Electronic Spectra of Coordination Compounds

รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี

Absorption of Light

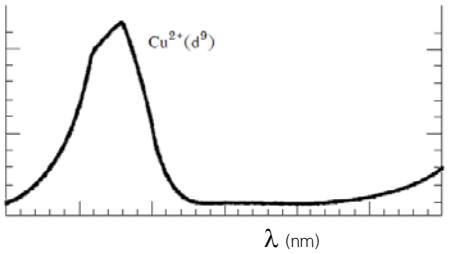
- Coordination compounds มักมีสีสันสดใส ต่างจาก organic compounds
- เกิดจากการ transition ของ electrons ระหว่าง molecular orbitals เมื่อ d-orbitals ของอะตอมกลางเกิดพันธะกับ orbitals ของ ligand
- สีของ coordination compounds ที่มองเห็น เป็นสีที่เหลือจากการดูดกลืนแสงของสารในช่วง visible หรือเรียกว่า สีเติมเต็ม (complementary colors)

เช่น ถ้าสารดูดกลืนแสงสีแดง เราจะมองเห็นสารนั้นมีสีเขียว เนื่องจากเป็นสีเติมเต็มของสีแดง
*(*ดูสีที่อยู่ตรงข้ามกัน)*

Absorption of Light

- การดูดกลืนแสงของสารประกอบอาจไม่ได้ดูดกลืนแสงเพียงสีเดียว แต่อาจดูดกลืนแสงที่มีความยาวคลื่นผสมกัน → สีของสารประกอบที่มองเห็นจึงอาจมีสีผสมกัน ทำให้ได้สารประกอบที่มีสีอื่นๆ มากกว่าที่ปรากฏในวงกลมสีเติมเต็ม

เช่น สารประกอบที่มีสีคราม เกิดจากสีม่วงปนกับสีน้ำเงิน



- $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ → ดูดกลืนแสงที่ λ ช่วง 600–1000 nm (λ_{max} = 800 nm) ซึ่งเป็น λ ของแสงสีเหลืองไปจนถึงแสงอินฟราเรด เมื่อละลายน้ำจะเห็นเป็นสีน้ำเงินอ่อน (สีฟ้า) ซึ่งเป็นการรวมสีเติมเต็มของสีที่ดูดกลืน

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 380)

Absorption of Light

ตาราง 1 ความยาวคลื่น of visible light และสีเติมเต็ม

ความยาวคลื่น (nm)	เลขคลื่น (cm^{-1})	สี	สีเติมเต็ม
<400	>25,000	อัลตราไวโอเลต	-
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	อินฟราเรด	-

ที่มา : (Miessler & Tarr, 2004 : 380)

Quantum Numbers of Multi-electron Atoms

– อะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว → quantum number ของอะตอม จะเป็น quantum number รวมของทุกอิเล็กตรอนในอะตอมนั้น

– เนื่องจากอิเล็กตรอนเคลื่อนที่รอบนิวเคลียสและหมุนรอบตัวเองไปด้วย จึงเกิด quantum number รวมของอะตอม 2 แบบ ได้แก่ M_L และ M_S โดยที่

Atomic quantum numbers

$$M_L = \Sigma m_l$$
$$M_S = \Sigma m_s$$

– รูปแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนแต่ละตัว มีได้ทั้งรูปแบบที่อยู่ใน ground state และ excited state โดยจะต้องเป็นไปตาม *หลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle)* → *e^- แต่ละตัวในอะตอมต้องไม่มี quantum number ทั้ง 4 เหมือนกันเลย*

Energy States of Atom and Microstate Table

– แต่ละรูปแบบการจัดเรียงของอิเล็กตรอนในอะตอม จะเรียกว่า "microstate"

