของสถานะมีผลทำให้พลังงานของทั้งสองสถานะเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรง ซึ่งจะโค้งออกจากกันเป็นไปตามกฎการไม่ตัดกัน (noncrossing rule) ที่กล่าวว่า ถ้าสถานะทั้งสองมีสมมาตรเหมือนกันและมีพารามิเตอร์ที่ตัดกัน (cross) สถานะทั้งสองจะผสมกันและหลีกเลี่ยงการตัดกัน จึงทำให้แผนภาพออร์บิทัลที่แสดงพลังงานของสถานะทั้งสองเป็นเส้นโค้งออกจากกัน แทนที่จะเป็นเส้นตรงเหมือนเส้นอื่น ๆ ดังรูป 3.9

4. แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram)

จากแผนภาพออร์เกิล (Orgel diagram) ที่กล่าวมา จะเห็นว่าสามารถใช้ได้กับสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง (high-spin complexes) เท่านั้น พบว่าภายใต้ความแรงของสนามลิแกนด์ที่เพิ่มขึ้น ลำดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์ย่อยต่าง ๆ จะเปลี่ยนไป ทำให้สารประกอบเชิงซ้อนสปินสูงและสปินต่ำมีการแยกระดับพลังงานแตกต่างกัน ส่งผลถึงสเปกตรัมการดูดกลืนแสงที่แตกต่างกันแม้ว่าไอออนอะตอมกลางจะเป็นชนิดเดียวกันก็ตาม แผนภาพความสัมพันธ์ของเทอมสัญลักษณ์กับพลังงานของ d^n ภายใต้สนามของลิแกนด์ที่มีความแรงต่างกัน เรียกว่า **Correlation diagram**

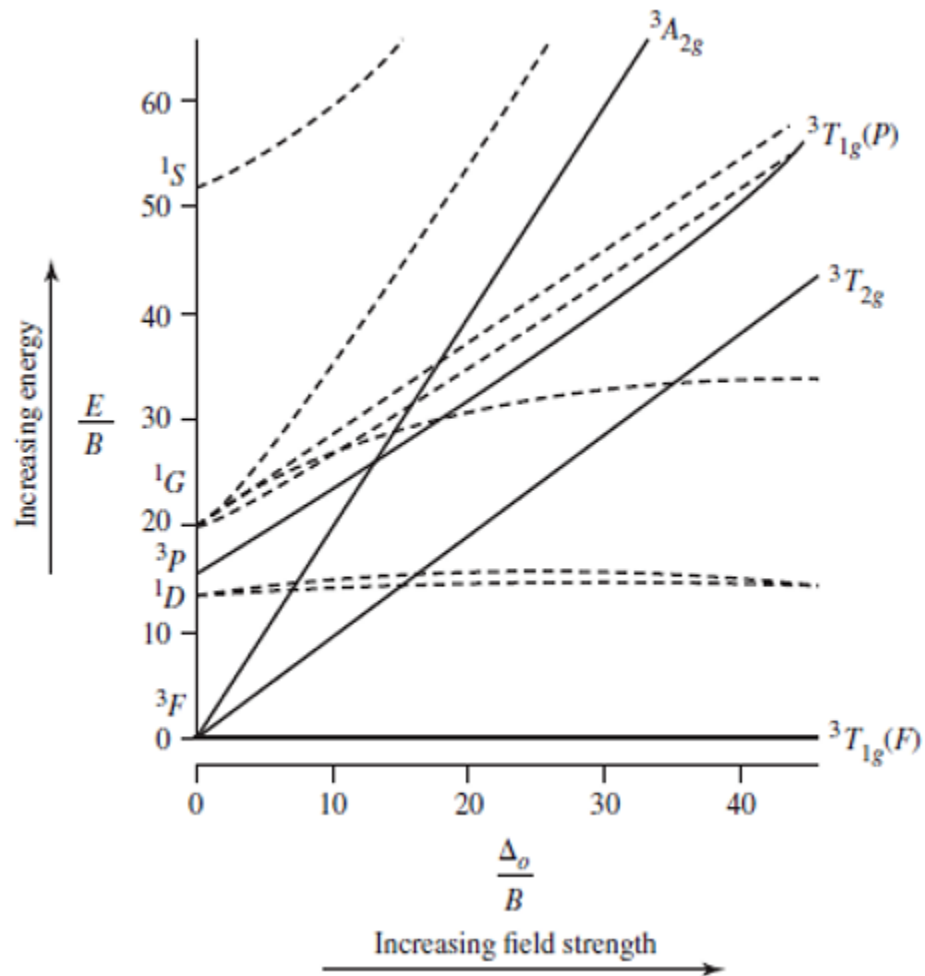
Correlation diagram ตัวอย่างพิจารณา เช่น กรณีแผนภาพของ d^2 ในสารประกอบทรงแปดหน้าทีลิแกนด์มีความแรงต่างกัน ดังรูป 3.10 จะเห็นว่า เมื่อเป็นไอออนอิสระ (ไม่มีสนามผลึก) และมีจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 จะมีเทอมสัญลักษณ์คือ 3F 3P 1G 1D และ 1S (ดูตาราง 3.6) โดย 3F มีพลังงานต่ำสุดเป็นสถานะพื้น เมื่อไอออนโลหะเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์สนามอ่อน (weak-field ligand) เทอมสัญลักษณ์เหล่านี้จะเกิดการแยกเป็นเทอมสัญลักษณ์ย่อยที่มีพลังงานแตกต่างกัน แต่เมื่อไอออนโลหะเกิดอันตรกิริยากับลิแกนด์สนามแรง (strong-field ligand) การแยกจะเกิดมากขึ้นและระดับพลังงานจะเปลี่ยนแปลงไป ส่งผลต่อการทรานซิชันและสเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กตรอนที่แตกต่างกัน

แผนภาพที่ปรับปรุงมาจาก correlation diagram โดยรวบรวมการแยกของเทอมสัญลักษณ์ (term symbols) ของทั้งสารประกอบเชิงซ้อนสปินสูง (ความแรงสนามลิแกนด์น้อย) และสารประกอบเชิงซ้อนสปินต่ำ (ความแรงสนามลิแกนด์มาก) ไว้ด้วยกัน เรียกว่า “แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram)”



