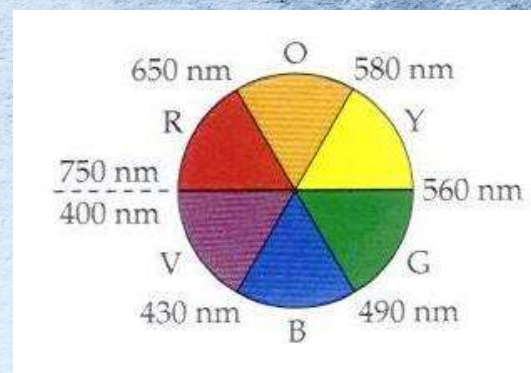
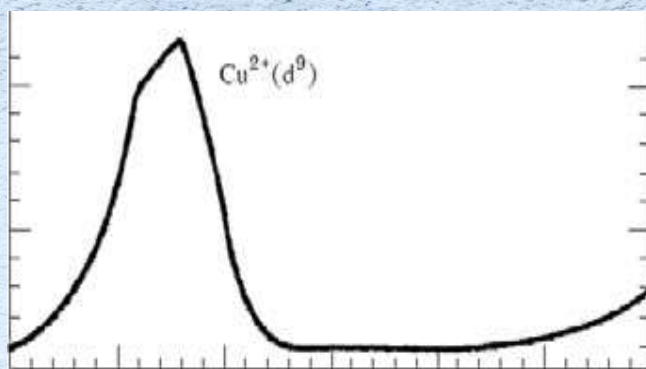
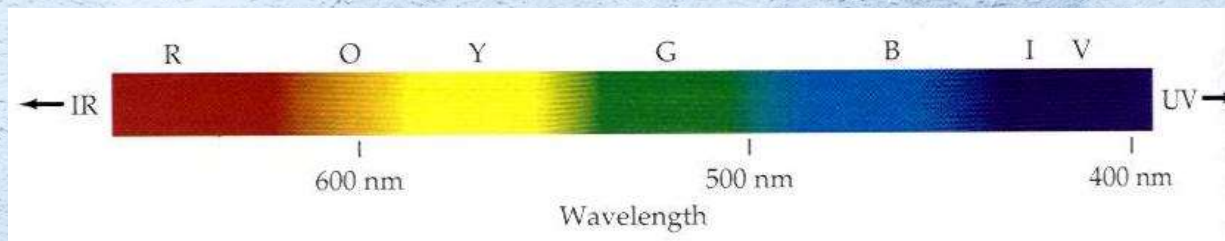




ELECTRONIC SPECTRA OF COORDINATION COMPOUNDS

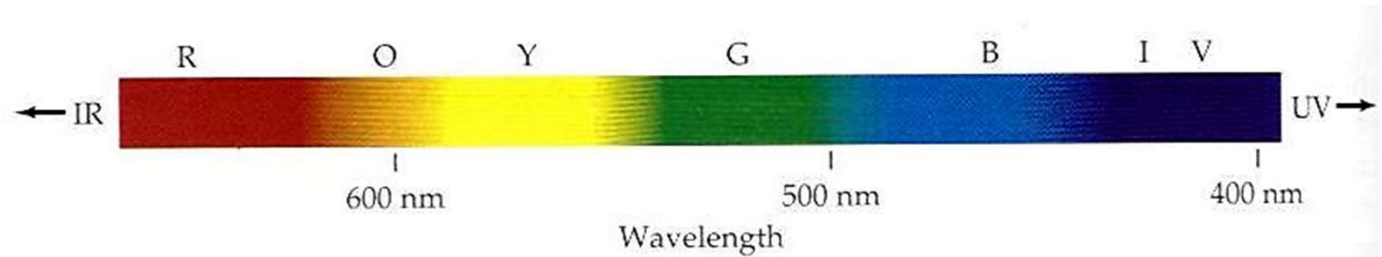
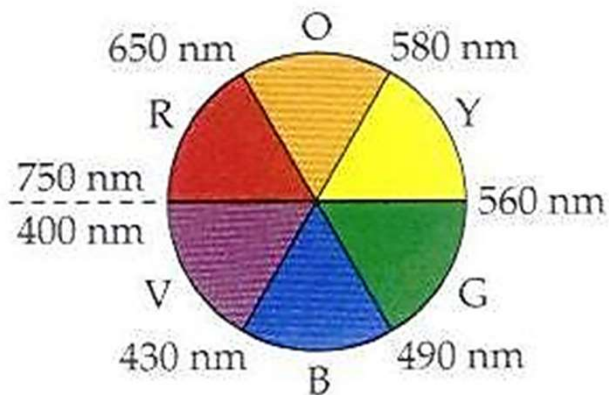
CH333

INORGANIC CHEMISTRY

DR. NIRAWAN THAMMAKAN

The colors of coordination compounds

- สารประกอบโคออร์ดิเนชัน มีสีที่แจ่มชัด ซึ่งต่างจากสารประกอบอินทรีย์
- การมีสีของสารประกอบเชิงซ้อนอยู่ในช่วง visible
- เกี่ยวข้องกับการเกิด **electron transition** ภายใน **d-orbitals** ของ โลหะ
- สีของสารประกอบที่มองเห็น เป็นสีที่เหลือจากการดูดกลืนแสงของสารในช่วง visible หรือเรียกว่า สีเติมเต็ม (complementary colors)



ถ้าสารดูดกลืนแสง**ส้ม** เราจะมองเห็น สารนั้นมี**สีน้ำเงิน**
เนื่องจากเป็นสีเติมเต็มของสีแดง

The colors of coordination compounds

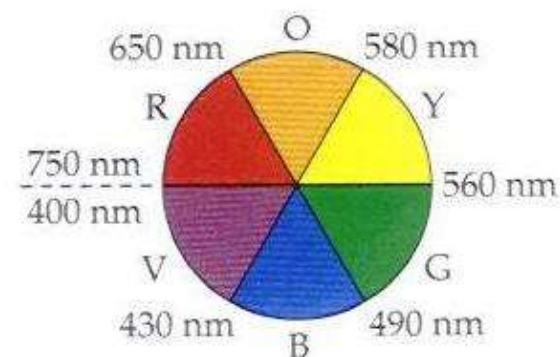
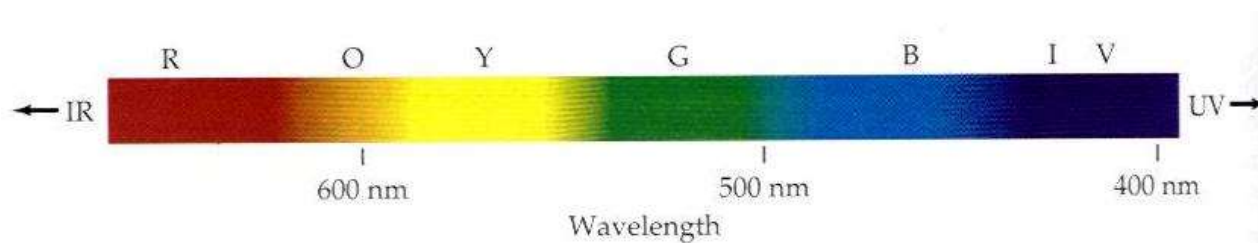
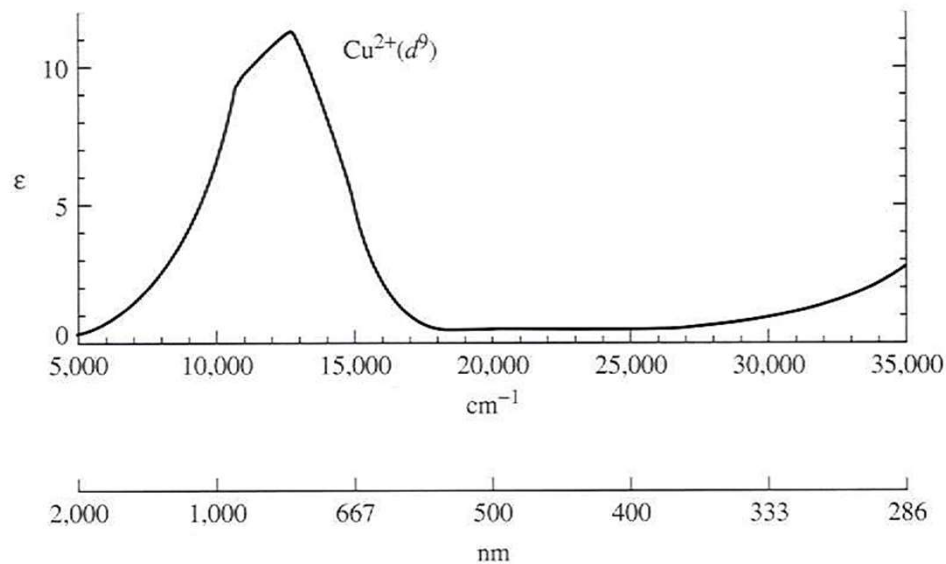


Table 1 แสดงความยาวคลื่น เลขคลื่นในช่วงแสง visible และ complementary color

<i>Wavelength Range (nm)</i>	<i>Wave Numbers (cm⁻¹)</i>	<i>Color</i>	<i>Complementary Color</i>
<400	>25,000	Ultraviolet	
400–450	22,000–25,000	Violet	Yellow
450–490	20,000–22,000	Blue	Orange
490–550	18,000–20,000	Green	Red
550–580	17,000–18,000	Yellow	Violet
580–650	15,000–17,000	Orange	Blue
650–700	14,000–15,000	Red	Green
>700	<14,000	Infrared	

The colors of coordination compounds

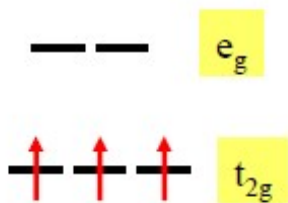
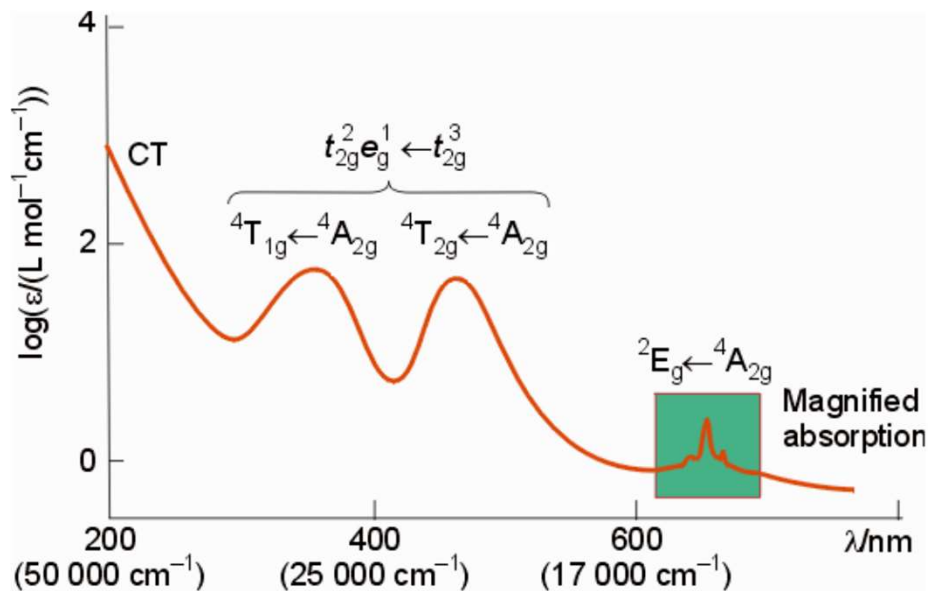
- ในการทำนายสีโดยตรงจากจากสเปกตรัมการดูดกลืนแสง บางครั้งก็ไม่ถูกต้องเสมอไป
- เนื่องจากสารประกอบโคออร์ดิเนชันส่วนใหญ่มีแถบการดูดกลืนมากกว่า 2 แถบขึ้นไป ซึ่งมีพลังงานและความเข้มต่างกัน สีที่มองเห็นจึงเป็นสีที่เด่นหลังจากการดูดกลืนสีต่าง ๆ
- ดังนั้น สีของสารประกอบที่มองเห็นจึงอาจมีสีผสมกัน ทำให้ได้สารประกอบที่มีสีอื่น ๆ มากกว่าที่ปรากฏในวงกลม complementary colors
- เช่น $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ มีสีฟ้า เป็นผลมาจากการดูดกลืนแสงที่ $\lambda \approx 800 \text{ nm}$



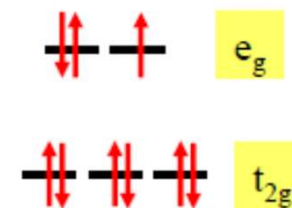
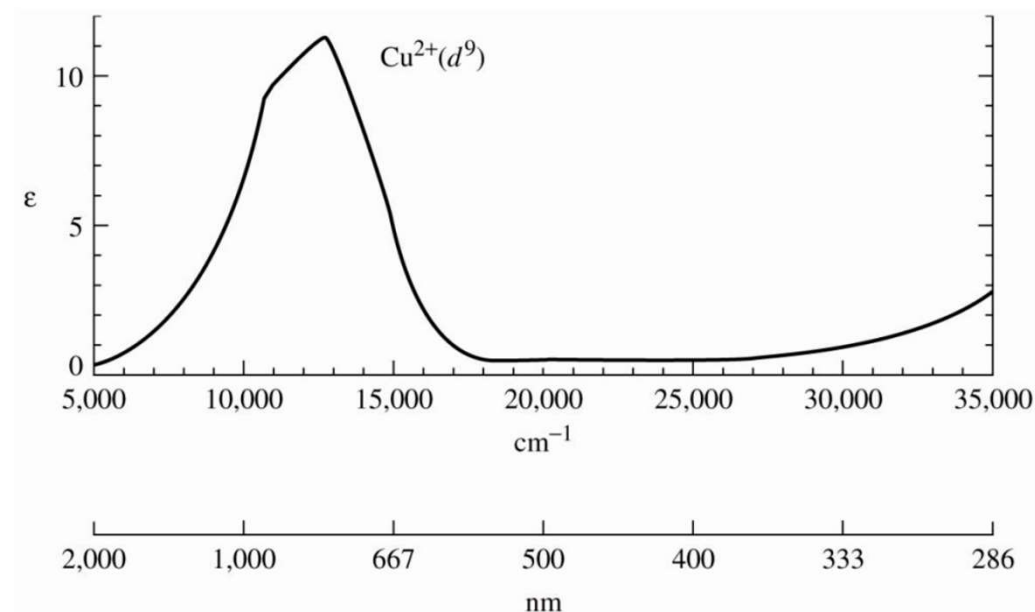
ซึ่งเป็นช่วง λ ของแสงสีเหลือง ส้ม แดงไปจนถึง
ย่านอินฟราเรดใกล้ ถือเป็นการรวมสีเติมเต็มของ
สีที่ถูกดูดกลืน
เมื่อละลายน้ำจะเห็นเป็นสีฟ้า

The colors of coordination compounds

Absorption spectrum of $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d^3)



Absorption spectrum of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (d^9)



ทำไม 2 หรือ 4 แถบการดูดกลืนแสง

The colors of coordination compounds

- แถบการดูดกลืน (absorption bands) ในช่วงอินฟราเรดใกล้และช่วง visible เกี่ยวข้องกับ d-orbital ของโลหะ
- เกิด electron transition ระหว่าง d-d orbital (d-d transition) บนอะตอมของโลหะ
- อาจเกิดแถบการดูดกลืนแสงมากกว่า 1 แถบ (ดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นผสมกัน)
- สเปกตรัมส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับพลังงานของ d-orbital, degeneracy , และจำนวน electron
- การทราบถึงเทอมสัญลักษณ์ (Term symbol) ของโลหะไอออนอิสระ (Free-metal ion) เป็นสิ่งสำคัญต่อการเข้าใจถึงการถ่ายโอนพลังงานในสถานะต่าง ๆ ในสถานะที่มีอิเล็กตรอนมากกว่า 1 ตัว (เนื่องจากมี interaction ของ electron เกิดขึ้น)
- Term symbol เป็นการบอกสถานะพลังงาน โมเมนตัมเชิงมุม และ spin multiplicity ของอะตอมหรือไอออน
- ใช้ Term symbol ในการทำนายและอธิบาย electronic spectra

เมื่อมีหลาย e- อยู่ด้วยกันในอะตอมหรือไอออนสภาวะรวมที่เกิดขึ้น จะอธิบายด้วยเลขควอนตัมชุดเดิมไม่ได้ (n, l, m_l, m_s) เนื่องจาก e- เกิดการ coupling กัน จึงเกิดแรงกระทำระหว่าง e- อันเนื่องมาจากการที่ e- แต่ละตัวหมุนรอบนิวเคลียส (M_L) และการที่ e- หมุนรอบตัวเองหรือ spin (M_S) ดังนั้นจึงมีเลขควอนตัมชุดใหม่สำหรับอะตอมหรือไอออนโดยใช้สัญลักษณ์เป็นอักษรตัวพิมพ์ใหญ่ เช่น L, M_L, S, M_S

ความเป็นอยู่ของ e- บางแบบ อาจทำให้อะตอมมีระดับพลังงานต่ำ

บางแบบอาจทำให้อะตอมมีระดับพลังงานสูง

จึงมีการเสนอเทอมสัญลักษณ์แทนสภาวะต่าง ๆ ของอะตอม (Term Symbol)

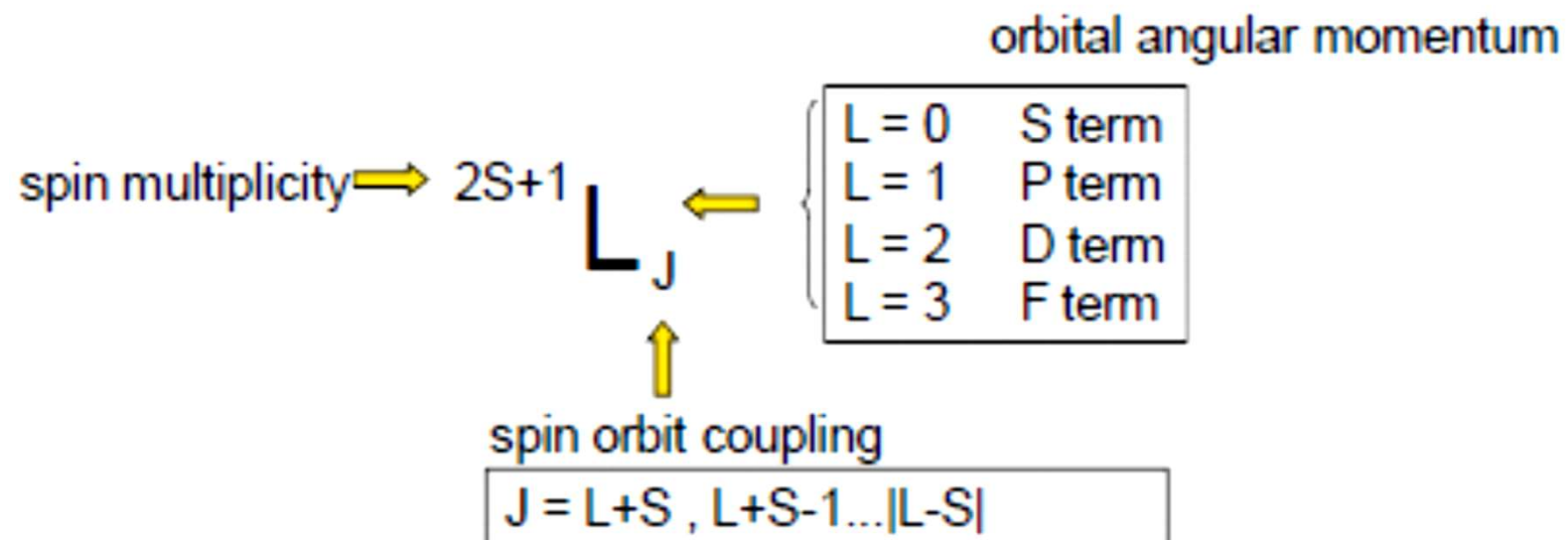
$$^{2s+1}L_J \text{ หรือ } ^{2s+1}L$$

L = Total orbital angular momentum --- ผลของ orbit – orbit coupling

S = Total spin angular momentum --- ผลของ spin – spin coupling

J = Total angular momentum --- ผลของ spin – orbit coupling

Term Symbol



Spin degeneracy หรือ multiplicity = $2S+1$

$S = 0$ → spin multiplicity = 1 (singlet)