– ตัวอย่างพิจารณา อะตอมคาร์บอน C ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) → orbital ที่มีระดับพลังงานสูงสุดและมี e^- ไม่เต็ม คือ 2p ___ ___ ___

e^- แต่ละตัว จะมี quantum no. เป็น

$n = 2$, $l = 1$, $m_l = -1$ หรือ 0 หรือ $+1$, $m_s = +1/2$ หรือ $-1/2$

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

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

– ตัวอย่างแสดงการบรรจุ e^- ทั้ง 2 ตัว และ microstate ที่ ground state และ excited state บางชนิด แสดงดังนี้ (ดูหน้าถัดไป)

Energy States of Atom and Microstate Table

** ตัวอย่างแสดงการบรรจุ e^- และ microstate ที่ ground state และ excited state

m_l	-1	0	+1	microstates		$M_L (\Sigma m_l)$	$M_S (\Sigma m_s)$
configurations	↑	↑		$-1^+, 0^+$	ground state	−1	1
		↑	↑	$0^+, +1^+$	ground state	+1	1
	↑		↑	$-1^+, +1^+$	ground state	0	1
	↑↓			$-1^+, -1^-$	excited state	−2	0
		↑↓		$0^+, 0^-$	excited state	0	0
			↑↓	$+1^+, +1^-$	excited state	+2	0

– การบรรจุที่เป็นไปได้ทั้งหมดของ 2 อิเล็กตรอนใน p_x, p_y และ p_z orbitals → มีได้ทั้งหมด 15 แบบ → ทำให้เกิด 15 microstates (สรุปดังตาราง 2)

Energy States of Atom and Microstate Table

ตาราง 2 Microstate table ของ p^2

M_L \ M_S	−1	0	+1
+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		$-1^+ \ -1^-$	

1 microstate → ตัวเลข แสดงค่า m_l
เครื่องหมาย +, – ข้างบน หมายถึง m_s (spin ขึ้น หรือ ลง)

– Quantum number, l = 1
m_l อาจเป็น +1 หรือ 0 หรือ –1
และ m_s = +1/2 หรือ –1/2

– ค่า m_l และ m_s ของ e^- แต่ละตัวในอะตอมสามารถรวมกันเป็น atomic quantum numbers คือ M_L และ M_S
โดยที่ $M_L = \Sigma m_l$, $M_S = \Sigma m_s$

– เมื่อจัดเรียง 2 e^- โดยยึดหลัก Pauli exclusion (quantum no. ทั้ง 4 ของ e^- แต่ละตัวจะต้องไม่เหมือนกันทั้งหมด)
→ จะได้ทั้งหมด 15 microstates

Energy States of Atom and Microstate Table

– นอกจากนี้อะตอมที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว จะเกิดแรงกระทำ (coupling) ระหว่างอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่รอบนิวเคลียส (orbit) และหมุนรอบตัวเอง (spin)

- ผลของ orbit–orbit coupling → quantum number L
- ผลของ spin–spin coupling → quantum number S
- ผลของ spin–orbit coupling → quantum number J

– L, S, J → ใช้อธิบายพลังงานและสมมาตรของอะตอมหรือไอออน โดยที่

$L = l_1+l_2+....l_n\ ,\quad l_1+l_2+...l_n-1\ ,\quad l_1+l_2+...l_n-2,\ ....\ 0$

เช่น d^2 → L = 2+2, 2+2–1, 2+2–2, 2+2–3, 2+2–4 = 4, 3, 2, 1, 0

Energy States of Atom and Microstate Table

L = 0 → atomic energy state เป็น S
L = 1 → atomic energy state เป็น P
L = 2 → atomic energy state เป็น D
L = 3 → atomic energy state เป็น F
L = 4 → atomic energy state เป็น G

สัญลักษณ์เหล่านี้เรียกว่า "Term Symbol"