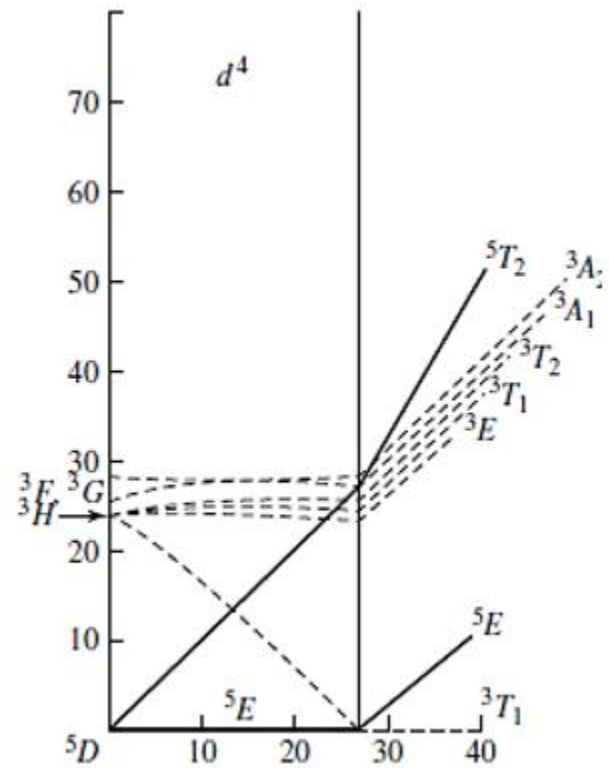
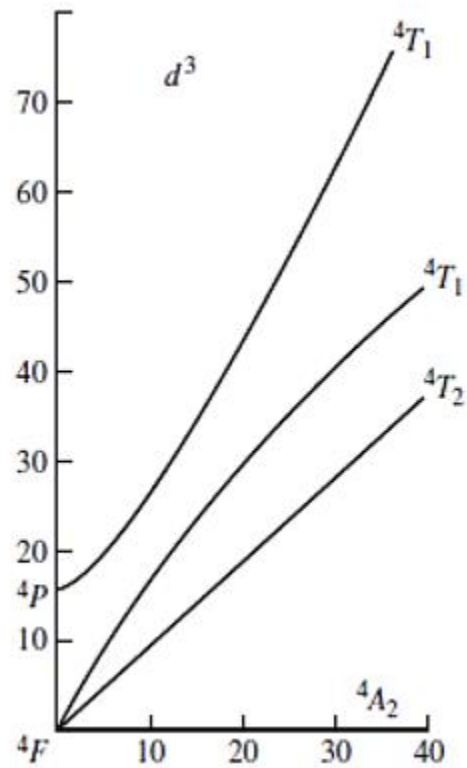
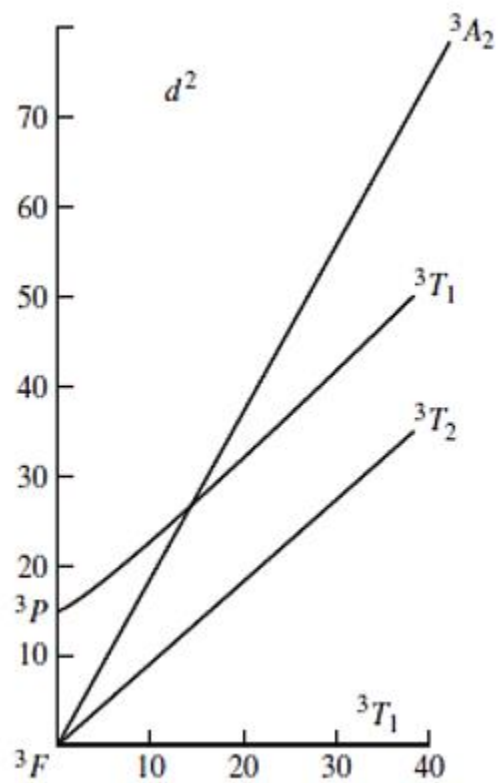
รูป 3.10 Correlation diagram ของ d^2 ในสนามผลึกของลิแกนด์ทรงแปดหน้า
(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 416)

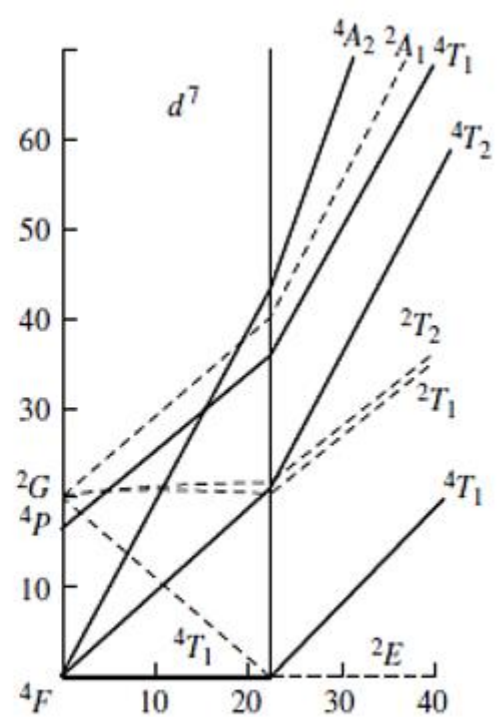
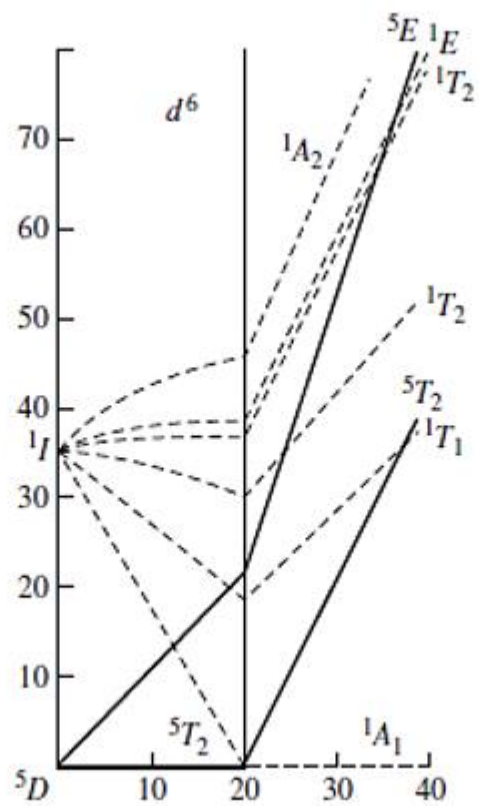
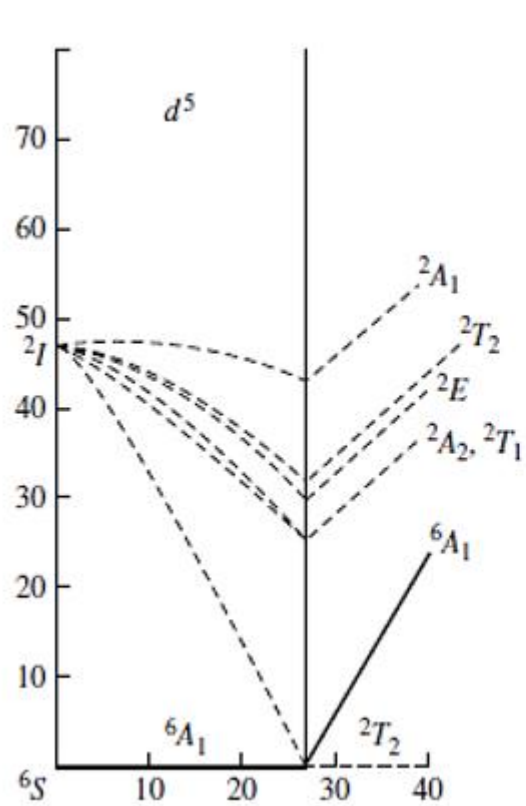
แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram) มีประโยชน์ในการแปลผลของอิเล็กโทรนิคสเปกตร้าของสารประกอบเชิงซ้อนหรือสารประกอบโคออร์ดิเนชัน โดยเป็นแผนภาพที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับพลังงานของเทอมสัญลักษณ์และความแรงของสนามลิแกนด์ ระดับพลังงานต่ำสุดเป็นของ ground state term symbol ขึ้นกับ d^n ของไอออนโลหะ ตัวอย่างเช่น ไอออนโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^2 ระดับพลังงานต่ำสุดคือ 3F และเกิดการแยกเมื่อลิแกนด์มาล้อมรอบตามความแรงของสนามลิแกนด์ โดยมีเทอมสัญลักษณ์ $^3T_{1g}(F)$ เป็นระดับพลังงานย่อยต่ำสุด (ground state) และมีเทอมสัญลักษณ์ที่ระดับพลังงานสูง (excited states) ที่มีสปิน มัลติพลิตี (spin multiplicity) เหมือนกัน คือ $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}(P)$ และ $^3A_{2g}$ ตามลำดับ ดังรูป 3.11 นอกจากนี้ จะเห็นว่า excited states ที่มีค่า spin multiplicity ไม่เท่ากับของเทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น มักแสดงเป็นเส้นประ (---) หรือบางครั้งไม่แสดงในแผนภาพทานาเบ-ซูกาโน เนื่องจากไม่มีความสำคัญต่อการเกิดสเปกตรัมของสารประกอบ