$S = 1/2$ → spin multiplicity = 2 (doublet)

$S = 1$ → spin multiplicity = 3 (triplet)

$S = 3/2$ → spin multiplicity = 4 (quartet)

เช่น e- เดี่ยวหนึ่งตัว $m_s = +1/2$ หรือ $m_s = -1/2$
ดังนั้น $s = 1/2$ $S = 1/2$
เพราะฉะนั้น $2S + 1 = 2$

S มีค่าขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่เกิด spin-spin coupling โดยที่

- เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่

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

- เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่

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

เช่น p^2

$$S = 1/2 + 1/2, 1/2 + 1/2 - 1 = 1, 0$$

Energy States of Atom and Microstate Table

<i>Atomic States</i>	<i>Individual Electrons</i>
$M_L = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm L$	$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$
$M_S = S, S - 1, S - 2, \dots, -S$	$m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสและหมุนรอบตัวเองไปด้วย จึงเกิด quantum number รวมของอะตอม 2 แบบ ได้แก่ M_L และ M_S โดยที่ $\rightarrow$

$$M_L = \sum m_l$$

$$M_S = \sum m_s$$

- * รูปแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละตัว มีได้ทั้งรูปแบบที่อยู่ใน ground state และ excited state
- * แต่ละรูปแบบการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในอะตอม จะเรียกว่า “*microstate*”

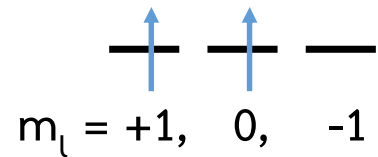
ตัวอย่าง C ($z=6$) $\rightarrow 1s^2 2s^2 2p^2$ พิจารณา orbital ที่มีระดับพลังงานสูงสุดและมี e- ไม่เต็ม e- แต่ละตัว จะมี quantum no. เป็น

$$n = 2,$$

$$l = 1, m_l = +1, 0, -1,$$

$$m_s = +1/2 \text{ หรือ } -1/2$$

Energy States of Atom and Microstate Table



$m_s = +1/2, -1/2$



These configurations are called microstates and they have different energies because of inter-electronic repulsions

■ $M_L = \sum m_l = m_{l1} + m_{l2} + m_{l3} + m_{ln}$

เมื่อ M_L มีค่าจาก $L, L-1, \dots, 0, \dots, -L$ ทั้งหมดมี $(2L+1)$ ค่า

■ $M_S = \sum m_s = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} + m_{sn}$

เมื่อ M_S มีค่าจาก $S, S-1, \dots, -S$ ทั้งหมดมี $(2S+1)$ ค่า

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

$M_S = \sum m_s = 1, 0, -1$

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

■ J มีได้ $(2S+1)$ ค่า

■ Degeneracy = $2J + 1$

■ Degeneracy บอกจำนวน microstate ในเทอมสัญลักษณ์เดียวกัน

การบรรจุ e^- และ microstate ที่ ground state และ excited state

การจัดเรียง e- ในออร์บิทัลให้ยึดตามหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) โดยที่ quantum no. ทั้ง 4 ของ e- แต่ละตัวจะต้องไม่เหมือนกันทั้งหมด

จากนั้น นำค่า $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ } microstate
 $M_S = 1, 0, -1$ } table

Energy States of Atom and Microstate Table

Table 2 ค่าที่เป็นไปได้ของ m_l และ m_s สำหรับโครงแบบ p^2

	M_s		
	-1	0	+1
M_L	+2	$\uparrow\downarrow$ — —	
	+1	$\uparrow$ — $\downarrow$ — $\downarrow$ — $\uparrow$ —	$\uparrow$ — $\uparrow$ —
	0	$\uparrow$ — — $\downarrow$ $\downarrow$ — — $\uparrow$ $\uparrow\downarrow$ — —	$\uparrow$ — — $\uparrow$
	-1	— $\uparrow$ — $\downarrow$ — $\downarrow$ — $\uparrow$	— $\uparrow$ — $\uparrow$
	-2	— — $\uparrow\downarrow$	

Table 3 Microstate table สำหรับโครงแบบ p^2

	M_s		
	-1	0	+1
M_L	+2		
	+1	1^- 0^-	1^+ 0^+
	0	-1^- 1^- 0^+ 0^- -1^- 1^+	-1^+ 1^+
	-1	-1^- 0^-	-1^+ 0^+
	-2		

Term symbol

Table 3 Microstate table สำหรับโครงแบบ p^2

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

Spin multiplicity = # columns of microstates

Largest M_L is +2,
so $L = 2$ (a D term)
and $M_S = 0$ for $M_L = +2$,
 $2S + 1 = 1$ ($S = 0$)
 1D (singlet D state)

$M_S = 0$
 $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$
↓
5 microstates

Next largest M_L is +1,
so $L = 1$ (a P term)
and $M_S = 0, \pm 1$ for $M_L = +1$,
 $2S + 1 = 3$
 3P (triplet P state)

$M_S = 1, 0, -1$
 $M_L = 1, 0, -1$
↓
9 microstates

One remaining microstate
 M_L is 0, $L = 0$ (an S term)
and $M_S = 0$ for $M_L = 0$,
 $2S + 1 = 1$
 1S (singlet S state)

$M_S = 0$
 $M_L = 0$
↓
1 microstate

Energy of terms (Hund's rules)

จาก microstate table สามารถจัดกลุ่มและหา term states หรือ

term symbols 1S , 3P , 1D

โดยที่ เทอม 1S มีค่า $J = 0$ (1S_0) เทอม 3P มีค่า $J = 2, 1, 0$ ($^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$) เทอม 3D มีค่า $J = 2$ (1D_2)

$$L + S = 0+0$$

$$L + S, L+(S-1), |L-S| = 1+1, 1+(1-1), 1-1$$

$$L + S = 2+0$$

การหาเทอมที่มีสถานะพื้น

เมื่อเราทราบเทอมต่างๆที่เกิดขึ้นแล้วจะสามารถหาลำดับของพลังงานและสถานะพื้นได้ โดยใช้กฎของฮุนด์ ดังนี้

1) สถานะพื้นเทอมจะมีมัลติพลิตีมากที่สุด

ดังนั้นสำหรับ C อะตอม ได้แก่ $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

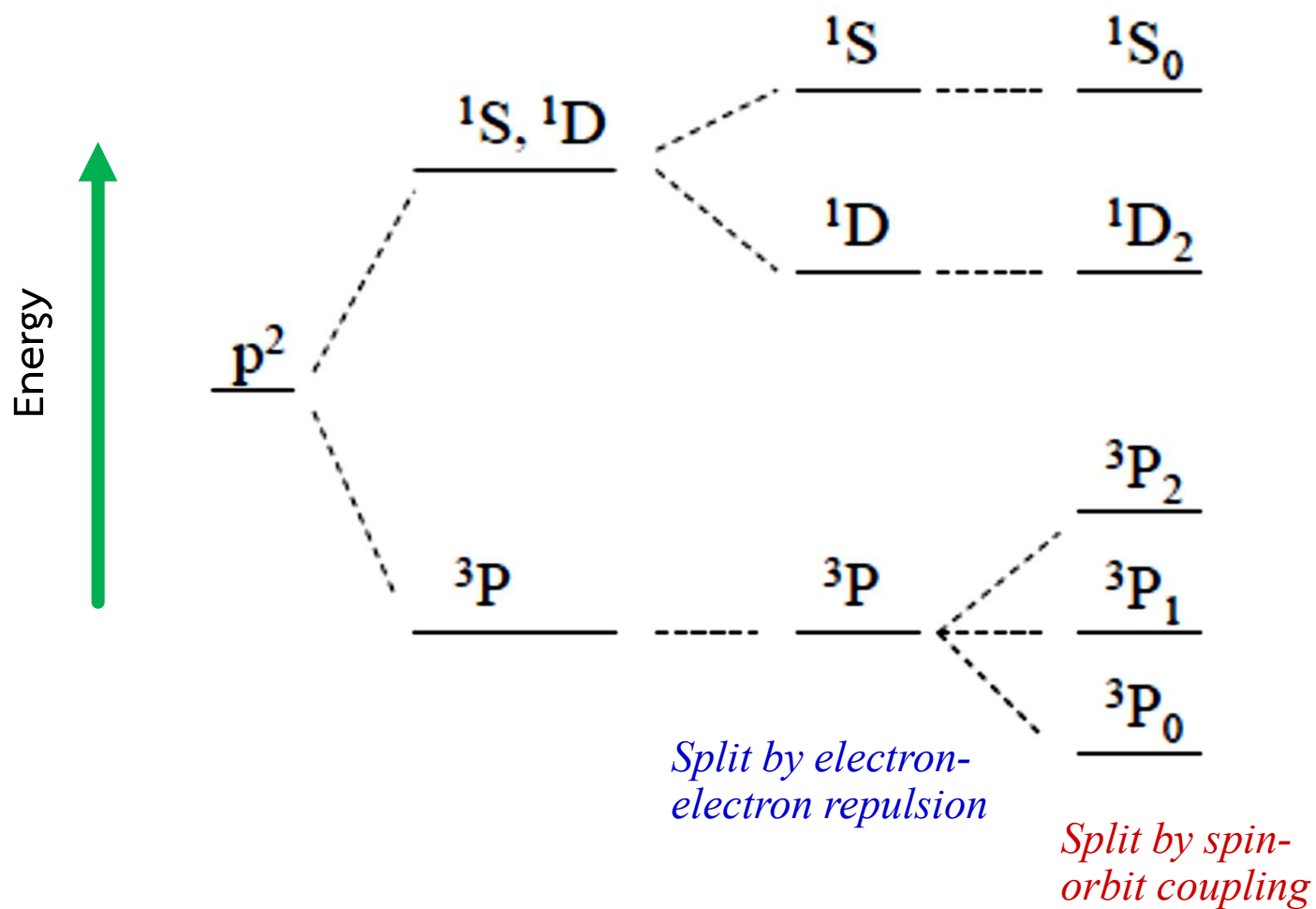
2) เทอมที่มีมัลติพลิตีเท่ากัน สถานะที่มีค่า L สูงกว่าจะเสถียรมากกว่า

ดังนั้น 1D จึงเสถียรกว่า 1S

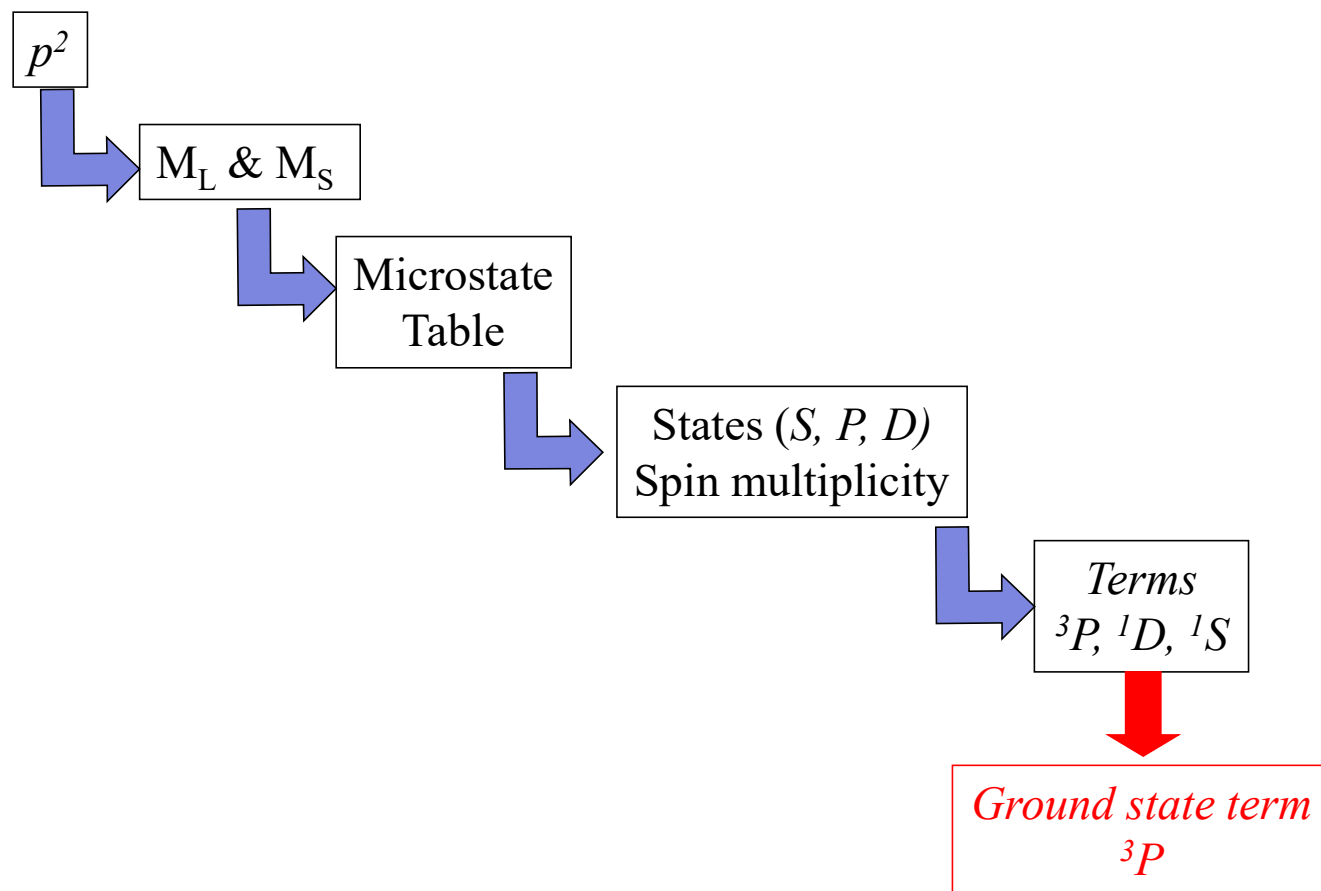
3) ค่า J ที่น้อยที่สุด (minimum) จะเสถียรที่สุดในชั้นที่มีอิเล็กตรอนน้อยกว่าครึ่งหนึ่ง และค่า J ที่มากที่สุด (maximum) จะเสถียรมากในชั้นที่มีอิเล็กตรอนมากกว่าครึ่งหนึ่ง

ดังนั้น 3P_0 จึงเป็นสถานะพื้นของ C อะตอม

การแยกของเทอมในสถานะพื้นของคาร์บอน



สรุป การหาสถานะพื้นของ C อะตอม



กรณีการจัดเรียง e^- เป็น d^n

การหา term symbols โดยเริ่มจาก microstates จะได้ตารางที่มีขนาดใหญ่และซับซ้อน

d^2 จะได้ตารางที่มี 45 microstates ($M_L = 4, 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, -4$ และ $M_S = 1, 0, -1$)

เมื่อหา term symbol จะได้ $^1S, ^1D, ^1G, ^3P$, และ 3F

ส่วน ground state term คือ 3F

- d^n และ d^{10-n} จะมี term symbol เหมือนกัน เนื่องจากมีจำนวน e^- เดียวเท่านั้น

**** จริง ๆ แล้ว เราต้องการทราบเพียง ground state term ของการจัดเรียง e^- แต่ละแบบ เพื่อใช้ประโยชน์ในการทำนายและอธิบาย electronic spectra ต่อไป ****

Table 4. Term symbols ของการจัดเรียง e- แบบ d^1 - d^{10}

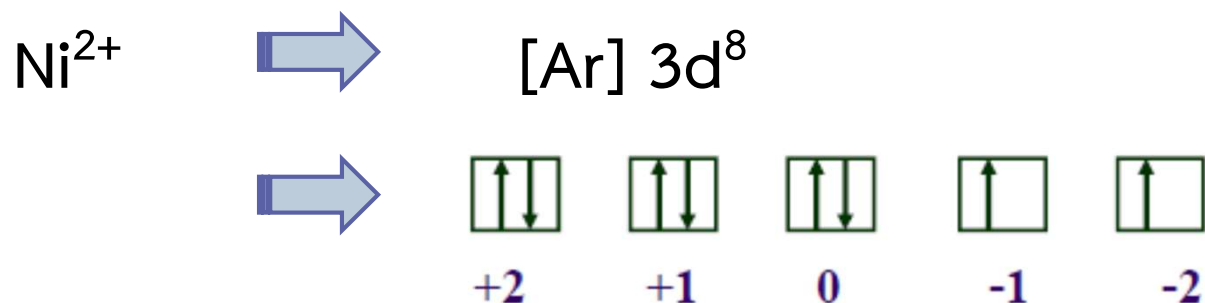
Configuration	# of quantum states	Ground Term	Excited Terms
d^1, d^9	10	2D	-
d^2, d^8	45	3F	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	120	4F	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	210	5D	$^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	252	6S	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$
d^0, d^{10}	1	1S	-

การหา Ground term ที่มีระดับพลังงานต่ำสุด (อย่างรวดเร็ว)

สำหรับ e- configuration 1 แบบ เราสามารถหา term symbol ที่มีระดับพลังงานต่ำสุด โดยไม่ต้องทำ microstate chart ได้โดยใช้กฎของฮุนด์ดังนี้

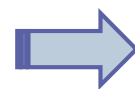
- (1) จัดให้เวเลนซ์ e- อยู่แยกกันมากที่สุดที่จะทำได้ ในออร์บิทัลชุดที่กำหนด เพื่อให้ได้ total spin, S สูงสุด
- (2) หาว่าการเรียง e- ในลักษณะดังกล่าวได้ค่า M_L สูงสุดเท่าใด ให้ใช้ตัวเลขนั้นเป็นค่า L ได้เลย