S มีค่าขึ้นอยู่กับจำนวนอิเล็กตรอนที่มาเกิด spin–spin coupling โดยที่

– เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่

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

– เมื่อจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่

$S = s_1 + s_2 +...s_n\ ,\ s_1 + s_2 +.... s_n - 1\ ,\ .....\ ½$

เช่น p^2 → S = ½ + ½ , ½ + ½ –1 = 1 , 0

Term Symbols

– บนสัญลักษณ์ term symbol จะมีตัวเลขเป็นตัวยกทางด้านซ้าย เช่น ^{1}S ^{3}P ^{4}D ^{5}F ตัวเลขนี้เรียกว่า *spin multiplicity* → หาได้จาก

$$spin\ multiplicity = 2S + 1$$

ดังนั้น ถ้า S = 0 → spin multiplicity = 1 (singlet)
S = ½ → spin multiplicity = 2 (doublet)
S = 1 → spin multiplicity = 3 (triplet)
S = 3/2 → spin multiplicity = 4 (quartet)

Term Symbols

– นอกจากค่า L และ S แล้ว อะตอมยังมี quantum number J

โดยค่า J ได้จากการ coupling ระหว่าง L และ S มีค่าดังนี้

$$J = L+S,\quad L+S-1,\quad L+S-2 \ldots \left| L - S \right|$$

ค่า J นี้จะเขียนห้อยด้านขวามือของ term symbol

term symbol จึงอยู่ในรูปทั่วไปคือ $^{2s+1}L_J$ เช่น $^{3}P_0$ $^{3}P_1$ เป็นต้น

** ปกติจะไม่นิยมระบุค่า J ใน term symbol เพราะระดับพลังงานจะเท่ากัน เว้นแต่อะตอมอยู่ในสนามแม่เหล็ก → states ที่มีค่า J ต่างกัน ระดับพลังงานจะเกิดการแยก**

Term Symbols

- <u>อะตอมหรือไอออนที่มี e^- เพียง 1 ตัว</u> → การหาค่า L และ S เพื่อนำไปสู่ term symbols ทำได้ง่าย

<u>ตัวอย่าง</u> 1) การจัดเรียง e^- แบบ s^1

จะมีค่า l = 0 และ s = ½ → L = 0 และ S = ½

spin multiplicity = 2(1/2)+1 = 2

L = 0 → S state

ดังนั้น term symbol คือ ^2S

---

2) การจัดเรียง e^- แบบ p^1

จะมีค่า l = 1 และ s = ½ → L = 1 และ S = ½

spin multiplicity = 2(1/2)+1 = 2

L = 1 → P state

ดังนั้น term symbol คือ ^2P

Term Symbols

- <u>อะตอมหรือไอออนที่มี e^- มากกว่า 1 ตัว</u> → การหา term symbols จะยุ่งยาก เนื่องจาก e^- เกิดการ coupling กัน → เกิดแรงกระทำระหว่าง e^- อันเนื่องมาจากการที่ e^- แต่ละตัวหมุนรอบนิวเคลียส (M_L) และการที่ e^- หมุนรอบตัวเองหรือ spin (M_S)

** การพิจาณาให้ง่ายที่สุด จะต้องทำตารางแสดงผลของการ coupling กัน ระหว่าง M_L และ M_S ค่าต่างๆ เรียกว่า *<u>microstates</u>* โดย <u>orbital ที่มี e^- เต็ม จะไม่นำมาหา term symbols</u>

เช่น การหา term symbols ของอะตอม C = $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ → e^- ที่นำมาพิจารณาจะเป็น $2p^2$ เท่านั้น

Term Symbols

– จาก microstate table ของ p^2 → นำไปจัดกลุ่มและหา term states หรือ term symbols ของอะตอมได้ ^1S, ^3P, ^1D