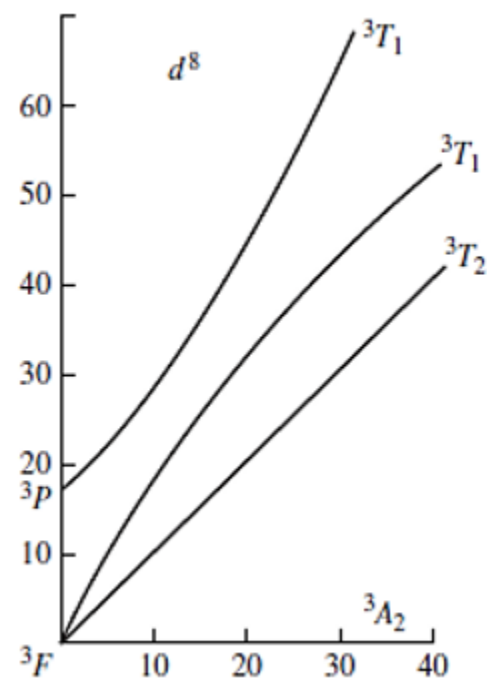
รูป 3.11 Tanabe–Sugano diagram ของ d^2 ในสนามผลึกของลิแกนด์ทรงแปดหน้า
(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 417)

แผนภาพทานาเบ-ซูกาโน (Tanabe-Sugano diagram) จะแสดงเฉพาะกรณีไอออนโลหะ d^2 - d^8 (สรุป ดังรูป 3.12) เนื่องจาก d^1 และ d^9 มีเพียง 1 ทรานซิชัน (d^1 เป็นทรานซิชันระหว่าง $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$ ส่วน d^9 เป็นทรานซิชันระหว่าง $^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$) กรณี d^4 , d^5 , d^6 , d^7 ซึ่งมีทั้งสปินสูงและสปินต่ำ จะแสดงทั้งสองส่วนซึ่ง แบ่งด้วยเส้นในแนวตั้ง ด้านซ้ายมือเป็นของสารเชิงซ้อนสปินสูง และด้านขวามือเป็นของสารเชิงซ้อนสปินต่ำ การพิจารณาว่าสารประกอบเชิงซ้อนนั้นเป็นสารประกอบสปินสูงหรือสปินต่ำ นอกจากพิจารณาจากความแรง ของสนามลิแกนด์แต่ละชนิด อาจต้องใช้หลักฐานอื่นสนับสนุนคือการวัดสมบัติทางแม่เหล็กอีกด้วย แผนภาพ ทานาเบ-ซูกาโนยังมีประโยชน์ในการคำนวณพลังงานการแยกในสนามผลึกทรงแปดหน้า (Δ_o , octahedral splitting energy) ได้ แต่ไม่ขอก้าวถึงในบทนี้





รูป 3.12 Tanabe–Sugano diagrams ของ d^2 - d^8 ในสนามผลึก
 ของลิแกนด์ทรงแปดหน้า
 (ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry,
 5th edition, 2014: 420
หมายเหตุ ไม่แสดงอักษร g ที่ห้อยท้ายเทอมสัญลักษณ์ย่อย
 เพื่อให้แผนภาพดูง่ายขึ้น)



5. อิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (Electronic spectra of octahedral complexes)

อิเล็กทรอนิกส์เปกตรัมหรือสเปกตรัมการดูดกลืนของอิเล็กตรอนในสารประกอบโคออร์ดิเนชันเกิดจากการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตใกล้ (near UV) วิสิเบิล (visible) หรือ อินฟราเรดใกล้ (near IR) ซึ่งมีความยาวคลื่น 200-3,000 นาโนเมตร แล้วเกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอน (electronic transitions) จากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้น ซึ่งอาจเกิดในอะตอมเดียวกัน หรือเกิดระหว่างอะตอมกลางกับลิแกนด์ หรือในลิแกนด์ด้วยตัวเอง การทรานซิชันทุกครั้งไม่จำเป็นต้องเกิดสเปกตรัมทุกครั้ง

5.1 กฎการเลือก (selection rules)

การนำแผนภาพทานาเบ-ชูกาโนมาใช้อธิบายและแปลผลอิเล็กทรอนิกส์เปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนจะต้องทราบว่า การทรานซิชันของอิเล็กตรอนระหว่างระดับพลังงานสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้นที่ทำให้เกิดแบนด์ (bands) ในสเปกตรัม จะต้องเป็นไปตาม “กฎการเลือก” (selection rules)

เมื่อพิจารณาการทรานซิชันของอิเล็กตรอนระหว่างระดับพลังงานสถานะพื้นกับสถานะกระตุ้นต่าง ๆ

- ถ้าสถานะพื้นและสถานะถูกกระตุ้นนั้นทำให้เกิดสเปกตรัม เรียกว่า allowed transition
- ถ้าสถานะทั้งสองไม่ทำให้เกิดสเปกตรัม เรียกว่า forbidden transition

กฎการเลือกนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 กฎดังนี้

1) กฎของลาพอร์ต (La Porte's rule)

กล่าวว่า ทรานซิชันแบบยินยอม (allowed transition) จะเกิดขึ้นระหว่างออร์บิทัลที่มีสมมาตรต่างกัน

เช่น p-ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่รูปร่างมีสมมาตรแบบ u

s-ออร์บิทัล เป็นออร์บิทัลที่รูปร่างมีสมมาตรแบบ g

ดังนั้น การทรานซิชันระหว่าง $u \rightarrow g$ หรือ $g \rightarrow u$ จัดเป็น allowed transition

แต่กรณี d-d transition (ทรานซิชันจากออร์บิทัล $d \rightarrow d$) จัดเป็น forbidden transition

การทรานซิชันแบบใดที่เป็น allowed transition จะปรากฏแบนด์ (band) ที่มีความเข้มสูงในสเปกตรัม (พิจารณาจาก molar absorptivity, ϵ มีค่าประมาณ $10,000 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ส่วนการทรานซิชันแบบทรานซิชันต้องห้าม (forbidden transition) จะปรากฏ band ที่มีความเข้มต่ำมาก ($\epsilon = 1\text{--}100 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

2) กฎการเลือกสปิน (spin selection rule)

กล่าวว่า allowed transition จะเกิดจากสถานะที่มี spin multiplicity เท่ากัน

ตัวอย่างเช่น $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{2g}$ เป็น allowed transition เนื่องจาก spin multiplicity เท่ากัน