ตัวอย่าง การหา Ground term ของ Ni^{2+}



M_S สูงสุด คือ +1 (ค่าที่เป็นไปได้ 1, 0, -1)

M_L สูงสุด คือ +3 (ค่าที่เป็นไปได้ 3, 2,..., -3)



$S = +1$

$L = +3$

$L = +3$ symbol คือ F

$$2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$$

$$J = [(3+1), (3+(1-1)), (3-1)] = 4, 3, 2$$

เนื่องจาก Ni^{2+} มี e^- เกินครึ่ง ดังนั้น J ค่าสูง จะ มีระดับพลังงานต่ำ
เพราะฉะนั้น Ground state คือ 3F_4

ค่า J ที่น้อยที่สุด (minimum) จะเสถียรที่สุดในชั้นที่มี e^- น้อยกว่าครึ่ง
ค่า J ที่มากที่สุด (maximum) จะเสถียรที่สุดในชั้นที่มี e^- มากกว่าครึ่ง

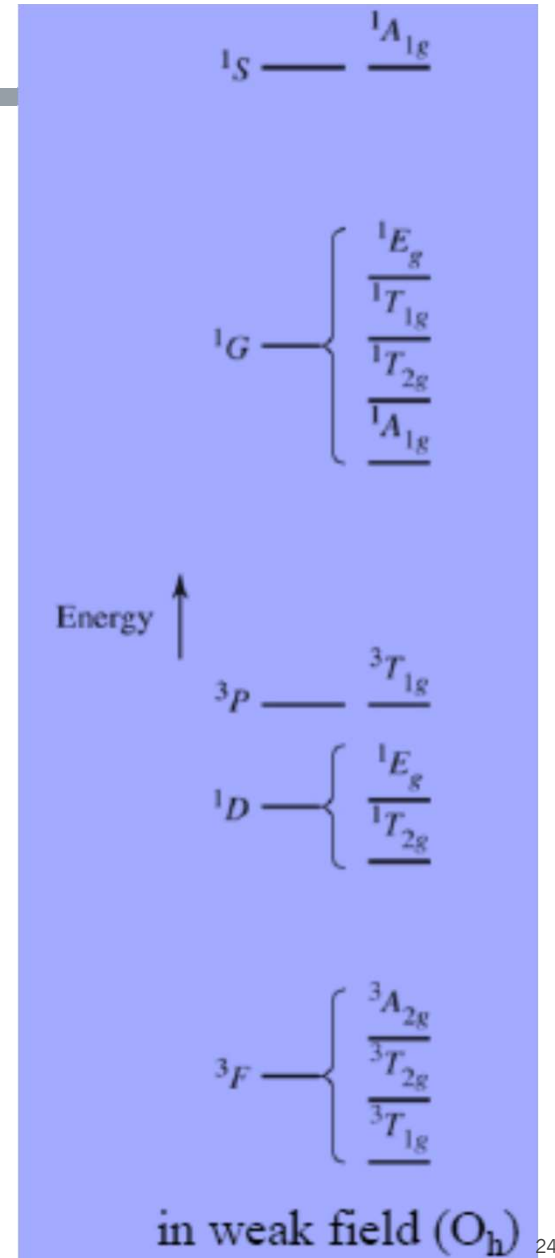
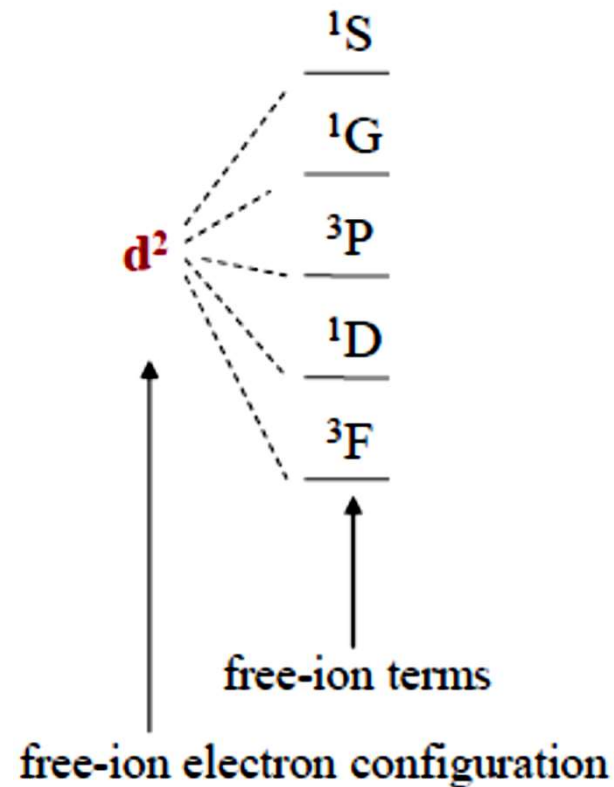
Table 5 แสดงเฉพาะ Ground term ของ free-ions (Term ที่มีระดับพลังงานต่ำสุด)

d^n	2	1	0	-1	-2	L	S	Ground Term
d^1	↑					2	1/2	2D
d^2	↑	↑				3	1	3F
d^3	↑	↑	↑			3	3/2	4F
d^4	↑	↑	↑	↑		2	2	5D
d^5	↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	6S
d^6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D
d^7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	4F
d^8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	3F
d^9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	2D

Group theory analysis of term splitting

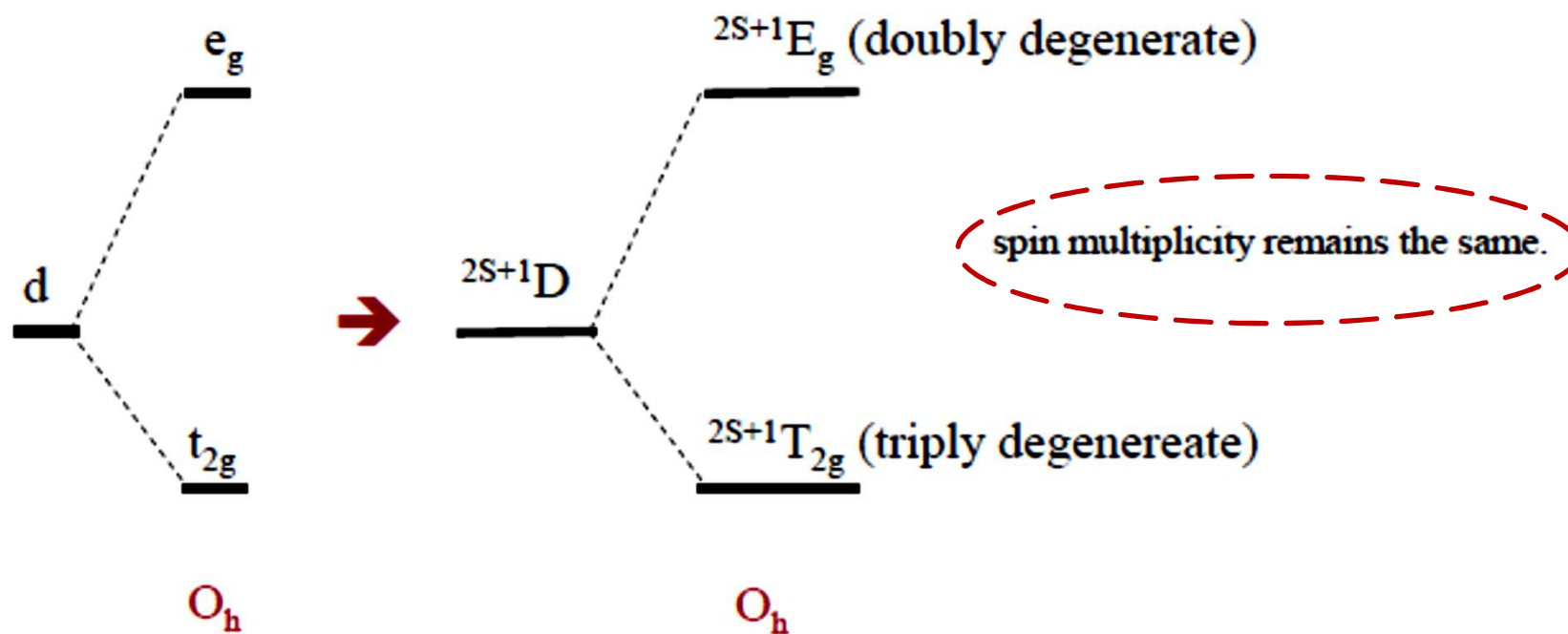
Table 6 การแยกของ term symbols ใน octahedral crystal field

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

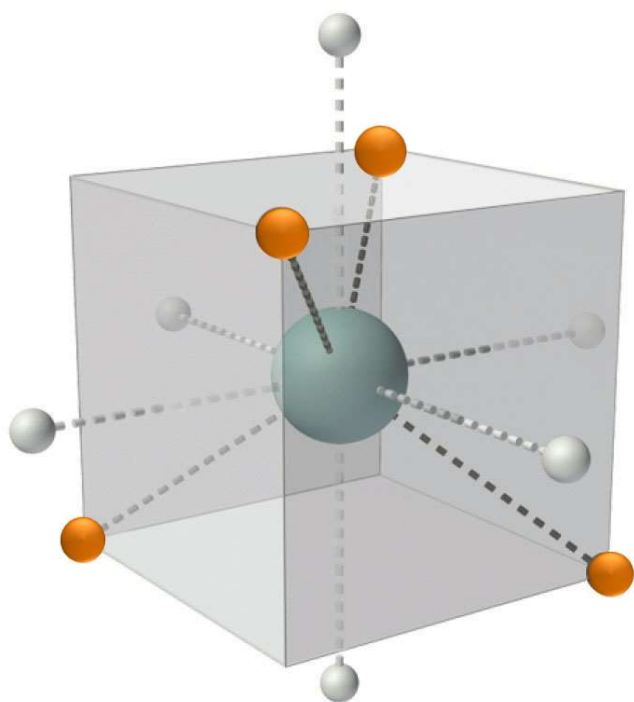


Term symbols ของ free ions เมื่ออยู่ในสนามผลึกก็จะมีพลังงานต่างกัน ➡ split เป็นสถานะย่อย (substate) และมีลักษณะเหมือนการ split ของ p, d, หรือ f orbitals

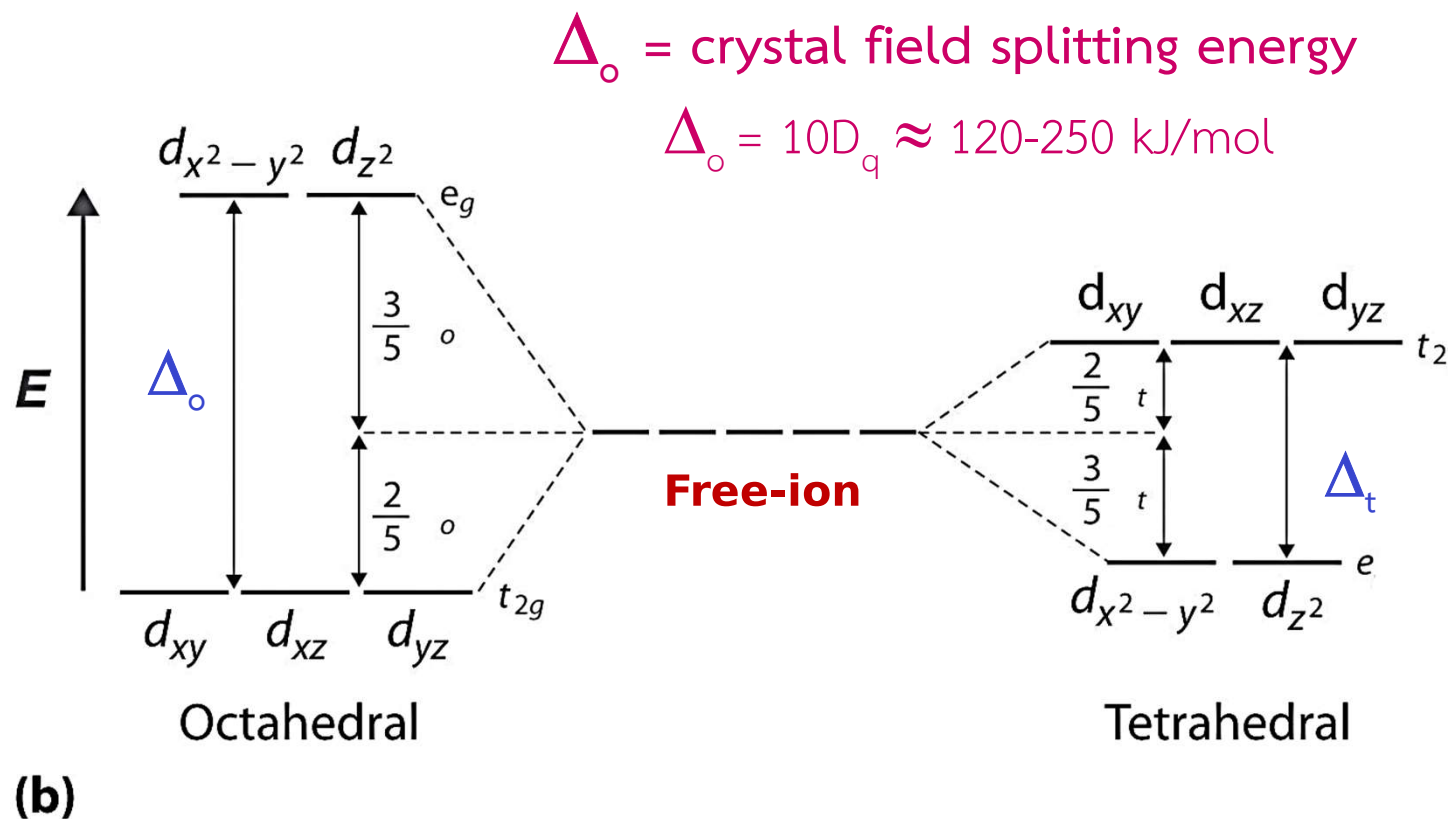
Splitting of free-ion terms in a chemical environment



Energy levels of the d-orbitals in common stereochemistries



(a)



HIGH SPIN GROUND STATES

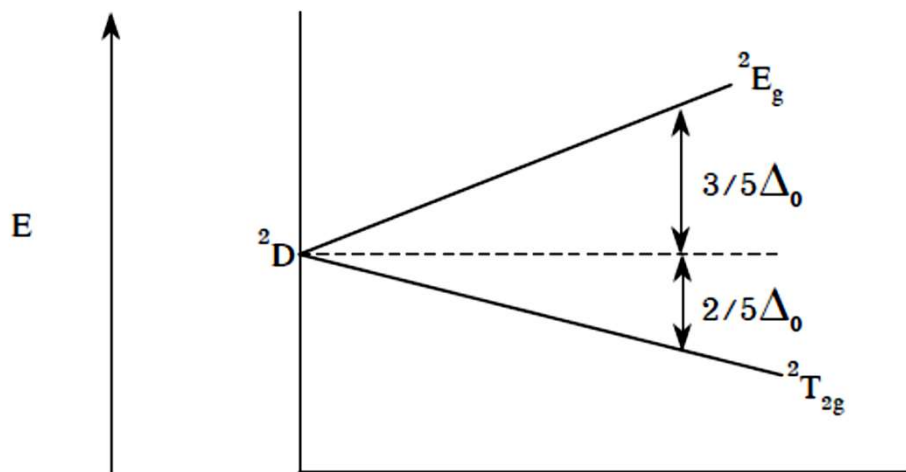
d^n	Free ion GS	Oct. complex	Tet complex
d^0	1S	$t_{2g}^0 e_g^0$	$e^0 t_2^0$
d^1	2D	$t_{2g}^1 e_g^0$	$e^1 t_2^0$
d^2	3F	$t_{2g}^2 e_g^0$	$e^2 t_2^0$
d^3	4F	$t_{2g}^3 e_g^0$	$e^2 t_2^1$
d^4	5D	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_2^2$
d^5	6S	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_2^3$
d^6	5D	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^3 t_2^3$
d^7	4F	$t_{2g}^5 e_g^2$	$e^4 t_2^3$
d^8	3F	$t_{2g}^6 e_g^2$	$e^4 t_2^4$
d^9	2D	$t_{2g}^6 e_g^3$	$e^4 t_2^5$
d^{10}	1S	$t_{2g}^6 e_g^4$	$e^4 t_2^6$

$$d^n = d^{10-n}$$

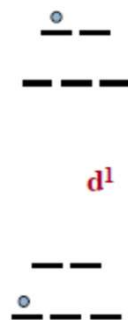
$$d^1 \longleftrightarrow d^9$$

- the same free-ion terms
- the same splitting pattern in fields but the energy levels are reversed.