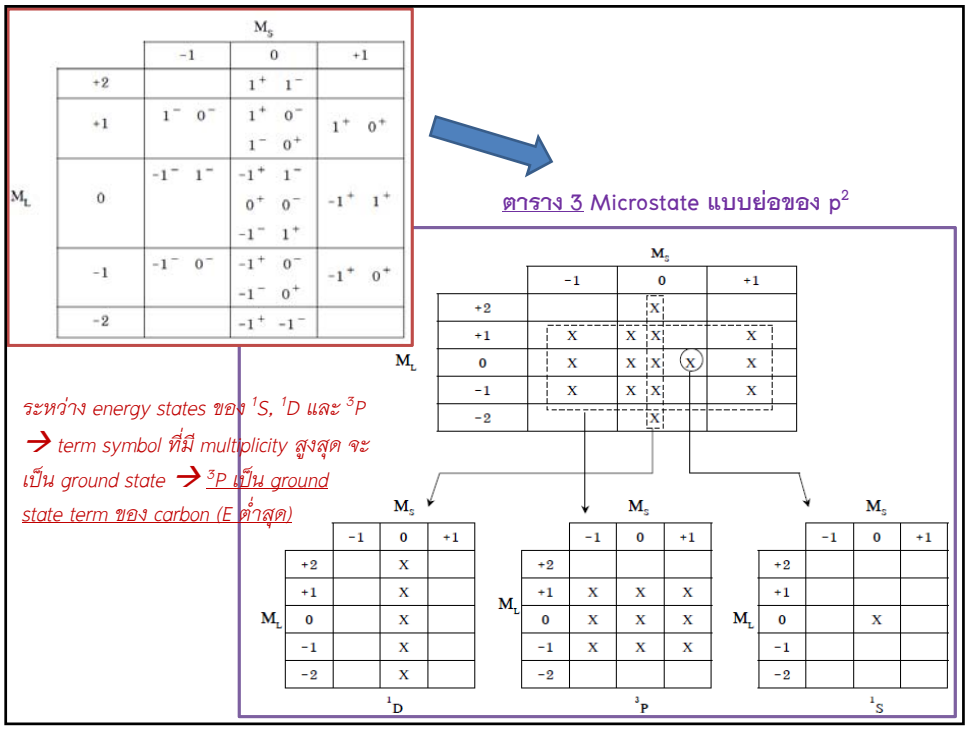
M_L \ M_S	−1	0	+1
+2		$1^+\ 1^-$	
+1	$1^-\ 0^-$	$1^+\ 0^-$ $1^-\ 0^+$	$1^+\ 0^+$
0	$-1^-\ 1^-$	$-1^+\ 1^-$ $0^+\ 0^-$ $-1^-\ 1^+$	$-1^+\ 1^+$
−1	$-1^-\ 0^-$	$-1^+\ 0^-$ $-1^-\ 0^+$	$-1^+\ 0^+$
−2		$-1^+\ -1^-$	

M_L = +2 → −2
M_S = 0
ตรงกับ L = 2, S = 0
Term symbol, ^1D

M_L = +1 → −1
M_S = +1 → −1
ตรงกับ L = 1, S = ½
Term symbol, ^3P

M_L = 0
M_S = 0
ตรงกับ L = 0, S = 0
Term symbol, ^1S

รายวิชา คม 333 เคมีอนินทรีย์ 2
อ.ดร.เพชรลดา กันทาดี
–15–



Term Symbols

<u>กรณีการจัดเรียง e^- เป็น d^n</u>

การหา term symbols โดยเริ่มจาก microstates จะได้ตารางที่มีขนาดใหญ่และซับซ้อน ตัวอย่างเช่น

d^2 → จะได้ตารางที่มี 45 microstates (M_L = 4 → −4 และ M_S = 1, 0, −1)

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

ส่วน ground state term คือ ^3F

– <u>d^n และ d^{10-n} จะมี term symbol เหมือนกัน</u> เนื่องจากมีจำนวน e^- เดี่ยวเท่ากัน

*** จริงๆแล้ว เราต้องการทราบเพียง <u>ground state term</u> ของการจัดเรียง e^- แต่ละแบบ เพื่อใช้ประโยชน์ในการทำนายและอธิบาย electronic spectra ต่อไป ***