คือ เท่ากับ 3 แต่ $^3A_{2g} \rightarrow ^1T_{2g}$ เป็น forbidden transition เนื่องจาก spin multiplicity ไม่เท่ากัน

ในสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า (octahedral complex) d-ออร์บิทัลจะเกิดการแยกเป็น e_g และ t_{2g} ออร์บิทัล การทรานซิชันระหว่าง e_g และ t_{2g} จึงเป็น d-d transition นั่นคือ เป็นทรานซิชันต้องห้าม (forbidden transition) เพราะไม่เป็นไปตามกฎของลาพอร์ต

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากโมเลกุลมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา การยืดหดและงอของพันธะรอบๆ อะตอมกลางอาจทำให้โมเลกุลมีความไม่สมมาตรอยู่ชั่วขณะ จึงสามารถสังเกตแบนด์ในสเปกตรัมได้แต่มีความเข้มต่ำ นอกจากนี้การบิดเบี้ยว (distortion) ของโครงสร้างสารประกอบบางชนิดทำให้เกิด d-d transition แบบไม่บริสุทธิ์และแบนด์มีความเข้มเพิ่มขึ้นมาได้แต่ก็มักมีการแยกหรือเกิดไหล่ของแบนด์ร่วมด้วย นอกจากนี้ พบว่าการทรานซิชันของอิเล็กตรอนในสารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า (tetrahedral complex) จะเกิดได้ง่ายกว่าสารประกอบเชิงซ้อนทรงแปดหน้า เนื่องจากพลังงานการแยก (splitting energy) ระหว่างสถานะพื้นและสถานะกระตุ้นต่ำกว่า ส่งผลให้อิเล็กทรอนิกส์เปกตรัมของ tetrahedral complex จะมีความเข้มสูงกว่า octahedral complex

5.2 การใช้แผนภาพทานาเบ-ซูกาโนในการอธิบายสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน

ตัวอย่างของการใช้ประโยชน์จากแผนภาพทานาเบ-ซูกาโนในการอธิบายสเปกตรัมของไอออนเชิงซ้อน เช่น กรณีของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ไอออนอะตอมกลางคือ V^{3+} มีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^2 และเทอมสัญลักษณ์ระดับพลังงานสถานะพื้นเป็น ${}^3T_{1g}(F)$ เมื่อไอออนดูดกลืนแสงจะเกิดการทรานซิชันของอิเล็กตรอนจากสถานะพื้นไปยังสถานะถูกกระตุ้นซึ่งมีค่าสปินมัลติพลิตีเท่ากับ 3 เช่นเดียวกับสถานะพื้น ซึ่งมี 3 สถานะ ได้แก่ ${}^3T_{2g}$, ${}^3T_{1g}(P)$ และ ${}^3A_{2g}$ ดังแสดงในรูป 3.13

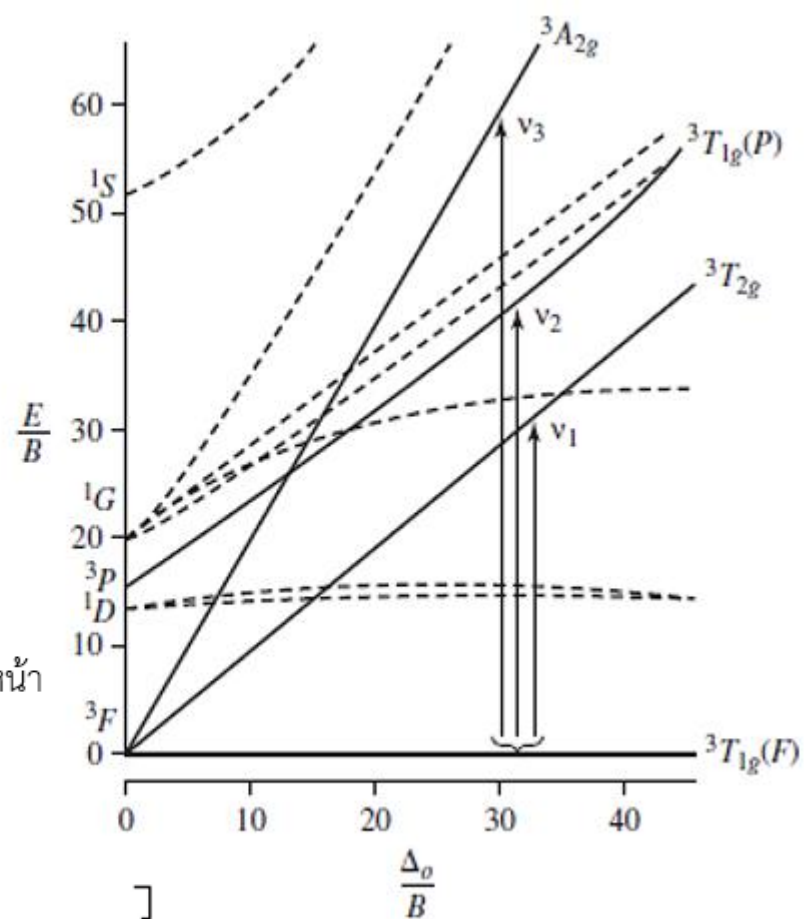
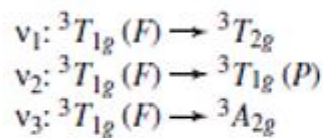
การทรานซิชันทั้ง 3 แบบในรูป 3.13 (ก) นี้จัดเป็นทรานซิชันยินยอม (allowed transitions) ตามกฎการเลือกสปิน (spin selection rule) โดยเกิดการดูดกลืนแสงและปรากฏแบนด์ในสเปกตรัมของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ในรูป 3.13 (ข) อธิบายได้ดังนี้

แบนด์ที่ 1 (ν_1) เกิดจากทรานซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$

แบนด์ที่ 2 (ν_2) เกิดจากทรานซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

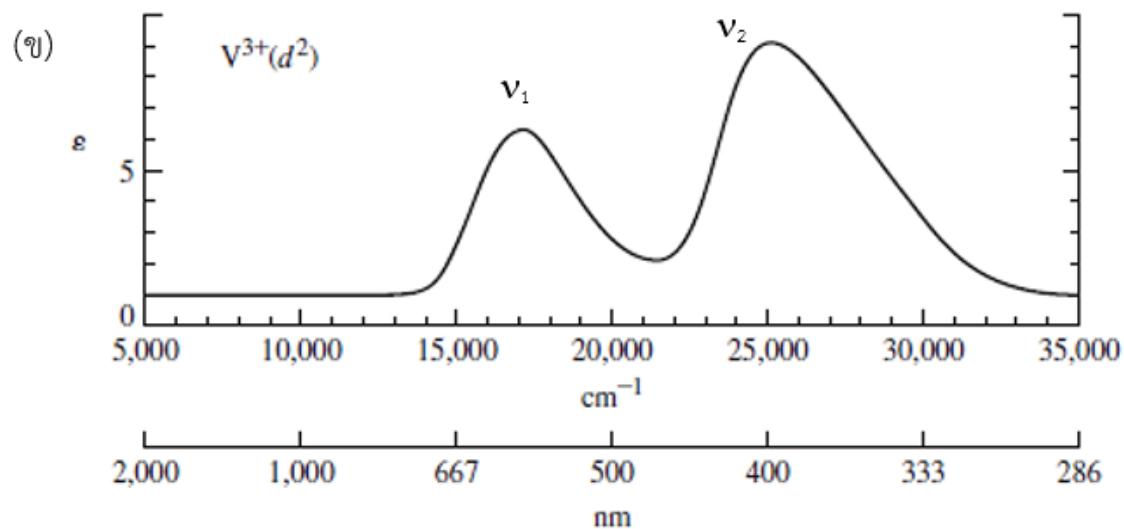
แบนด์ที่ 3 (ν_3) เกิดจากทรานซิชันระหว่าง ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$