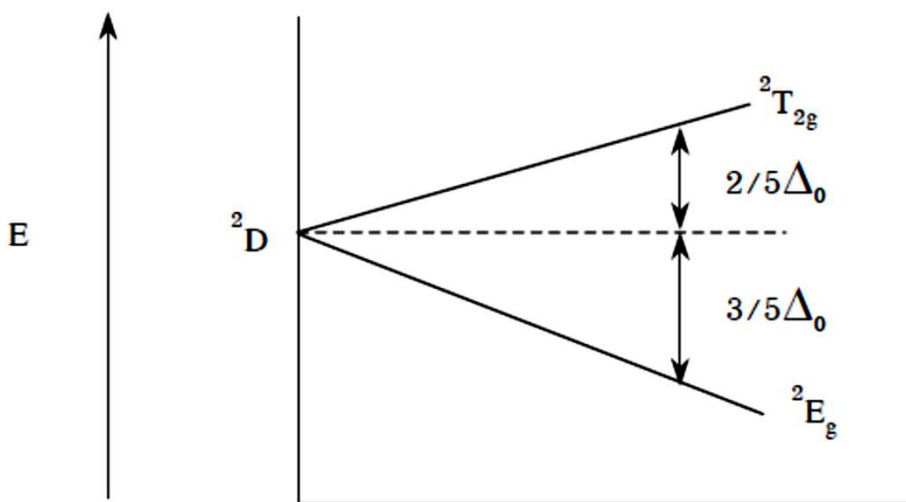
oct d^1 และ d^6 มี splitting pattern เหมือนกับ tet d^4 and d^9



ความแรงของสนามผลึก



แผนภาพพลังงานของ term symbols ย่อยของ $^2D (d^1)$ ใน octahedral crystal field



ความแรงของสนามผลึก

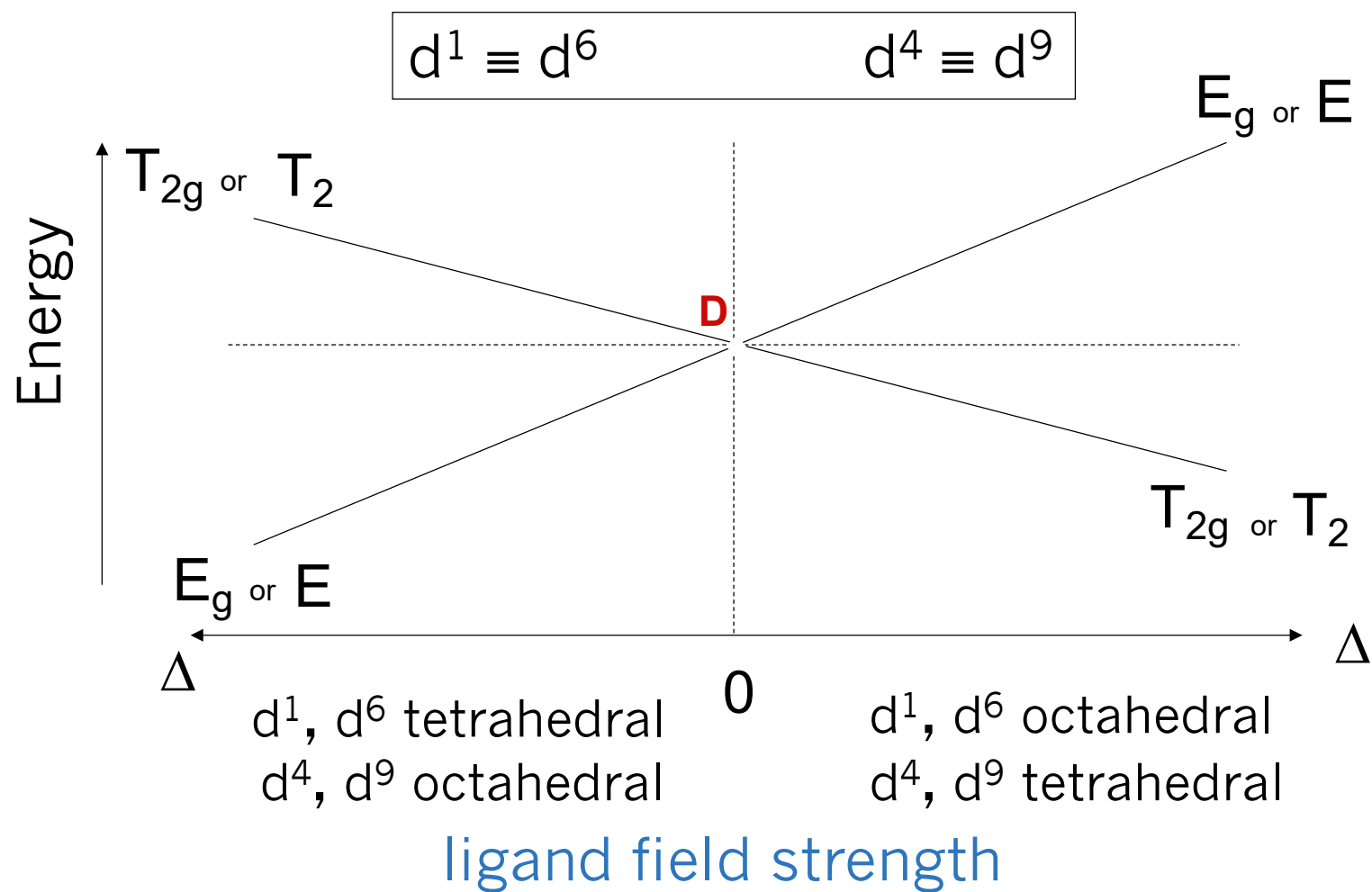


แผนภาพพลังงานของ term symbols ย่อยของ $^2D (d^9)$ ใน octahedral crystal field

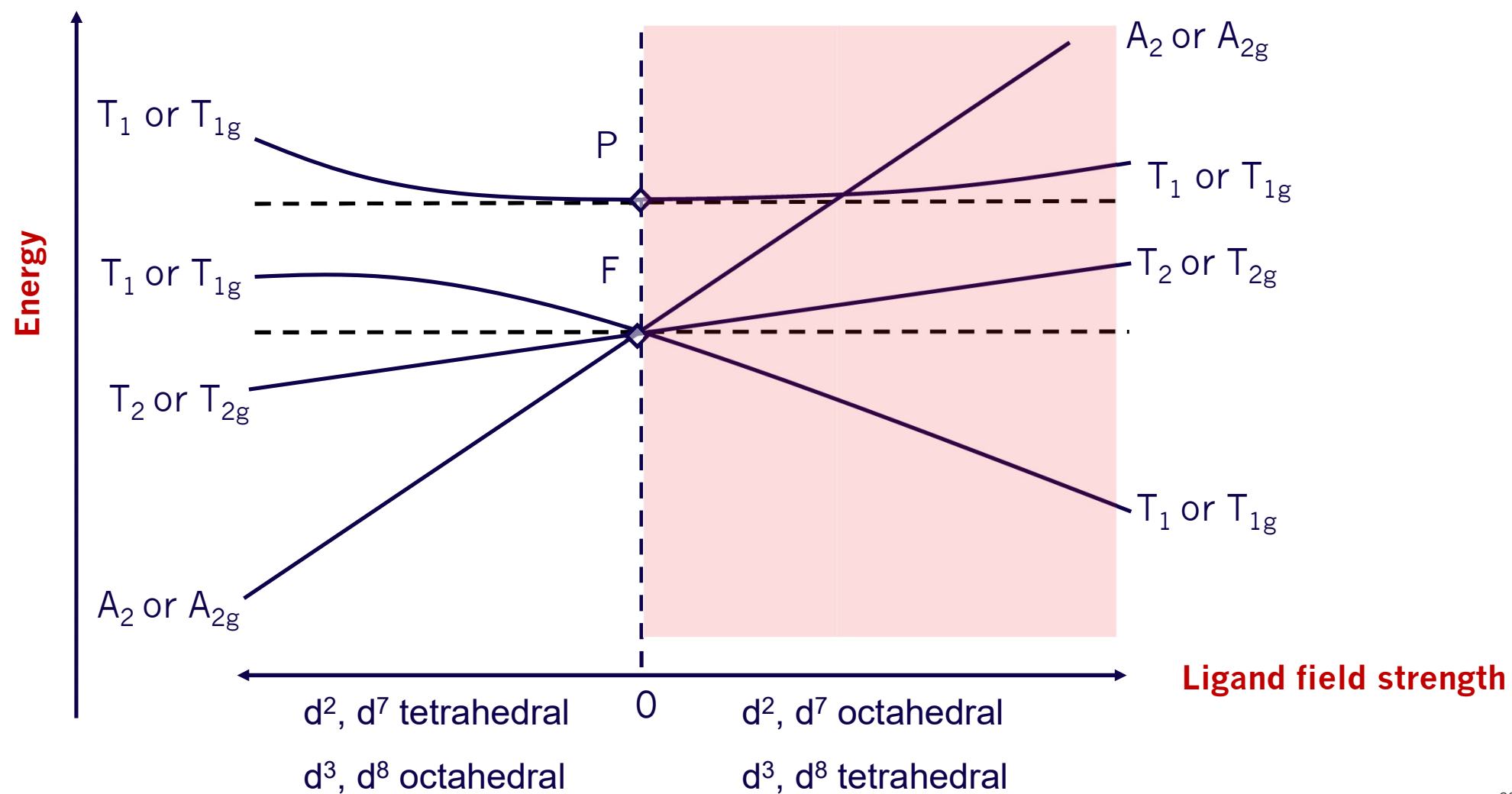
แผนภาพพลังงานของ d^9 จะกลับกับ d^1 คือเกิดการทรานซิชันจาก



Orgel diagram for d^1 , d^4 , d^6 , d^9



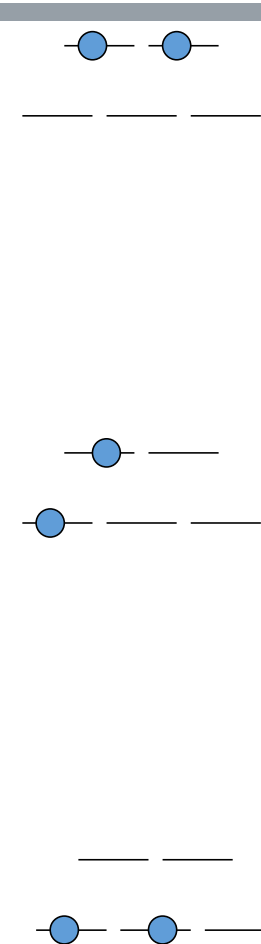
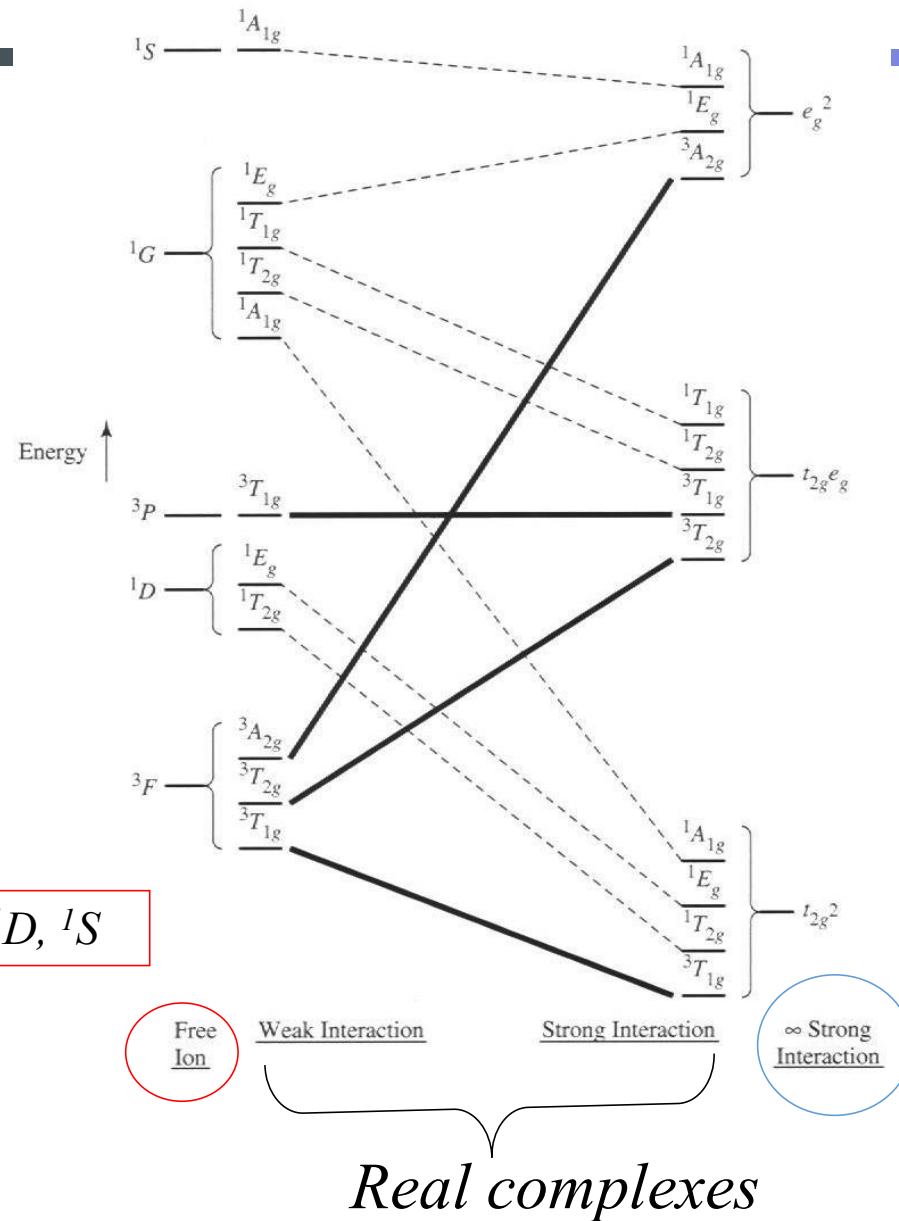
Orgel diagram for d^2 , d^3 , d^7 , d^8 ions



Correlation diagram for a d^2 ion in O_h environment

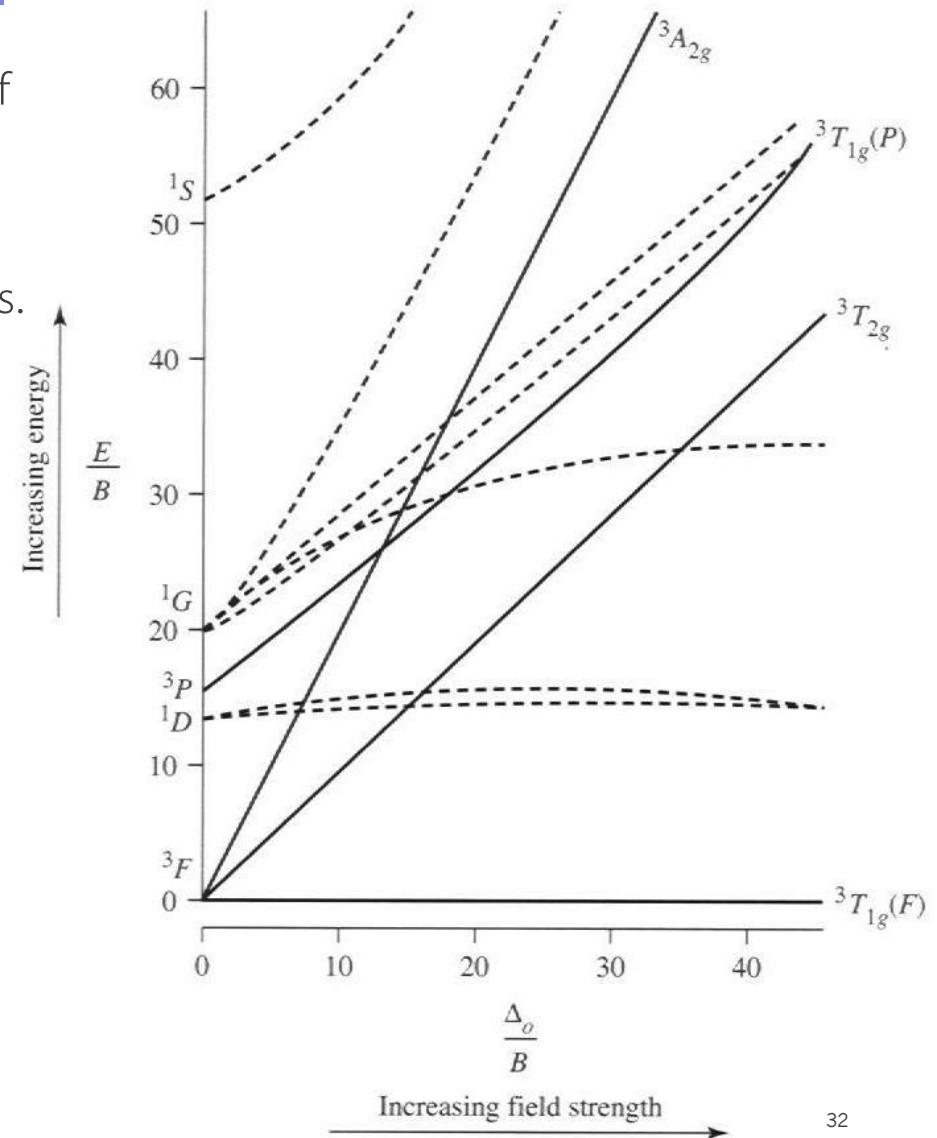
d^2

$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

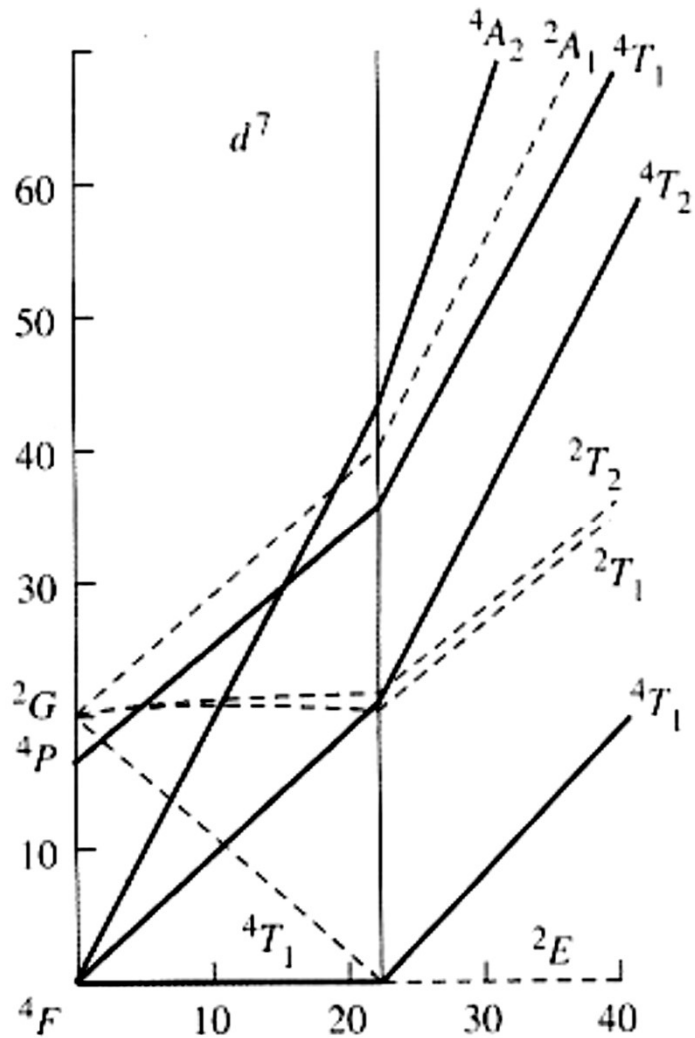


Tanabe-Sugano diagrams

- Special correlation diagrams useful in the interpretation of electronic spectra.
- Lowest energy state is plotted along the horizontal axis.
 - Δ_o/B (field strength)
- Vertical axis is the measure of the energy above the ground state
 - E/B
- B = Racah parameter, a measure of the repulsion between terms of the same multiplicity.
- Lines connecting states of the same symmetry cannot cross.



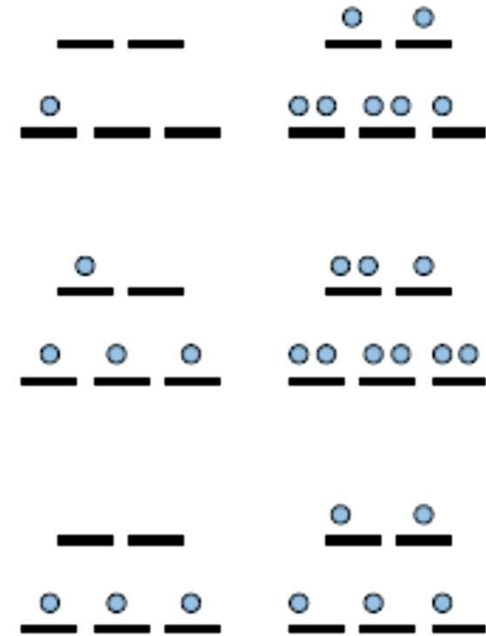
Symmetry Labels for Configurations



T designates a triply degenerate asymmetrically occupied state.

E designates a doubly degenerate asymmetrically occupied state.

A, B designate a non degenerate symmetrically occupied state.