–17–

Term Symbols

<u>ตาราง 4</u> Term symbols ของการจัดเรียง e^- แบบ d^1–d^{10}

การจัดเรียงอิเล็กตรอน		เทอมสัญลักษณ์
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 $^2G^2$ I ^4D ^4G ^6S
d^6	เหมือน d^4	
d^7	เหมือน d^3	
d^8	เหมือน d^2	
d^9	เหมือน d^1	
d^{10}		^1S

d^n จะมี term symbols เหมือน d^{10-n} เพราะมีจำนวน e^- เดี่ยวเท่ากัน

–18–

Energy States of Term Symbols

สรุปหลักการหา ground state term

1. Term symbol ที่มี spin multiplicity สูงสุด

2. ถ้ามี term symbols ที่ spin multiplicity เท่ากัน → เลือกที่มีค่า L สูงสุด โดยที่

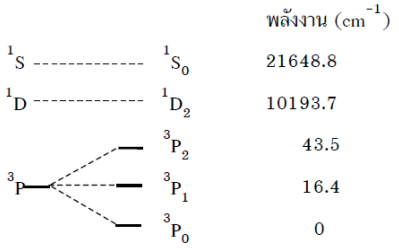
L = 0 หมายถึง S term

L = 1 หมายถึง P term

L = 2 หมายถึง D term

L = 3 หมายถึง F term

เปรียบเทียบค่าพลังงานของ term symbols บางชนิด



ตาราง 5 Ground state term symbols ของการจัดเรียง e^- แบบ d^1–d^{10}

การจัดเรียงอิเล็กตรอน	เทอมสัญลักษณ์ที่สถานะพื้น
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

–19–

Splitting of Term Symbols in Crystal Field

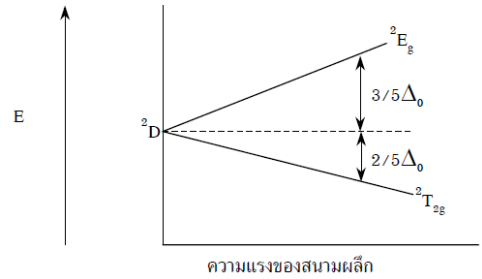
ตาราง 6 การแยกของ term symbols ใน octahedral crystal field

เทอมสัญลักษณ์	เทอมสัญลักษณ์ย่อยในสนามผลึก
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	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

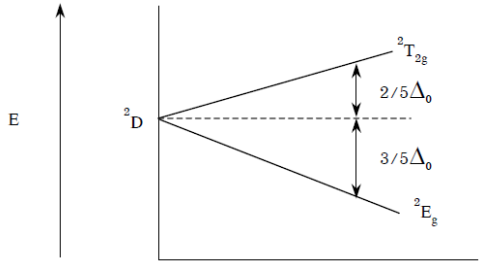
Term symbols ของ free ions เมื่ออยู่ในสนามผลึกก็จะมีพลังงานต่างกัน → split เป็นสถานะย่อย (substate) และมีลักษณะเหมือนการ split ของ p, d, หรือ f orbitals