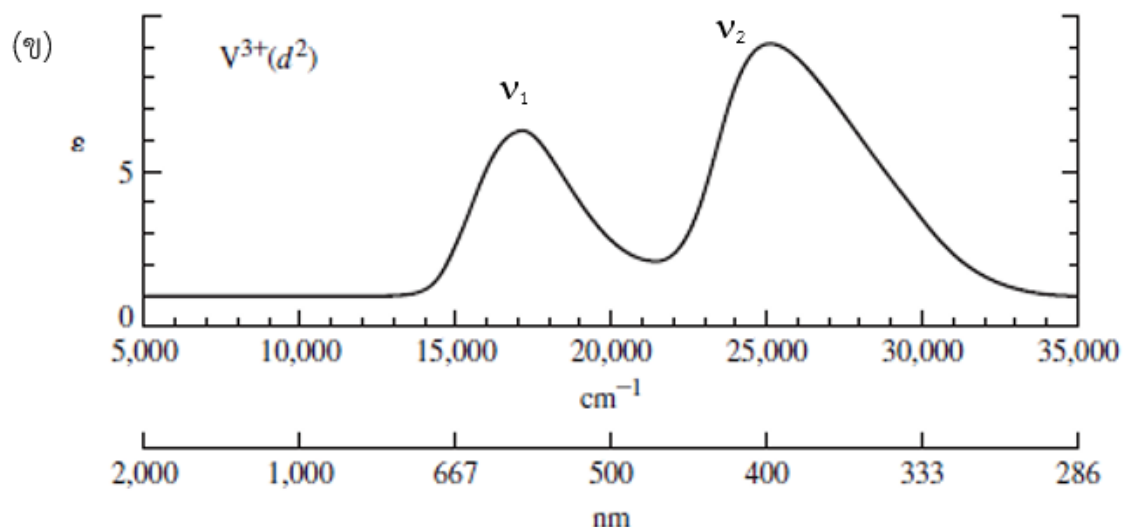
(ก)



รูป 3.13 (ก) allowed transitions ของ d^2 ในสนามผลึกของลิแกนด์ทรงแปดหน้า

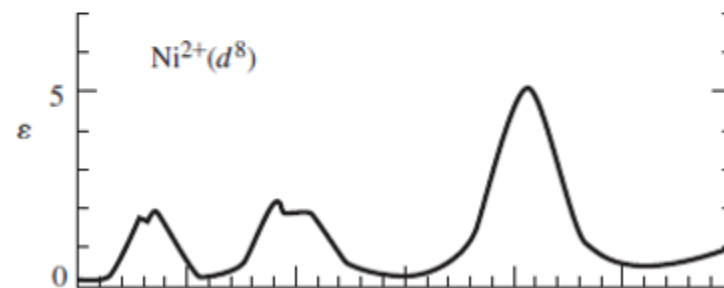
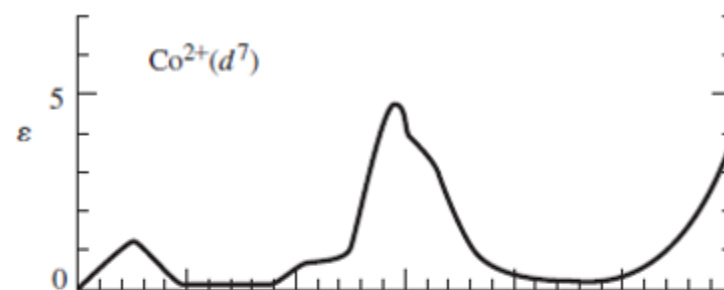
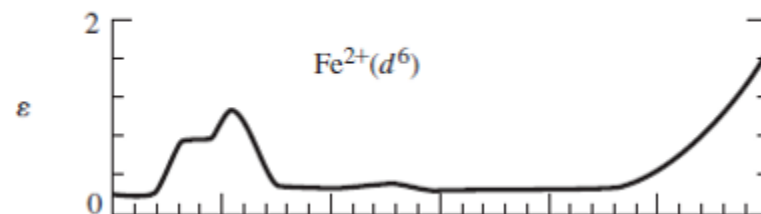
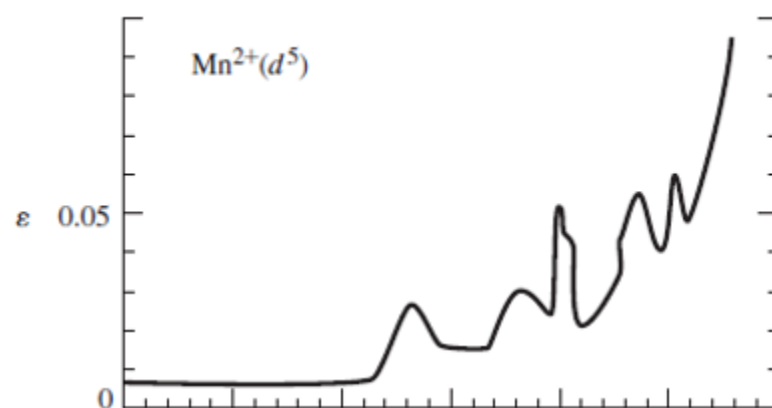
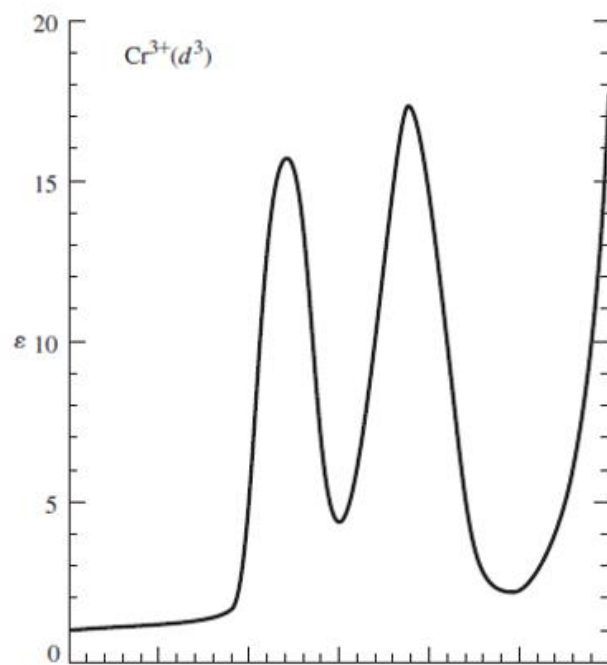
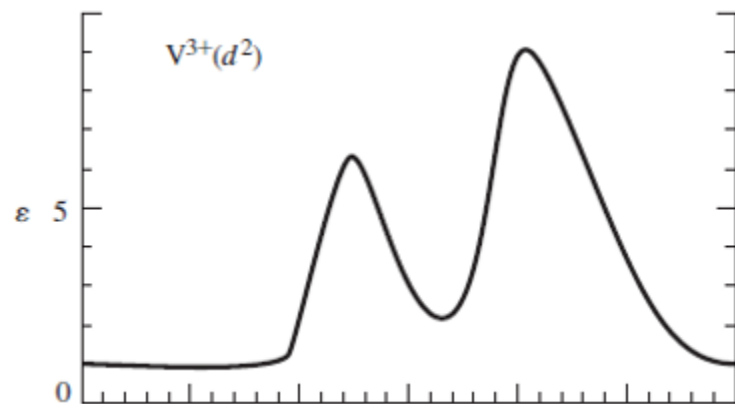
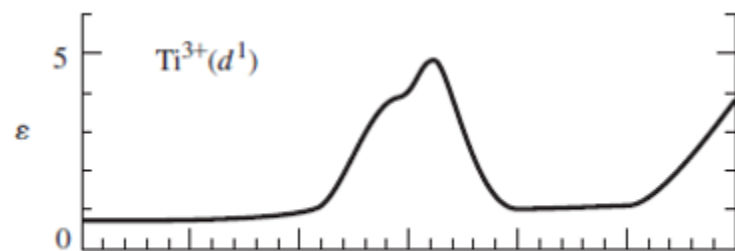
(ข) electronic absorption spectrum ของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$