Selection rules

Intensities of the bands (Selection rules)

1. Spin selection rule

$\Delta S = 0$ spin – allowed transition

$\Delta S \neq 0$ spin – forbidden transition

เช่น ${}^4A_2 \longrightarrow {}^2A_2$ spin-forbidden (เนื่องจากการเคลื่อนย้ายระหว่างสถานะของ spin multiplicity ต่างกัน)

${}^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1$ $\Delta S = 0$

2. Laporte selection rule ($\Delta l = \pm 1$)

การเคลื่อนย้าย $g \leftrightarrow u$ Laporte allowed (จาก $d \rightarrow p$ orbital)

เช่น Ca ; ทรานซิชันจาก $s^2 \rightarrow s^1p^1$ $\Delta l = +1$

$g \leftrightarrow g$
 $u \leftrightarrow u$ } Laporte forbidden (การเคลื่อนย้ายระหว่าง d-d orbital)
 $\Delta l = 0$

Relaxation of selection rules (การผ่อนคลายของ selection rules)

1. Vibronic coupling

พันธะโลหะกับลิแกนด์จะเกิดการสั่นทำให้แกนด์บิดเบี้ยวไปจากสมมาตรเดิมเล็กน้อย ทำให้เกิด $p \leftrightarrow d$ เล็กน้อยและเห็นสเปกตรัมที่มีความเข้มต่ำได้บ้าง เช่น $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (centrosymmetric)

2. p-d mixing orbital

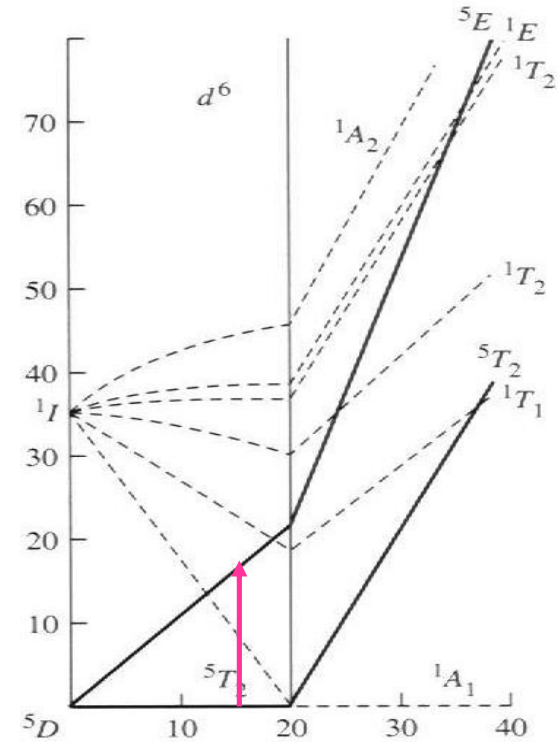
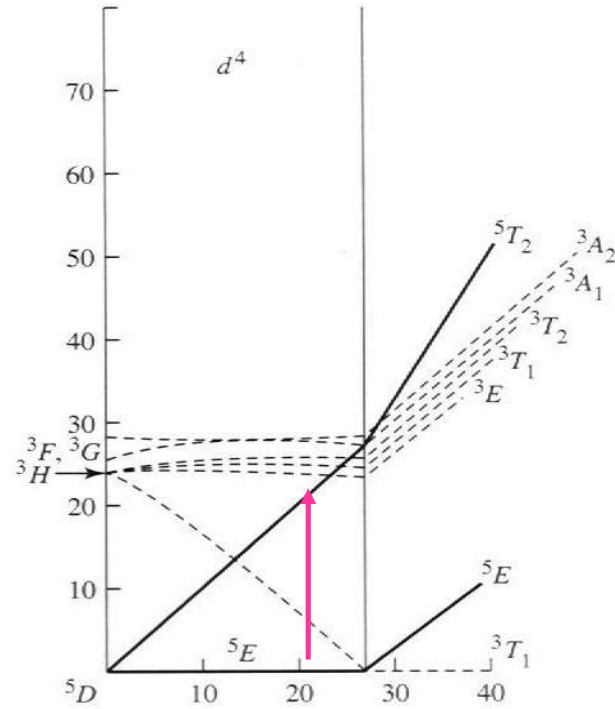
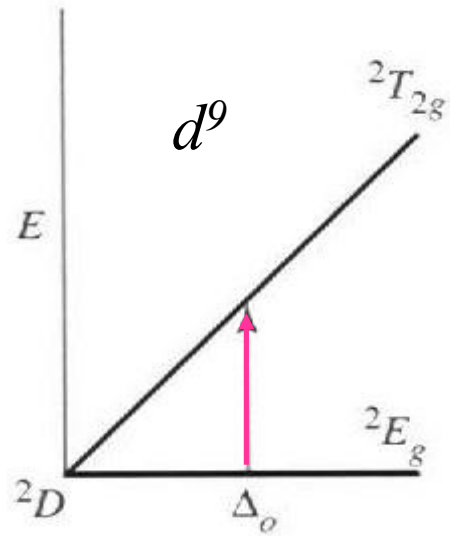
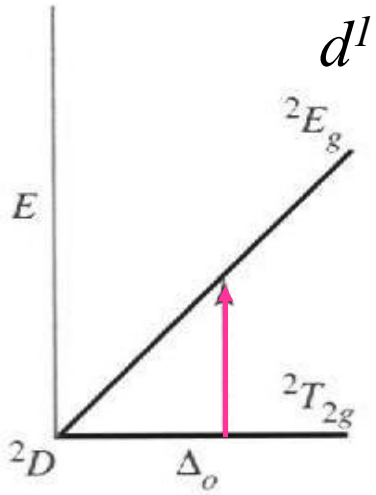
เมื่อโลหะไอออนถูกล้อมรอบด้วยลิแกนด์จะเกิดการผสม (mixing) ของ p- และ d- orbital มักจะเกิดในสารเชิงซ้อนที่ไม่มีศูนย์กลางสมมาตรเช่น Td cpx หรือ Oh cpx ที่ถูกแทนที่แบบอสมมาตร

ตัวอย่าง $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$
 $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ } Non-centrosymmetric

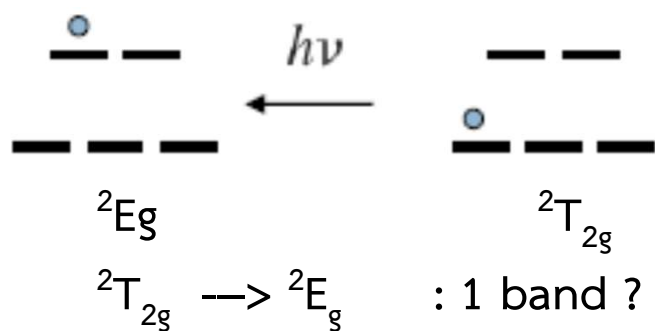
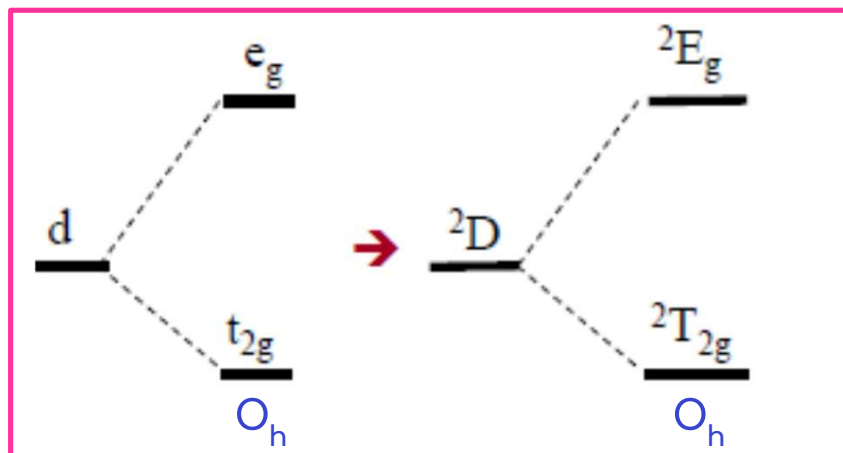
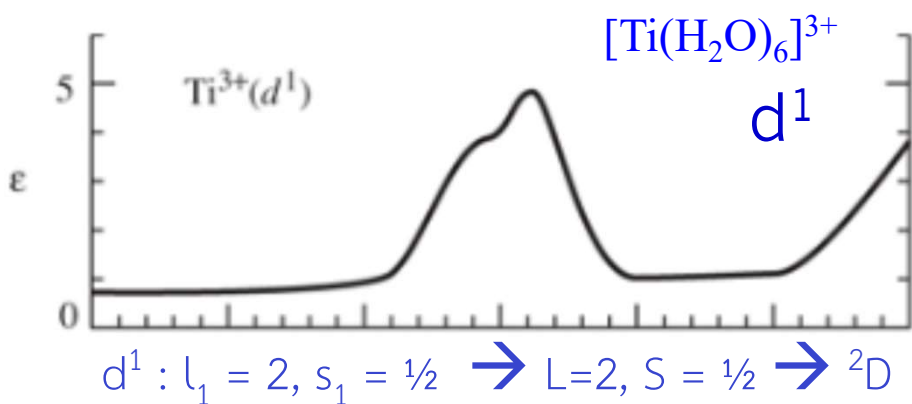
3. Spin-orbit coupling

ในกรณีที่เกิดการรวมทางเวกเตอร์ของ orbital angular momentum กับ spin angular momentum มีผลให้เกิดการทราบนิซันของเทอมที่มี spin multiplicity ต่างกันได้

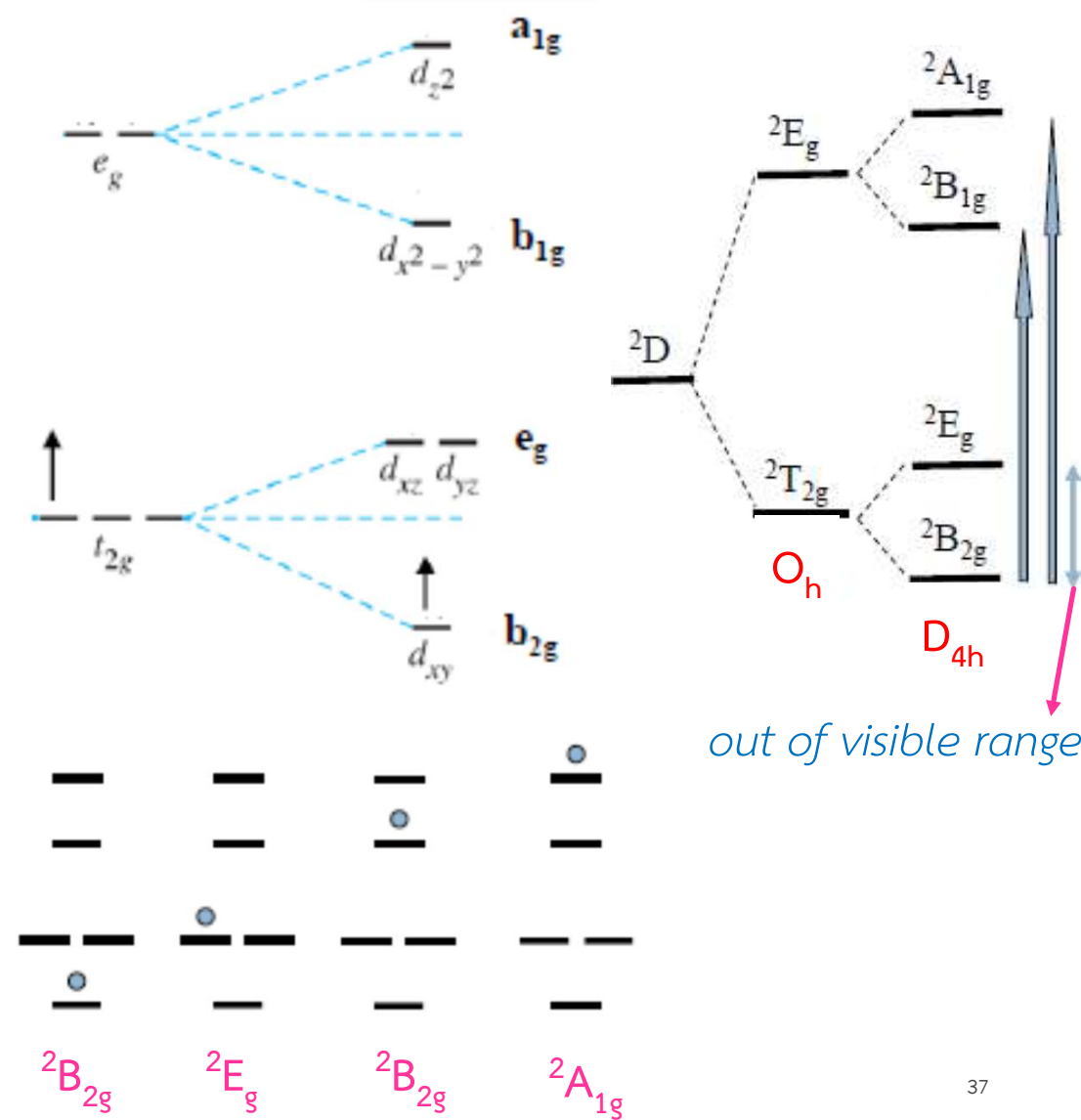
One transition allowed of energy Δ_o

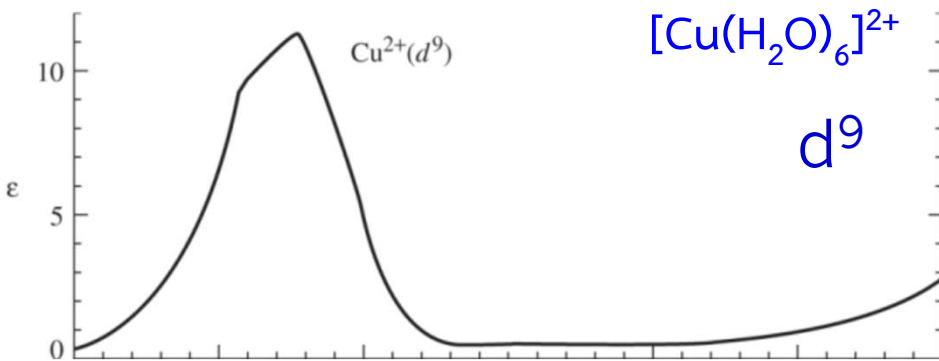


1 absorption band

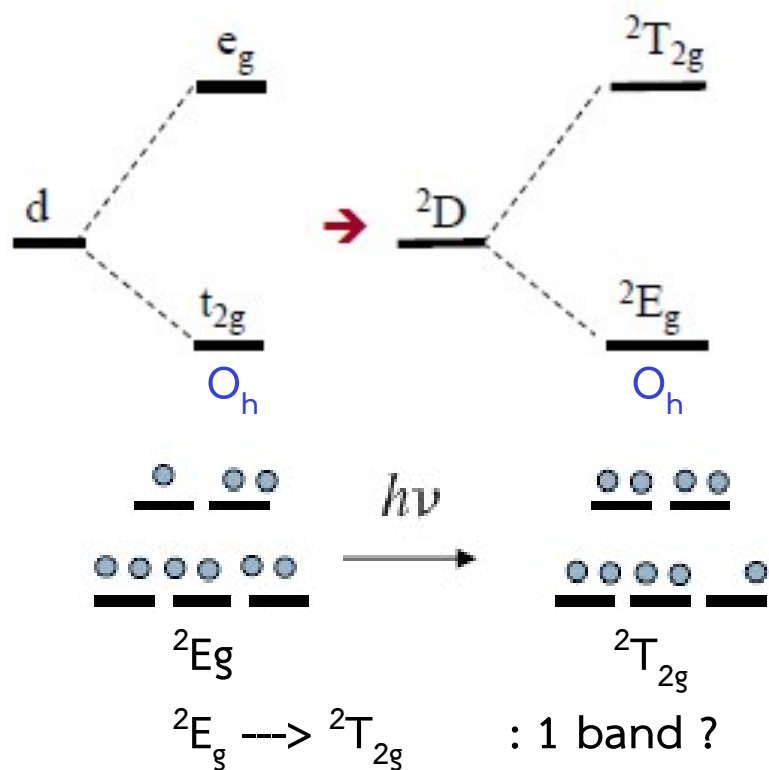


Compression Jahn-Teller distortions

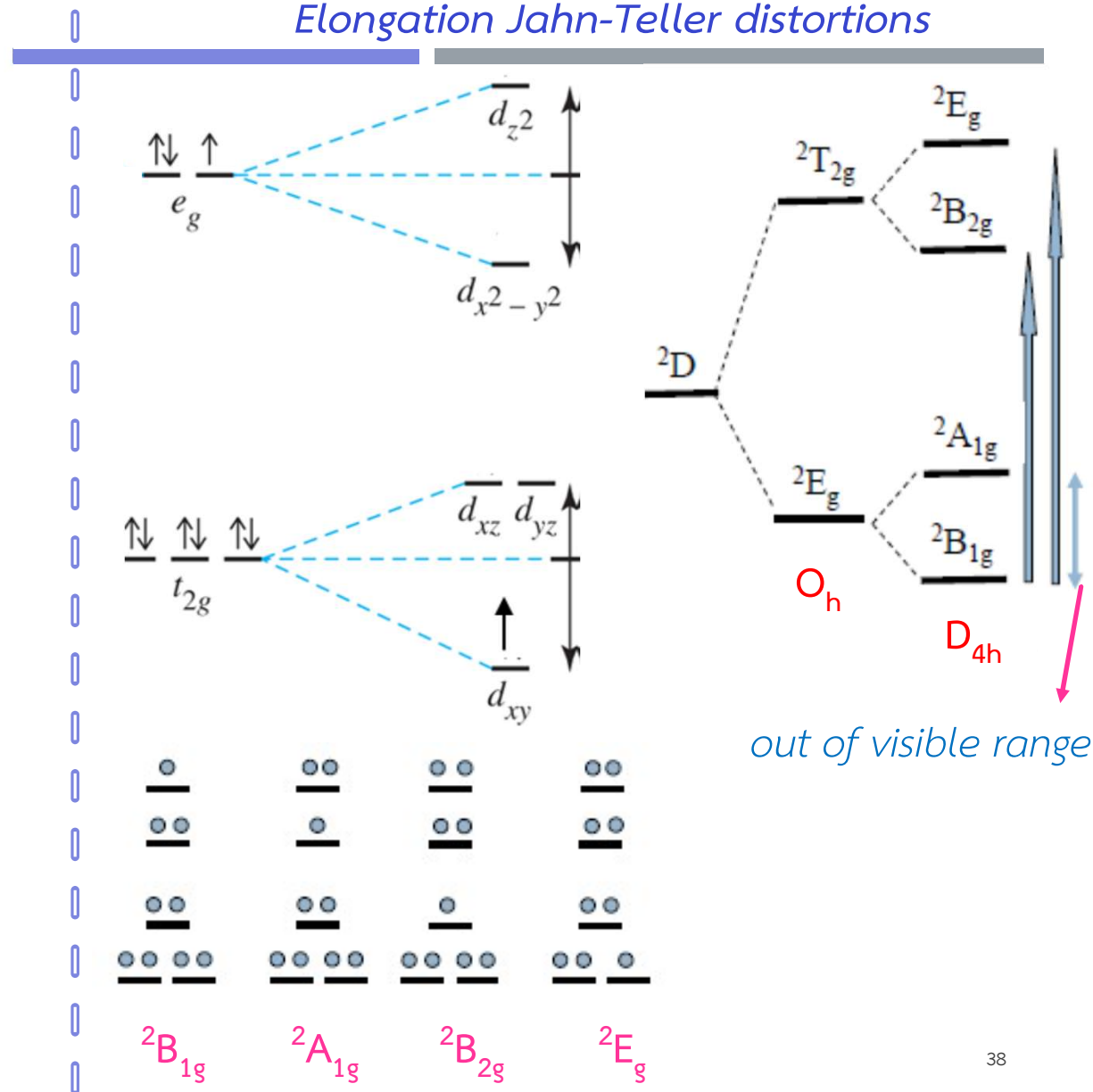




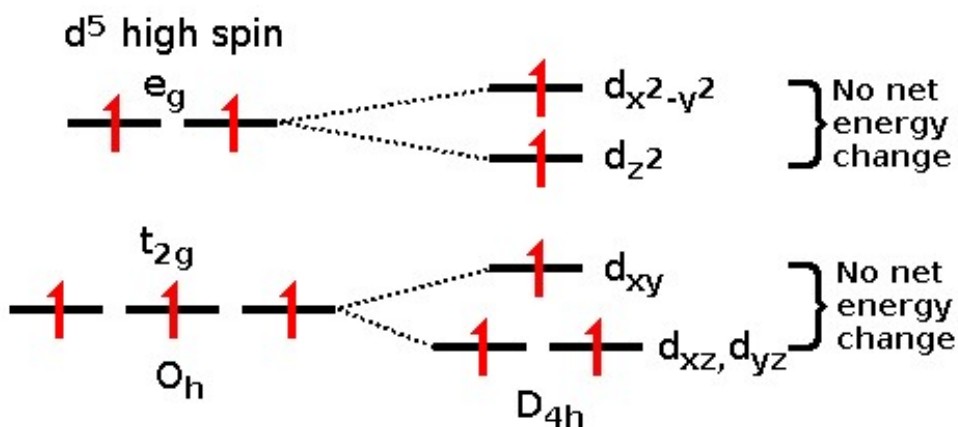
$d^9 : l_1 = 2, s_1 = 1/2 \rightarrow L=2, S = 1/2 \rightarrow {}^2D$