–20

Splitting of Term Symbols in Crystal Field

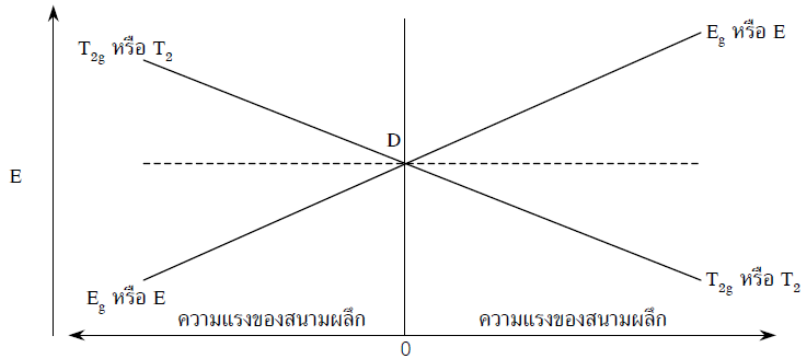


แผนภาพพลังงานของ term symbols ย่อย ของ ^2D (d^1) ใน octahedral crystal field



แผนภาพพลังงานของ term symbols ย่อย ของ ^2D (d^9) ใน octahedral crystal field

Splitting of Term Symbols in Crystal Field

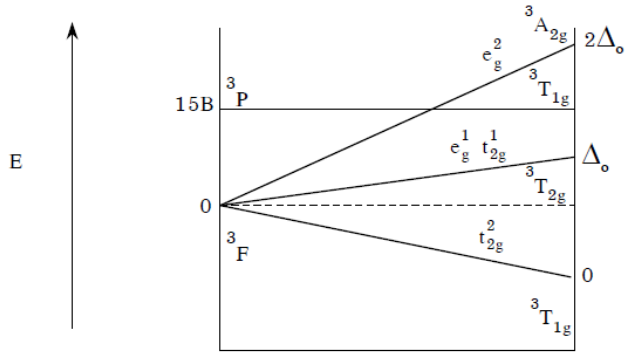


d^1 d^6 ทรงสี่หน้า
d^4 d^9 ทรงแปดหน้า

d^1 d^6 ทรงแปดหน้า
d^4 d^9 ทรงสี่หน้า

Orgel diagram ของ d^1, d^4(high spin), d^6(high spin) และ d^9 ใน tetrahedral และ octahedral complex

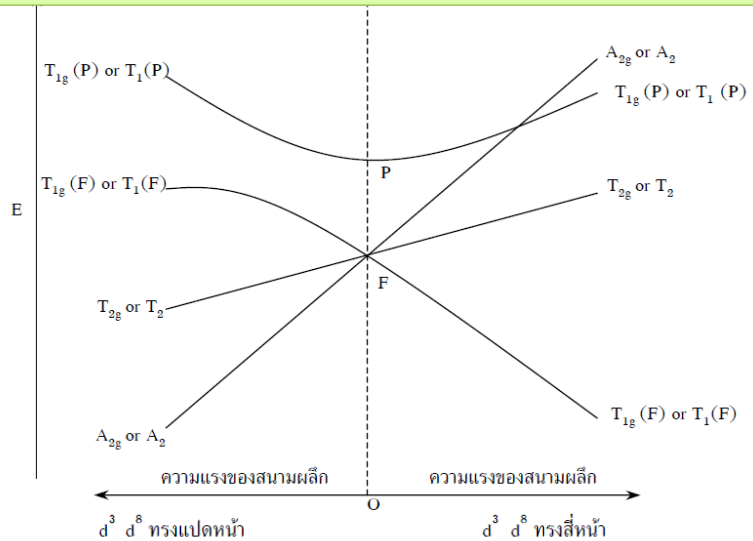
Splitting of Term Symbols in Crystal Field