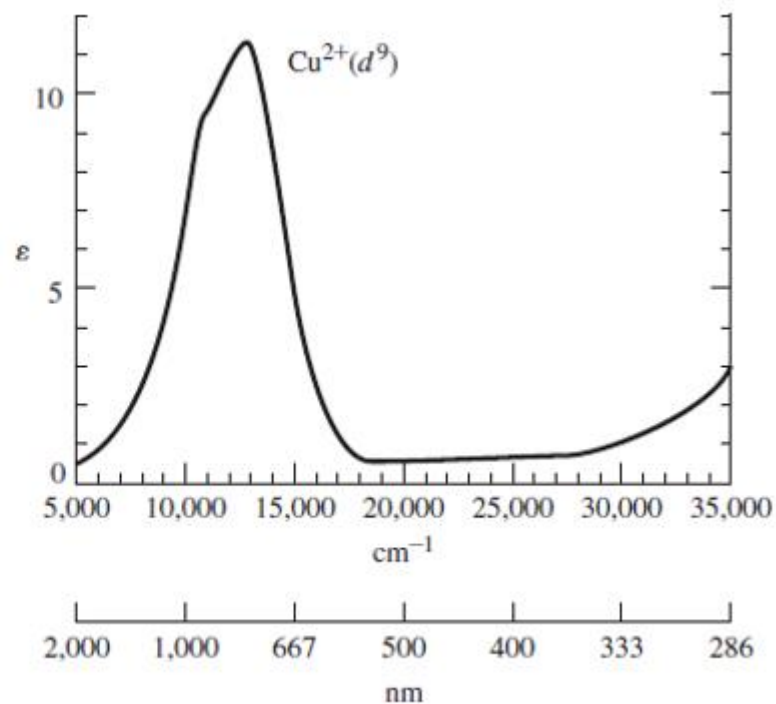
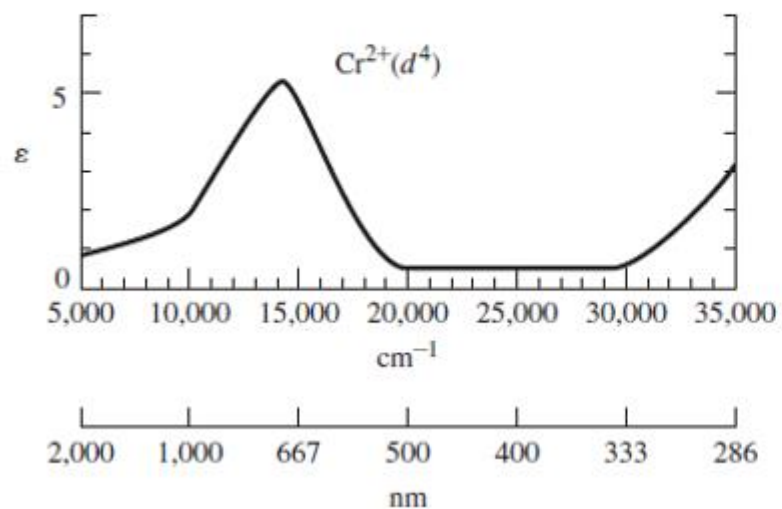




แบนด์ที่ 1 และ 2 ดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล ที่เลขคลื่น 17,800 cm^{-1} และ 25,700 cm^{-1} ตามลำดับ แต่แบนด์ที่ 3 ดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตซึ่งสังเกตด้วยตาเปล่าได้ไม่ชัดเจนในสารละลาย รวมทั้งในบริเวณนี้จะเกิดแบนด์การถ่ายโอนประจุ (charge transfer band) บดบังแบนด์ที่ 3 (สเปกตรัมการถ่ายโอนประจุจะกล่าวถึงในหัวข้อสุดท้ายของบท) ดังนั้น จึงเห็นสเปกตรัมดูดกลืนเพียง 2 แบนด์ ดังรูป 3.13 (ข)

รูป 3.14 แสดงอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 มีสูตรทั่วไปคือ $[M(H_2O)_6]^{n+}$ ซึ่งเป็นสารประกอบสปินสูงเนื่องจากน้ำเป็นลิแกนด์ชนิดสนามอ่อน (weak-field ligand) ดังนั้น การอธิบายสเปกตรัมโดยใช้แผนภาพทานาเบ-ซูกานอกรณี d^4-d^7 จึงต้องดูที่ด้านซ้ายของแผนภาพ (ดูรูป 3.12) และบางกรณีที่เกิดการดูดกลืนแสงในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ตหรือต่ำกว่า ก็จะไม่ปรากฏแบนด์ในสเปกตรัมรูป 3.14