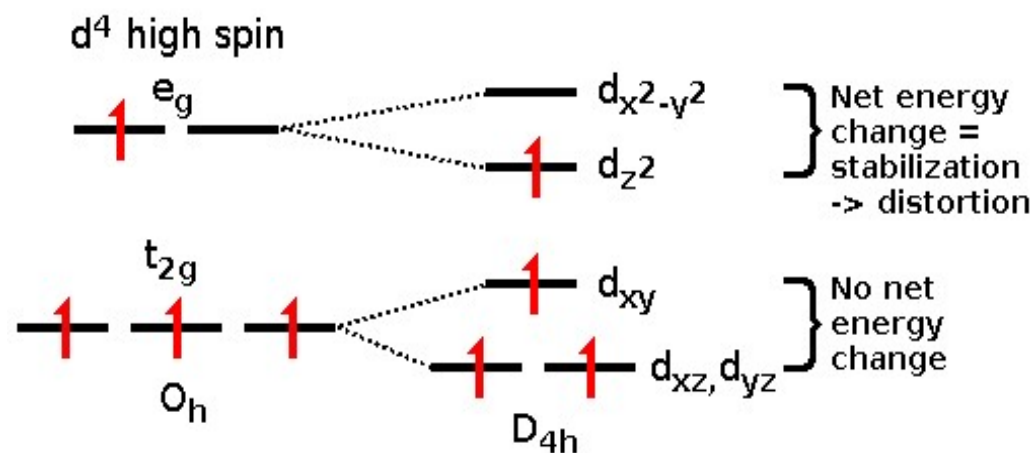
Elongation Jahn-Teller distortions



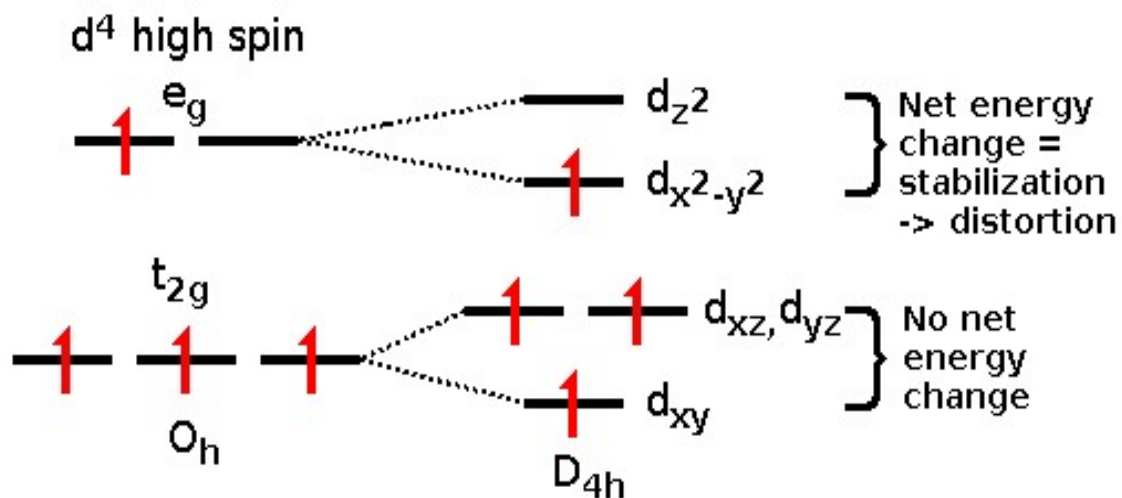
No Jahn-Teller effect: No change



Jahn-Teller effect: tetragonal elongation



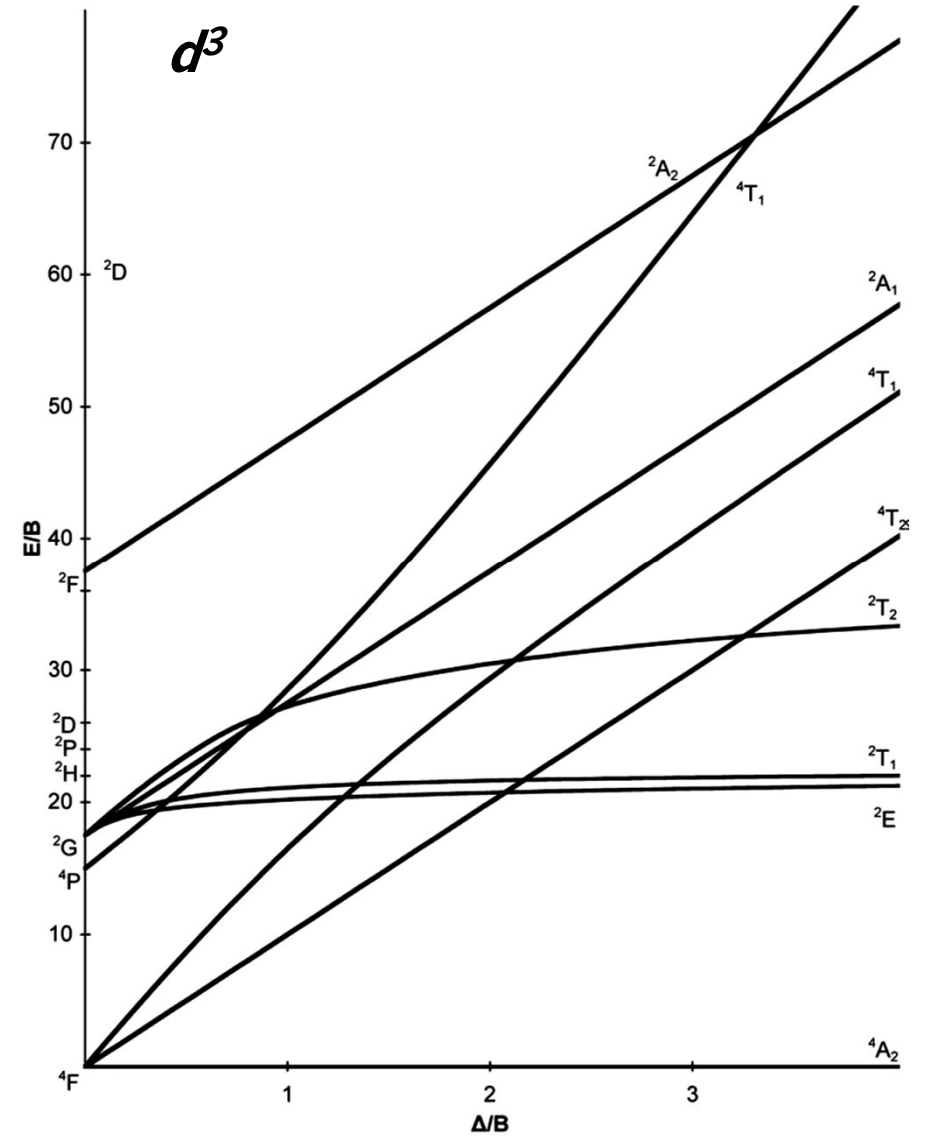
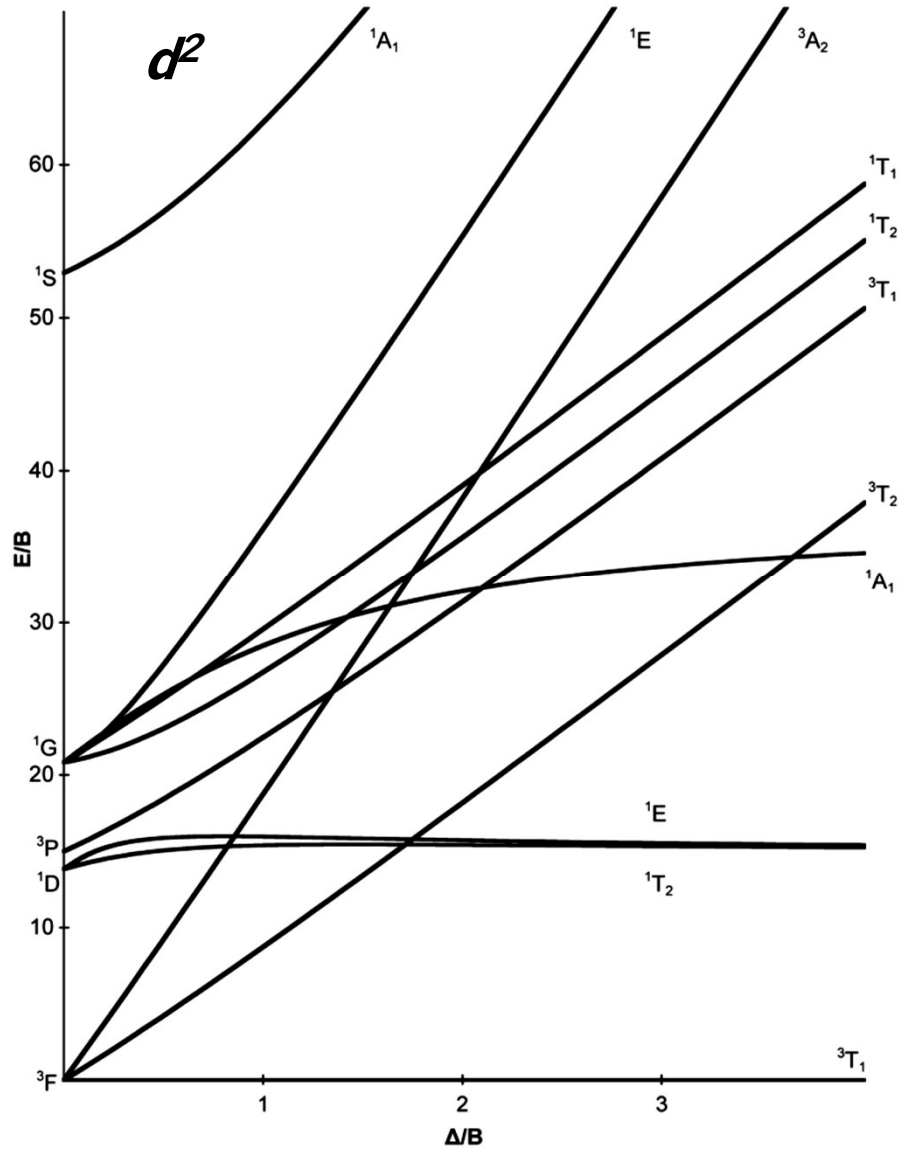
Tetragonal compression



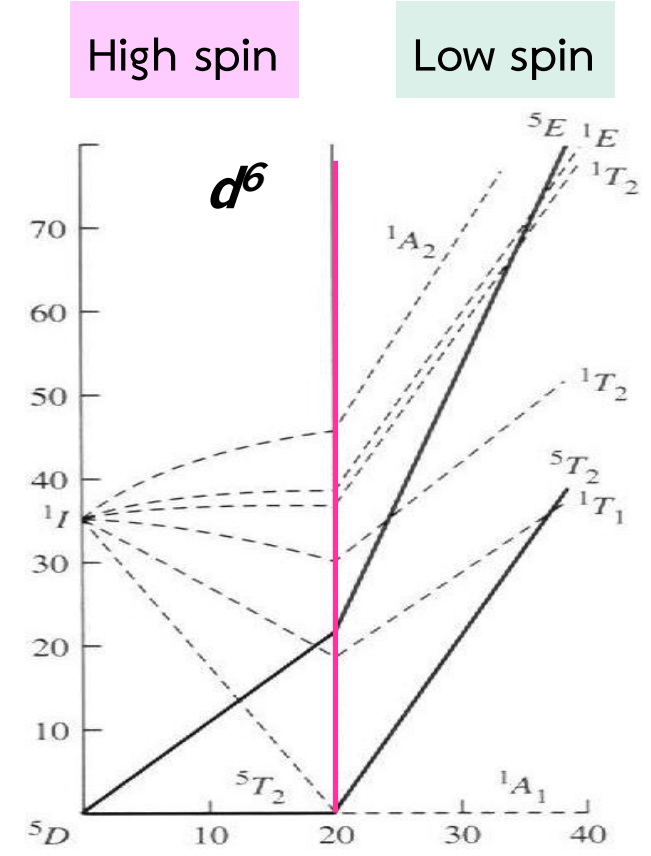
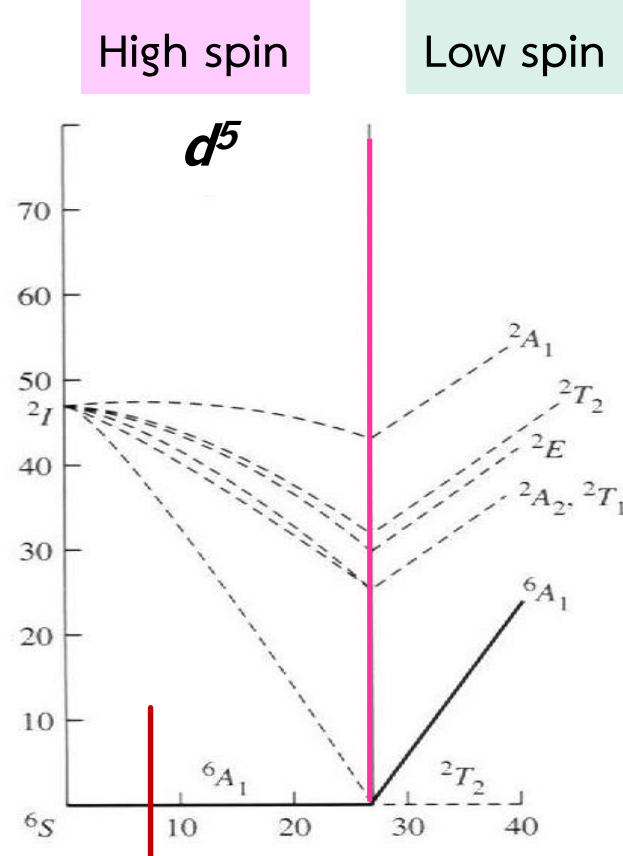
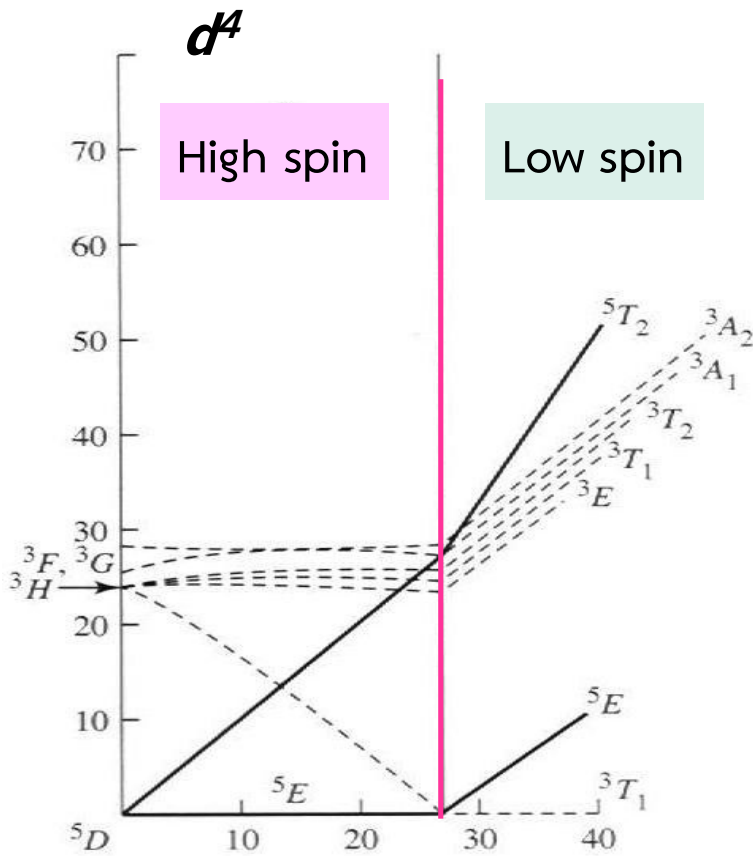
กรณีที่เกิด distortion ได้แก่

d⁴ high spin	เช่น Cr^{2+} , Mn^{3+}
d⁷ low spin	เช่น Co^{2+} , Ni^{3+}
d⁹ high or low spin	เช่น Cu^{2+}

Tanabe-Sugano diagrams



Tanabe-Sugano diagrams



colorless (เช่น H.S. $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)

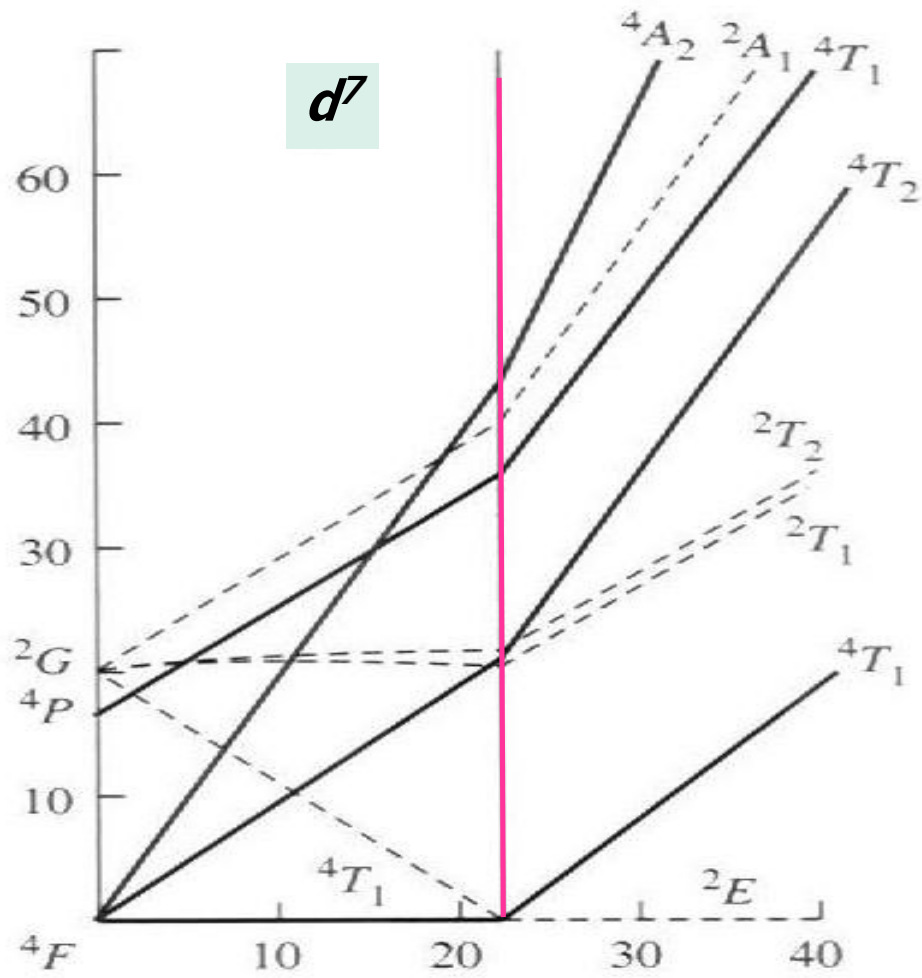
d^4 - d^7 (L.S.) : difficult to analyze the electronic spectra because of many excited states with the same spin multiplicity as that of the ground state

Tanabe-Sugano diagrams

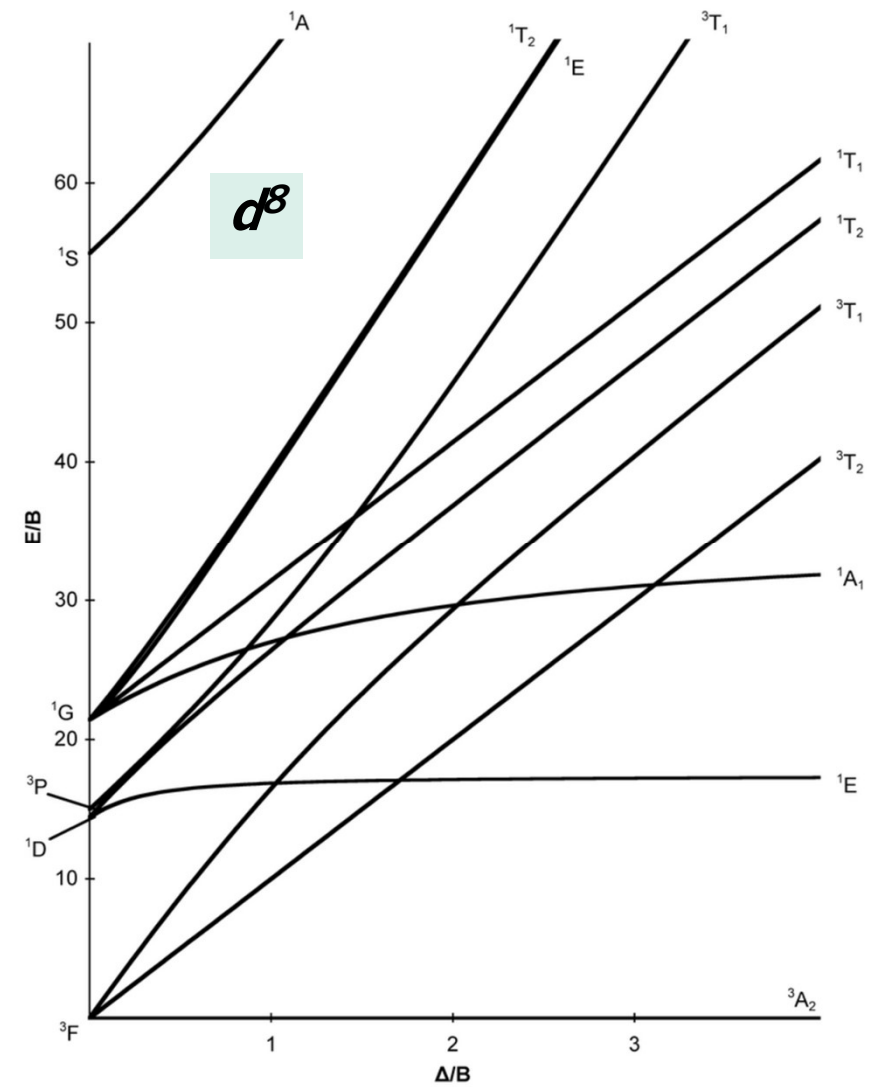
High spin

Low spin

d^7

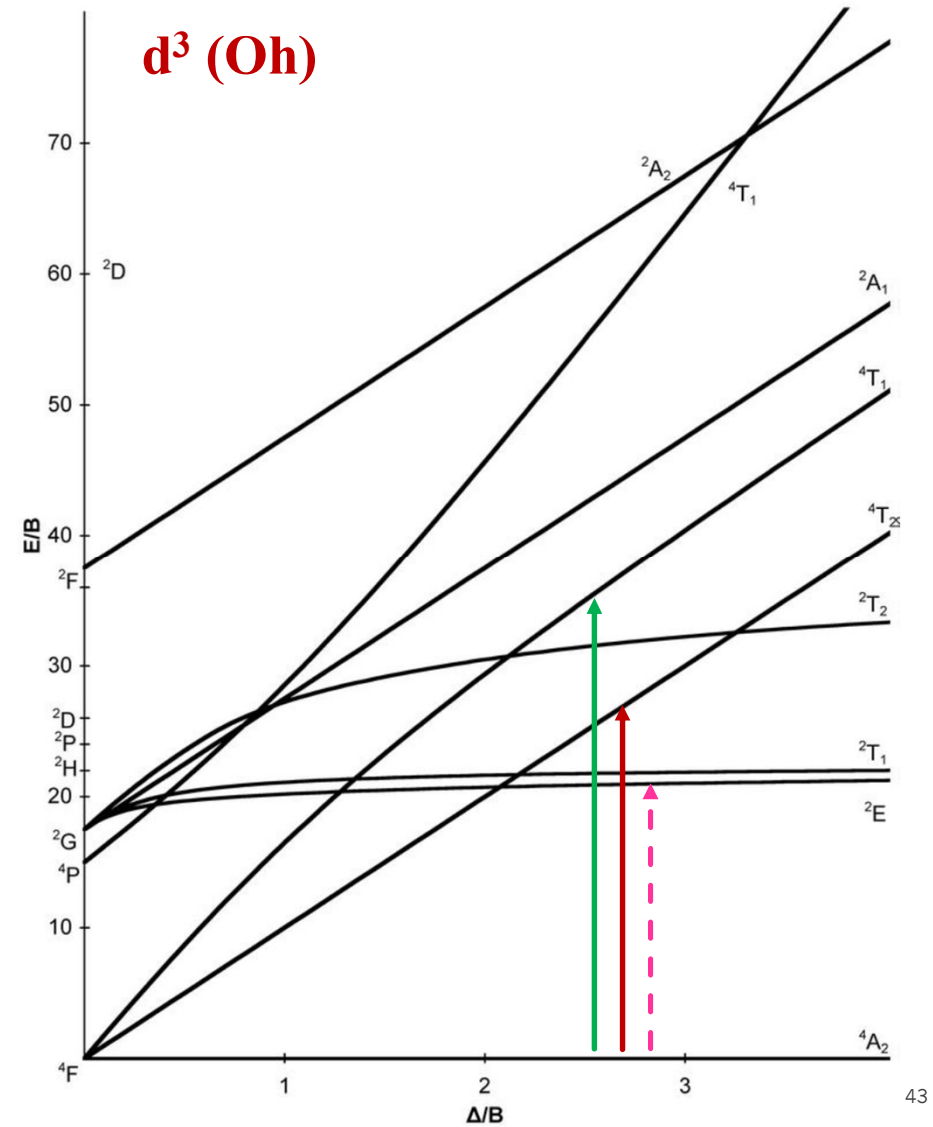
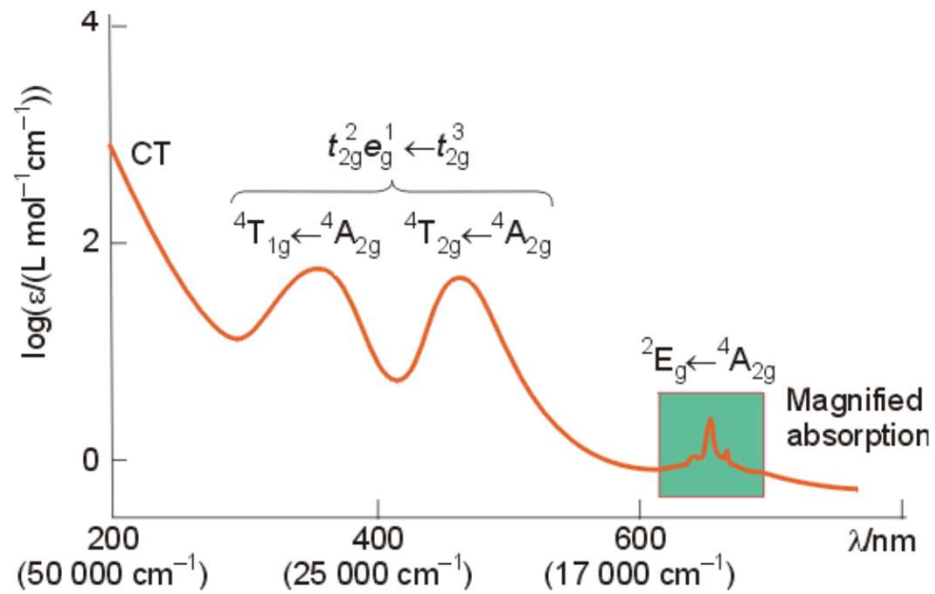


d^8

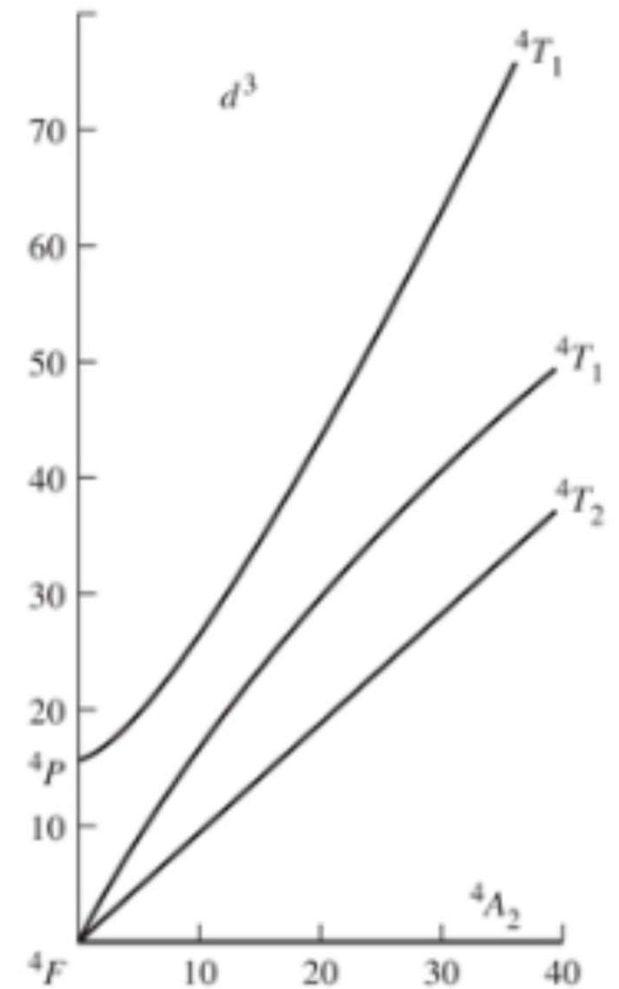
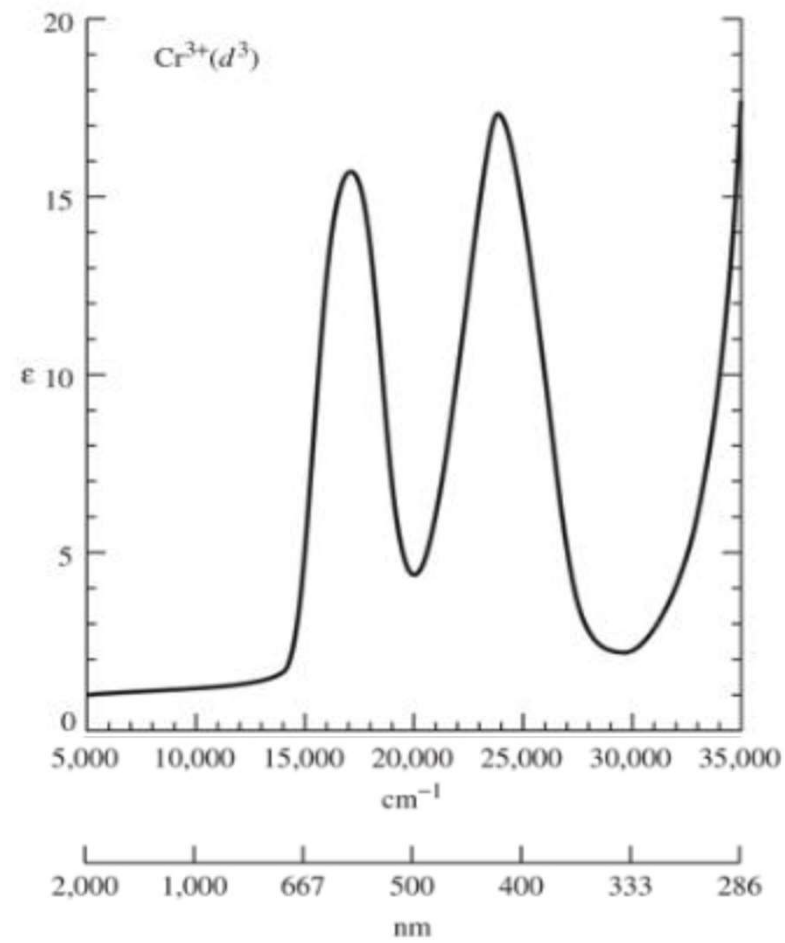


Some examples of spectra

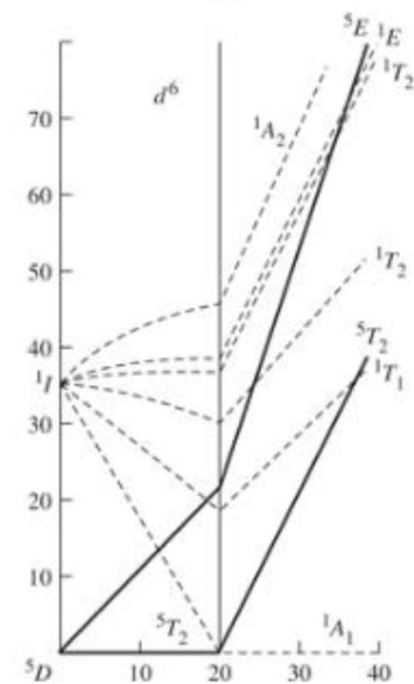
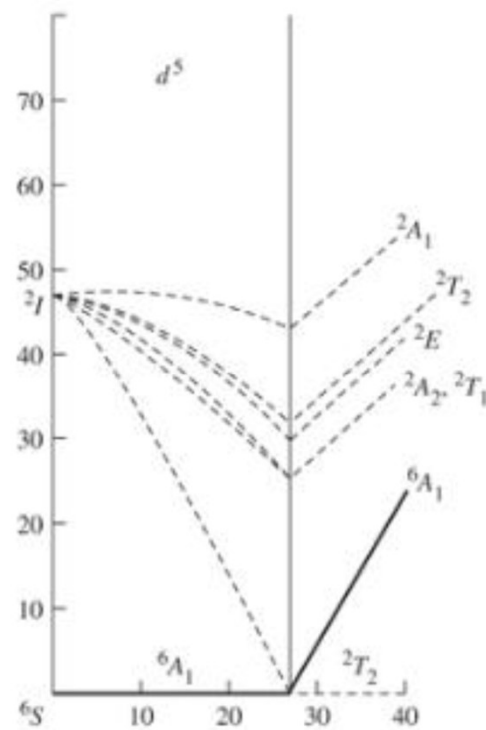
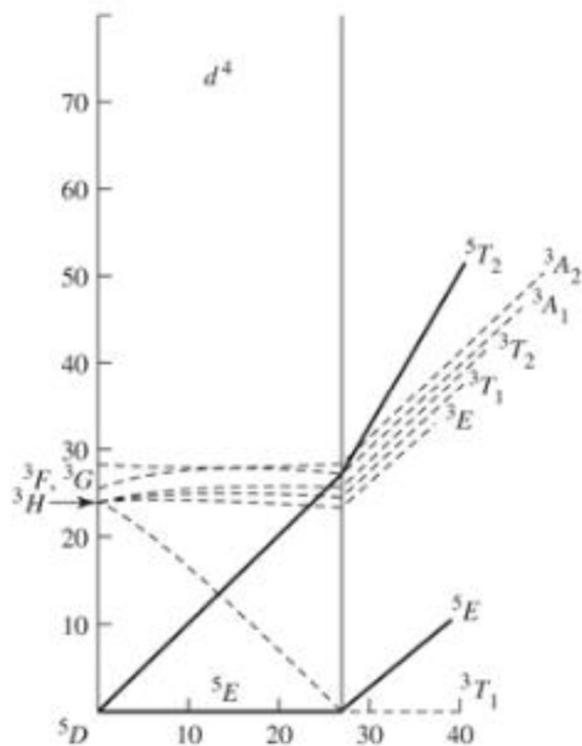
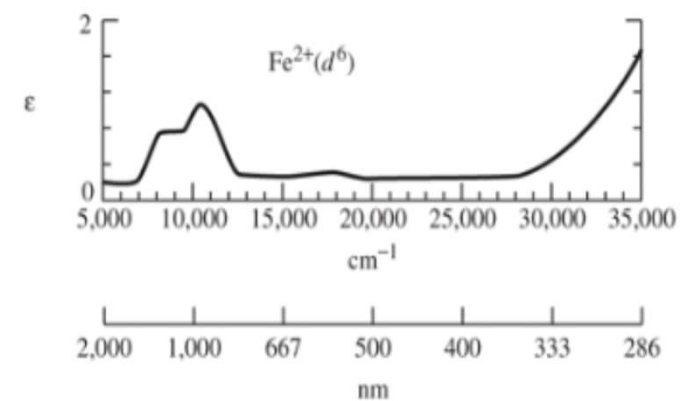
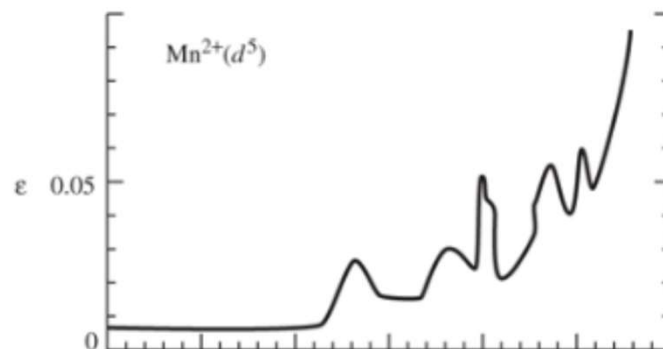
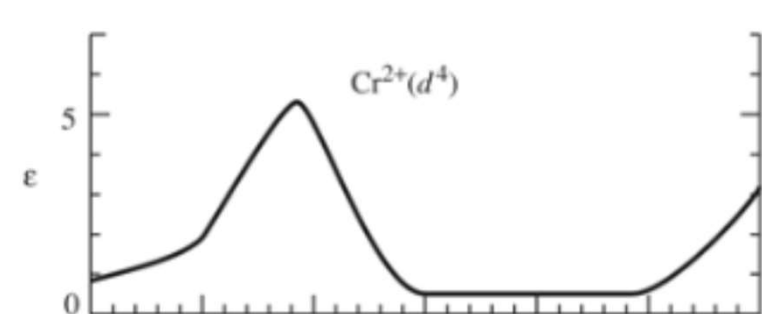
absorption spectrum of $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (d^3)