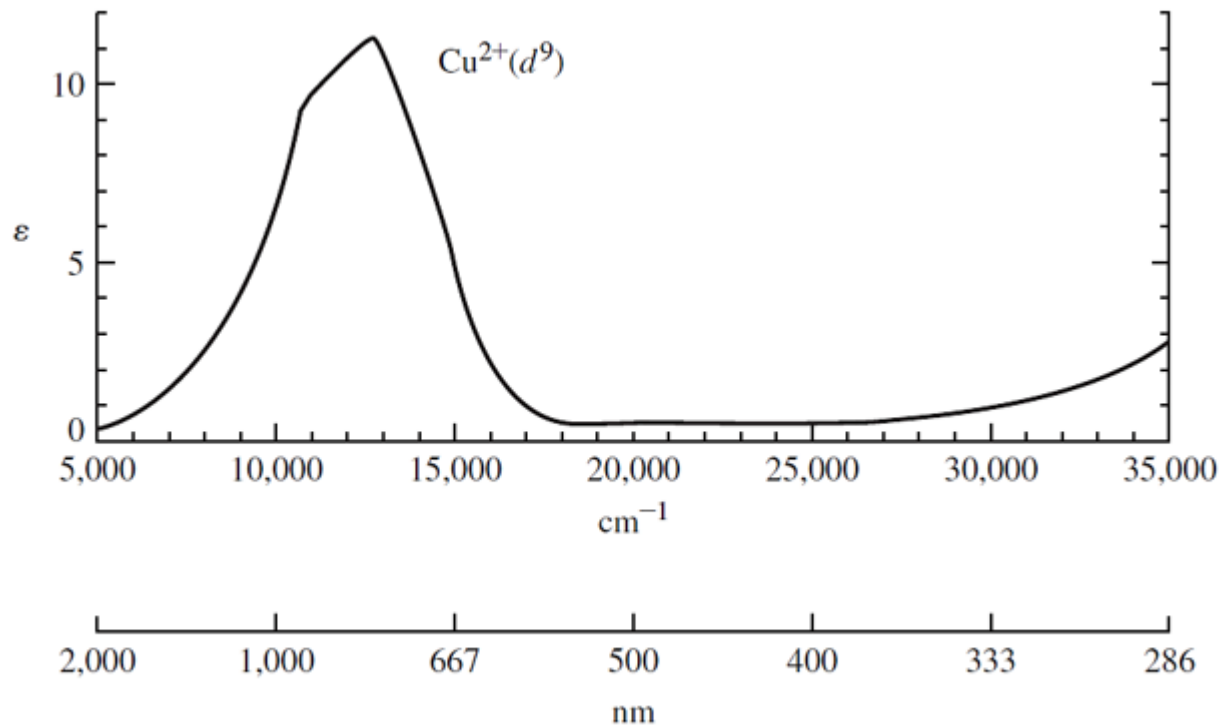


รูป 3.14 Electronic spectra ของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันแถวที่ 1 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$
 (ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 421)

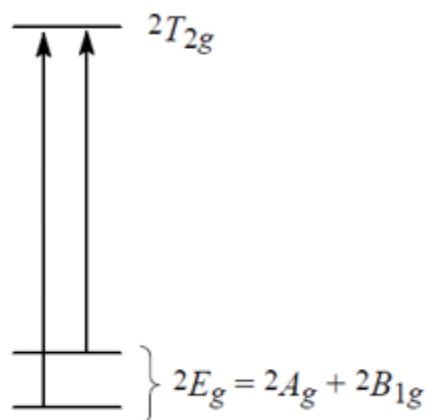
จากรูป 3.14 สเปกตรัมส่วนใหญ่มีค่า ϵ (molar absorptivity) อยู่ในช่วง $1-20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ยกเว้นสเปกตรัมของ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ที่มีความเข้มของแบนด์ต่ำมาก นอกจากนี้สารละลายของ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ มีชมพูจาง ๆ ในขณะที่ไอออนเชิงซ้อนอื่นมีสีเข้ม ผลที่เกิดขึ้นนี้อธิบายได้โดยอาศัยแผนภาพทানাเบ-ซูกาโนของ d^5 ทางด้านซ้ายของแผนภาพซึ่งเป็นสารประกอบสปินสูง เทอมสัญลักษณ์ระดับพลังงานสถานะพื้นเป็น ${}^6A_{1g}$ ซึ่งมีค่าสปินมัลติพลิกิตีเท่ากับ 6 แต่พบว่าไม่มีระดับพลังงานสถานะถูกกระตุ้นที่มีค่าสปินมัลติพลิกิตีเท่ากับสถานะพื้น จึงไม่มีแบนด์ที่เกิดจากทรานซิชันยินยอม (allowed transitions) ตามกฎการเลือกสปิน ส่วนแบนด์เล็ก ๆ หลายแบนด์ในสเปกตรัมเป็นการทรานซิชันไปยังสถานะที่มีค่าสปินมัลติพลิกิตีอื่น ๆ ทำให้ความเข้มต่ำมาก (ค่า $\epsilon \leq 0.05 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) แบนด์แคบ และมีความซับซ้อน

นอกจากนี้สเปกตรัมของ $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (d^1) และ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9) ในรูป 3.14 ซึ่งมี 1 ทรานซิชันและควรปรากฏเพียง 1 แบนด์ แต่พบการแยกหรือลักษณะของแบนด์ที่มีไหล่ สาเหตุเกิดจากการบิดเบี้ยว (distortion) ของโครงสร้างทรงแปดหน้า ที่เรียกว่า Jahn-Teller distortion ทำให้ระดับพลังงานย่อยของ 2E_g ไม่เท่ากันและแยกเป็น 2 ระดับพลังงานย่อย ส่งผลให้เกิดการทรานซิชัน 2 แบบที่ให้พลังงานใกล้เคียงและปรากฏตำแหน่งใกล้เคียงกันจนมีลักษณะเหมือนแบนด์ที่มีไหล่ ดังรูป 3.15

(ก)



(ข)



รูป 3.15 (ก) electronic absorption spectrum ของ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} (d^9)$

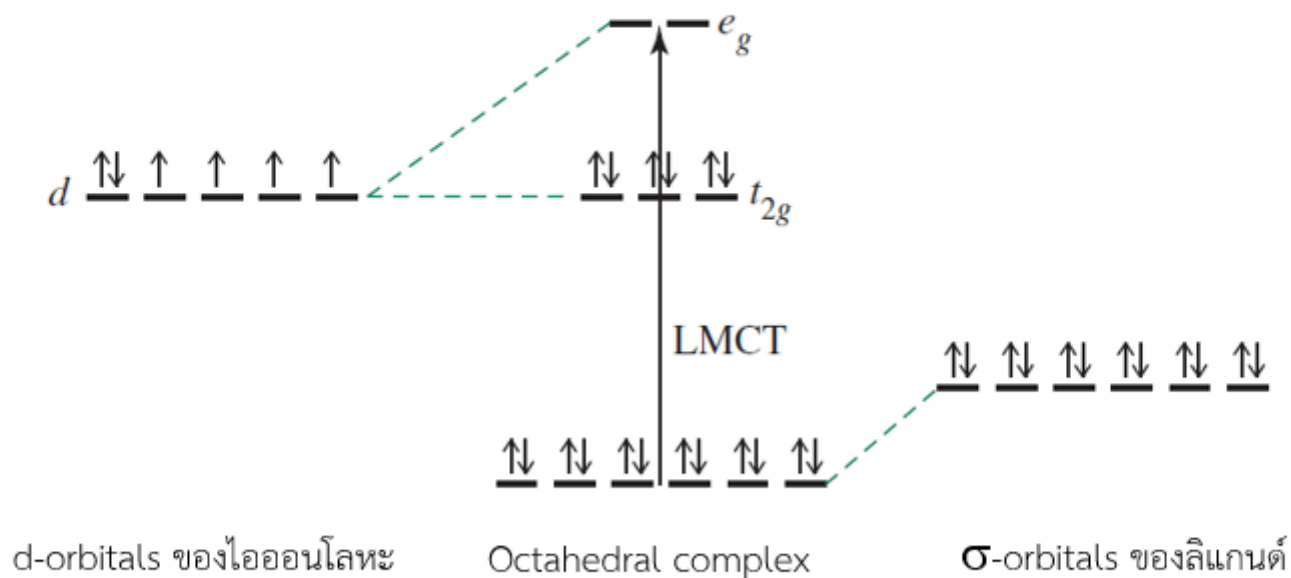
(ข) การแยกระดับพลังงานของ 2E_g ground state เนื่องจากเกิด Jahn-Teller distortion

6. สเปกตรัมการถ่ายโอนประจุ (Charge-transfer spectrum)