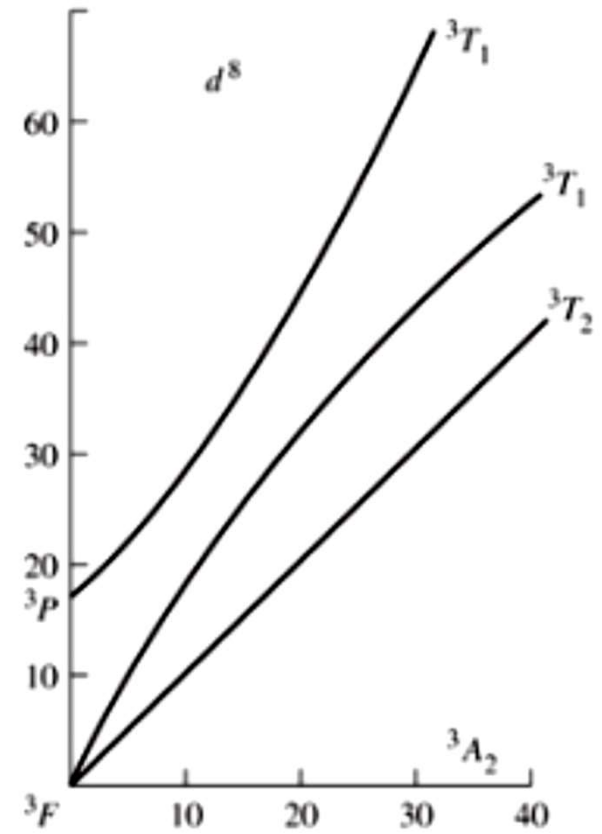
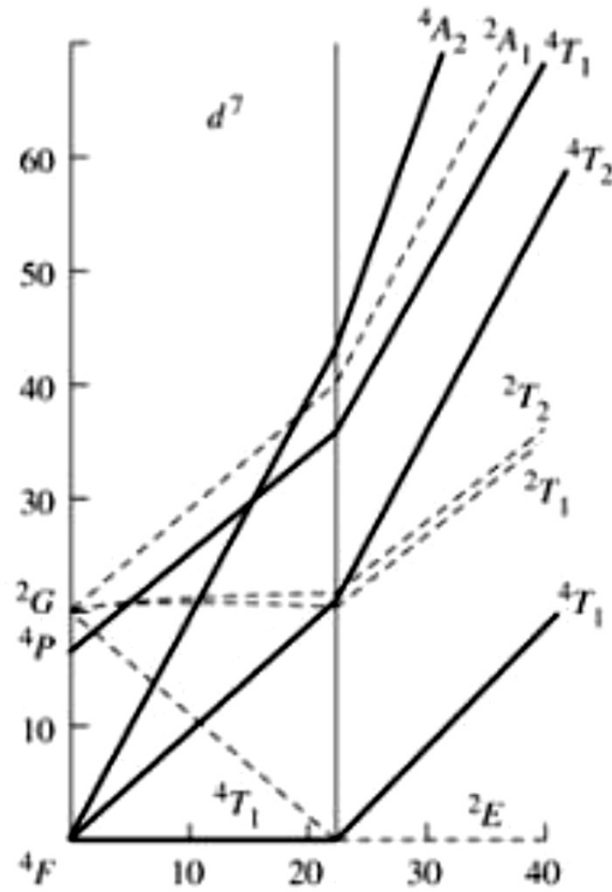
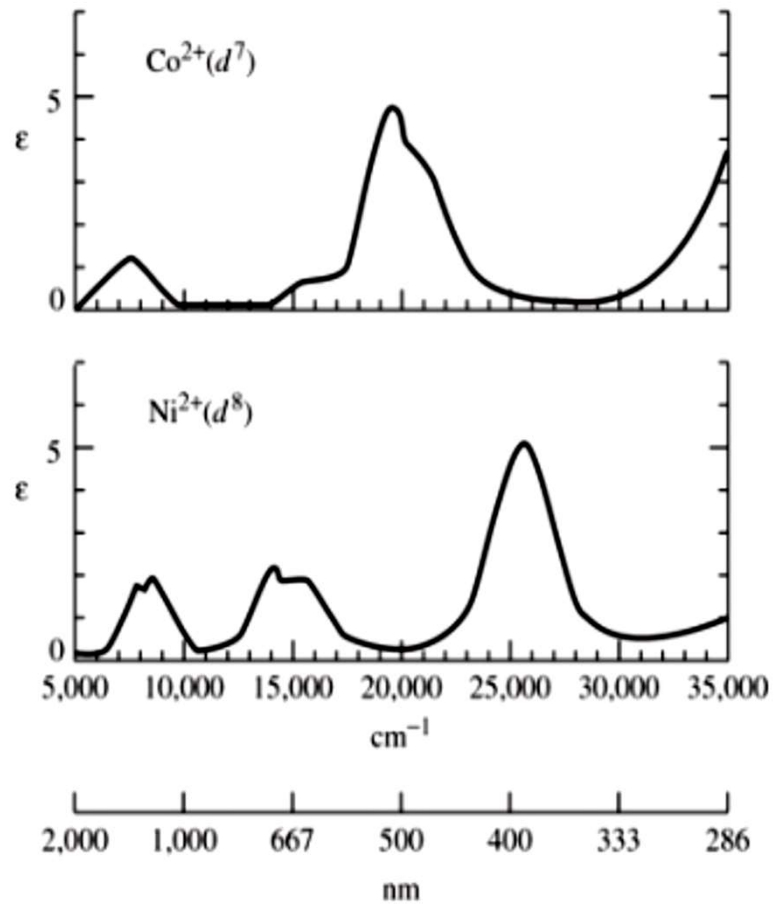
Some examples of spectra



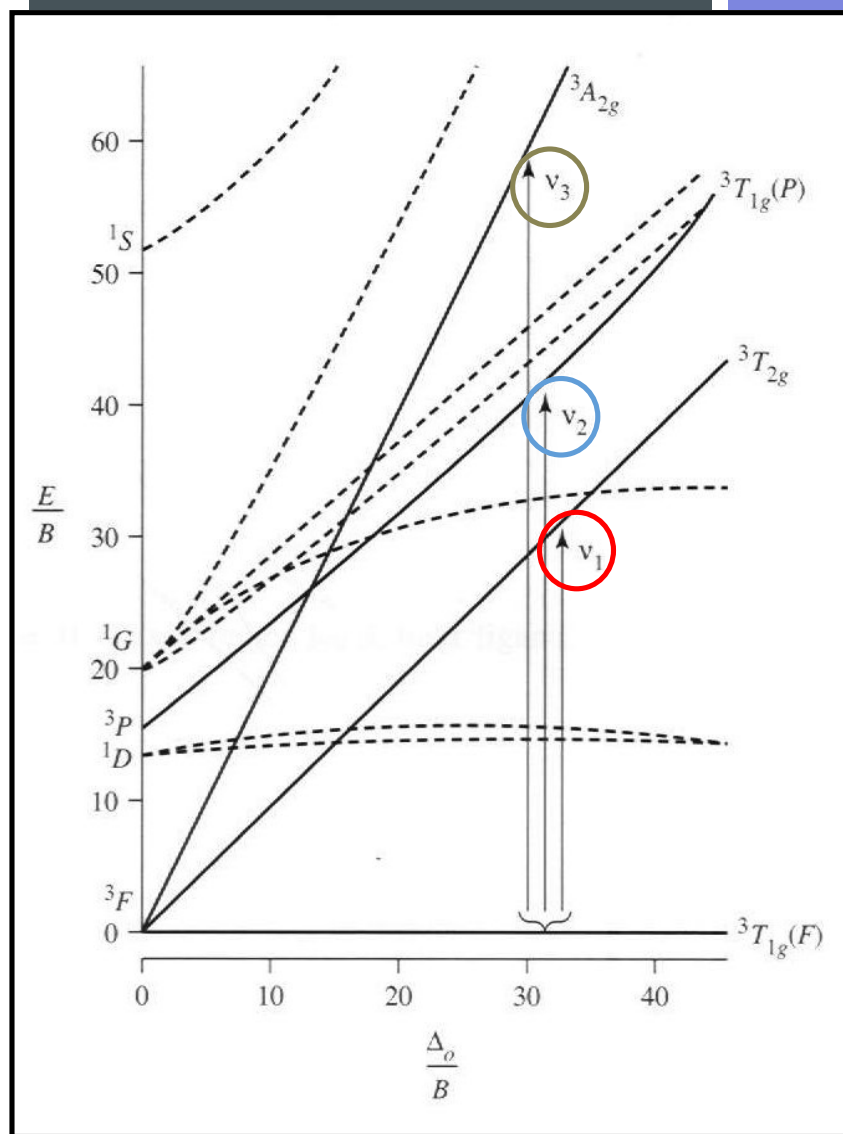
Some examples of spectra



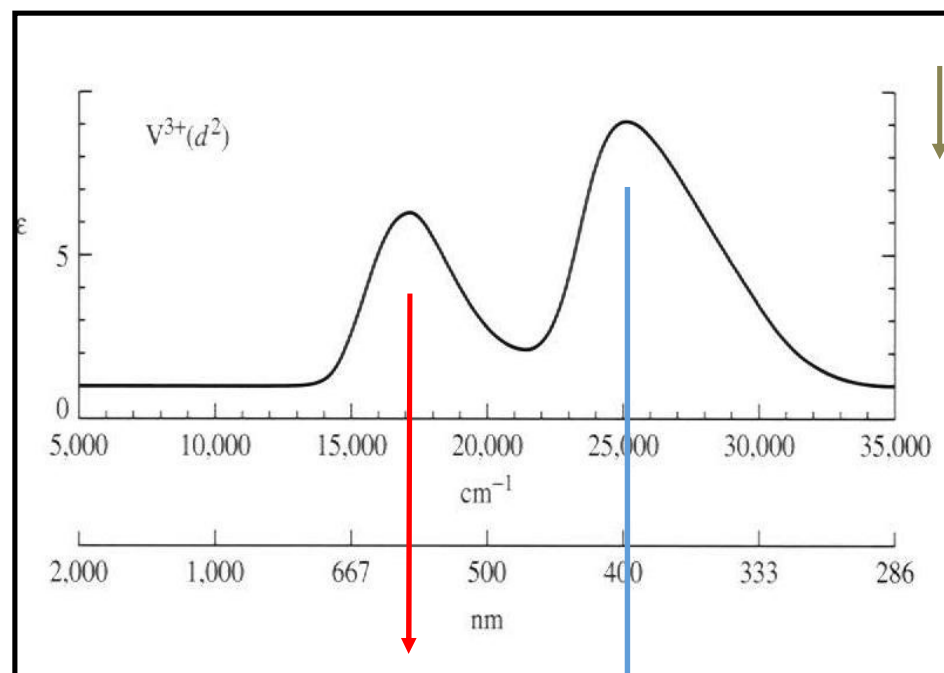
Some examples of spectra



Electronic transitions and spectra



$V^{3+} \rightarrow d^2$
ground term $\rightarrow ^3F$



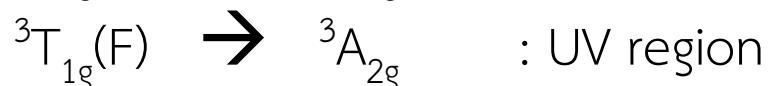
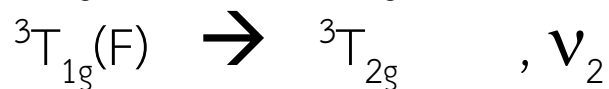
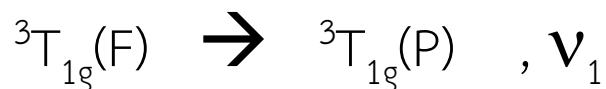
$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{2g}$

$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(P)$

$^3T_{1g}(F) \rightarrow ^3A_{2g}$: UV region

Determining Δ_o and B from spectra

กำหนดให้ $\nu_1 = 17,800 \text{ cm}^{-1}$ และ $\nu_2 = 25,700 \text{ cm}^{-1}$



$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{25,700 \text{ cm}^{-1}}{17,800 \text{ cm}^{-1}} = 1.44 \quad ==> \text{ at } \Delta_o/B = 31$$

at $\Delta_o/B = 31$

$$\nu_1 : E/B = 29 ==> E = 17,800 \text{ cm}^{-1} = 29B ==> \mathbf{B = 610 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\nu_2 : E/B = 42 ==> E = 25,700 \text{ cm}^{-1} = 42B ==> B = 610 \text{ cm}^{-1}$$

$$\therefore \Delta_o = \mathbf{31B = 19,000 \text{ cm}^{-1}}$$

Tetrahedral complexes

- Td cpx. มีแถบการดูดกลืนแสงที่เข้มกว่า Oh cpx. สอดคล้องกับ Laporte selection rule
- มีค่า ϵ (molar extinction coefficient) สูงกว่าใน Oh cpx.
- d^5 (high spin) จะไม่มี spin-allowed transition (ϵ ต่ำมาก)
- การทำความเข้าใจสเปกตรัมของ Td cpx ยุ่งยากกว่า Oh cpx เนื่องจากมีค่า ϵ สูงมาก จนบางครั้งใกล้เคียงกับ charge transfer band และผลจาก spin-orbit coupling และ vibronic interaction

- Band assignment ใช้ Tanabe-Sugano diagram

$d_2(O_h) \leftrightarrow d_8(T_d)$

$d_3(O_h) \leftrightarrow d_7(T_d)$

$d_4(O_h) \leftrightarrow d_6(T_d)$

$d_5(O_h) \leftrightarrow d_5(T_d)$

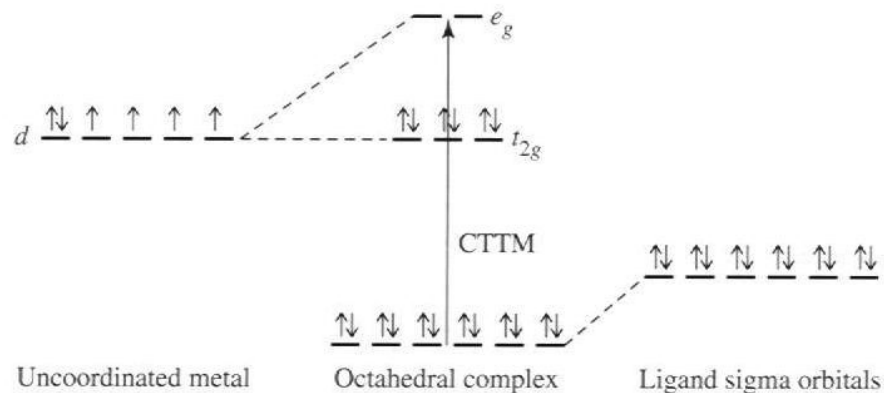
$d_6(O_h) \leftrightarrow d_4(T_d)$

$d_7(O_h) \leftrightarrow d_3(T_d)$

$d_8(O_h) \leftrightarrow d_2(T_d)$

Charge transfer spectra

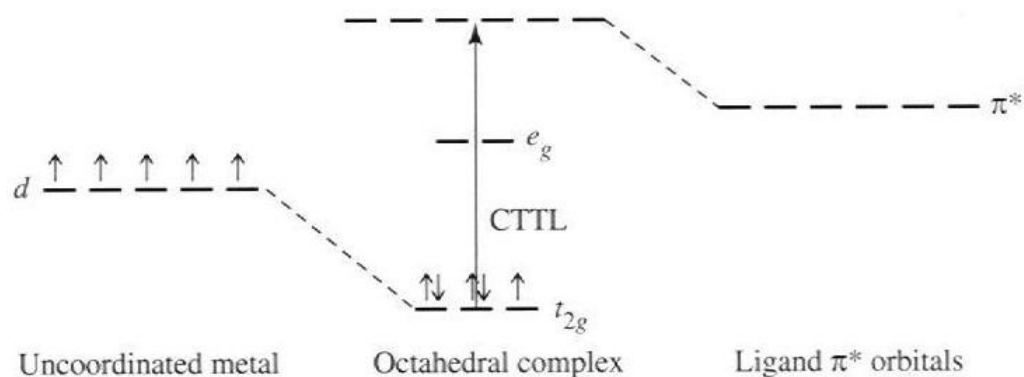
LMCT



LMCT : ligand to metal charge transfer

- ligand s (or p)-donor orbital to metal d-orbital

MLCT



MLCT : metal to ligand charge transfer

- metal d-orbital to ligand p-acceptor orbital (CO, CN⁻, SCN⁻, bipy)

Both: very intense : $\epsilon \sim 50,000$

UV/VIS region

Much more intense bands