ในสารประกอบเชิงซ้อนนอกจากจะมี d-d transitions แล้ว ยังมี allowed transition ที่เรียกว่า แถบการถ่ายโอนประจุ (charge transfer band) ซึ่งมีความเข้มสูง (ค่า $\epsilon \geq 50,000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) และสูงกว่าแบนด์ที่เกิดจาก d-d transitions (ค่า $\epsilon \leq 20 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) อย่างมาก charge transfer band มักเกิดในช่วงของแสงอัลตราไวโอเลต (UV) ที่ต่อกับช่วงแสงมองเห็นได้ (visible light) โดยเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (electron transfer) ภายในสารประกอบเชิงซ้อน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ดังนี้

- การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลเชิงโมเลกุล (molecular orbitals) ของลิแกนด์ ไปยังไอออนโลหะ เรียกว่า **Ligand to Metal Charge Transfer (LMCT)**
- การถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากออร์บิทัลของไอออนโลหะ ไปยังออร์บิทัลเชิงโมเลกุลของลิแกนด์ เรียกว่า **Metal to Ligand Charge Transfer (MLCT)**

ตัวอย่างการเกิดการถ่ายโอนประจุ เช่น สารประกอบเชิงซ้อนตรงแปดหน้าของโลหะที่จัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น d^6 และมีลิแกนด์ชนิด σ -donor ดังรูป 3.16



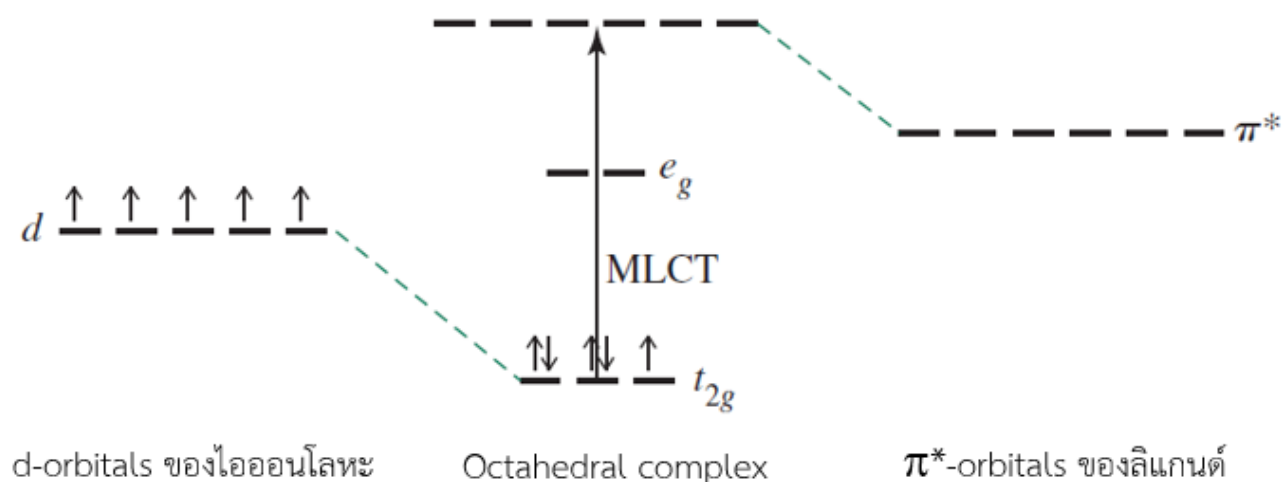
รูป 3.16 การถ่ายโอนประจุจากลิแกนด์ไปยังโลหะ (LMCT) ของ $[\text{IrBr}_6]^{3-}$

จากรูป 3.16 อิเล็กตรอนเกิดการทรานซิชันโดยย้ายระดับพลังงานจาก σ -ออร์บิทัลของลิแกนด์ไปยัง e_g -ออร์บิทัลของไอออนโลหะ เรียกว่า การถ่ายโอนประจุไปยังโลหะ (LMCT) การเกิดทรานซิชันแบบนี้เหมือน ไอออนโลหะรับอิเล็กตรอน จึงอาจเรียกได้ว่าเป็นการถ่ายโอนประจุแบบรีดักชัน (reduction charge transfer) ตัวอย่างเช่น การเกิดสเปกตรัมของไอออนเชิงซ้อน $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ (d^6) สามารถพบแถบการถ่ายโอนประจุ (charge transfer band) จำนวน 1 แบนด์ที่ตำแหน่งประมาณ 250 นาโนเมตร เนื่องจากการทรานซิชันของ อิเล็กตรอนจาก σ -ออร์บิทัล ไปยัง e_g -ออร์บิทัล

ส่วนกรณีของ $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ (d^5) พบแถบการถ่ายโอนประจุจำนวน 2 แบนด์ในสเปกตรัมการดูดกลืนที่ ตำแหน่งความยาวคลื่นใกล้ 600 นาโนเมตร และ 270 นาโนเมตร เนื่องจากอิเล็กตรอนบรรจุไม่เต็มใน t_{2g} -ออร์บิทัล จึงเกิดการทรานซิชันได้ 2 แบบ คือ σ -ออร์บิทัล ไปยัง t_{2g} -ออร์บิทัล และ σ -ออร์บิทัล ไปยัง e_g -ออร์บิทัล

สารประกอบเชิงซ้อนทรงสี่หน้า (tetrahedral complex) เกิดแถบดูดกลืนเนื่องจากการถ่ายโอนประจุได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น MnO_4^- (Mn^{7+} , d^0) ไม่เกิด d-d transition แต่มีสีม่วงเข้มเนื่องจากเกิดการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนจาก p-ออร์บิทัลของ O ไปยัง d-ออร์บิทัลที่ว่างของ Mn^{7+} และให้ charge transfer band ในช่วง visible แสดงให้เห็นว่าสีของสารอาจไม่ได้ขึ้นกับ d-d transition เสมอไป

สำหรับการถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ เรียกว่า การถ่ายโอนประจุไปยังลิแกนด์ (MLCT) กรณีนี้ลิแกนด์ที่จะรับอิเล็กตรอนจากไอออนของโลหะจะต้องเป็นลิแกนด์ชนิด π -acceptor โดยลิแกนด์ต้องมี π^* -ออร์บิทัลที่ว่างสำหรับรับอิเล็กตรอน ดังแสดงในรูป 3.17 ซึ่งเป็นกรณีที่ไอออนโลหะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ d^5



รูป 3.17 การถ่ายโอนประจุจากโลหะไปยังลิแกนด์ (MLCT) ของ $[\text{FeCN}_6]^{3-}$
(ที่มา: Miessler, Fischer and Tarr, Inorganic Chemistry, 5th edition, 2014: 431)

อิเล็กตรอนเกิดการทรานซิชันโดยย้ายระดับพลังงานจาก t_{2g} -ออร์บิทัลของโลหะไปยัง π^* -ออร์บิทัลของลิแกนด์ การเกิดทรานซิชันแบบนี้เหมือนโลหะให้อิเล็กตรอนแก่ลิแกนด์ จึงเรียกได้ว่าเป็นการถ่ายโอนประจุแบบออกซิเดชัน (oxidation charge transfer) ตัวอย่างเช่น สารประกอบเชิงซ้อนของ Fe^{3+} กับลิแกนด์ที่มี π^* -ออร์บิทัลว่าง ได้แก่ CO CN^- SCN^- จากรูป 3.17 เป็นกรณีของไอออนเชิงซ้อน $[\text{FeCN}_6]^{3-}$ (Fe^{3+} , d^5)