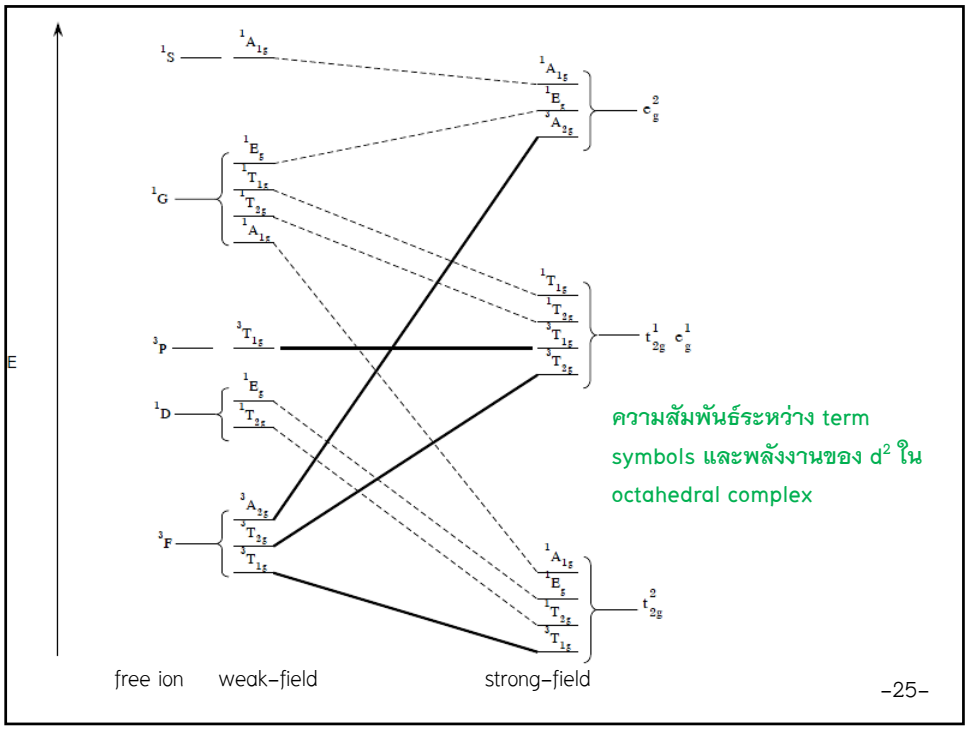
ความแรงของสนามผลึก

แผนภาพพลังงานของ term symbols ย่อยของ ^3F และ ^3P ใน octahedral crystal field

Splitting of Term Symbols in Crystal Field

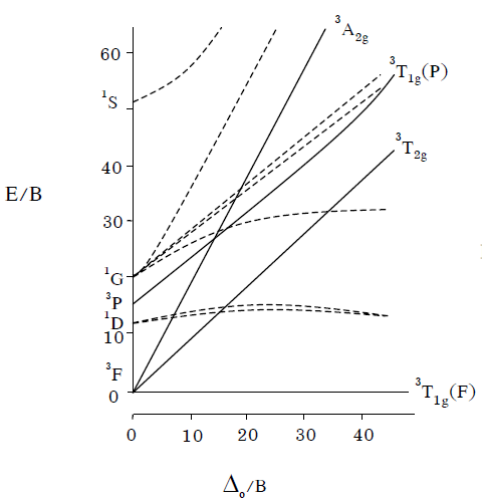


Orgel diagram ของ d^2, d^3, d^7(high spin) และ d^8 ใน tetrahedral และ octahedral complex

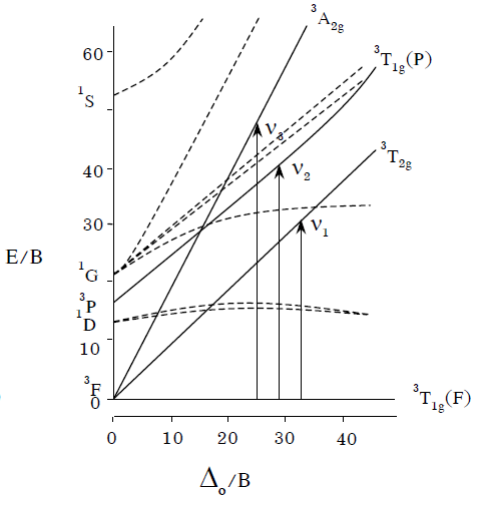


ความสัมพันธ์ระหว่าง term symbols และพลังงานของ d^2 ใน octahedral complex

Electronic Spectra of Coordination Compounds

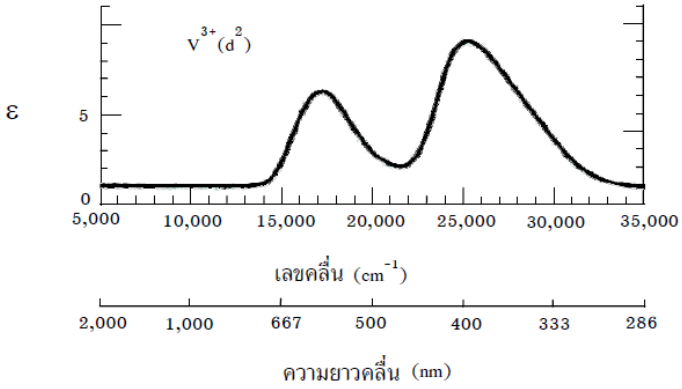


Tanabe-Sugano diagram ของ d^2 ใน octahedral complex



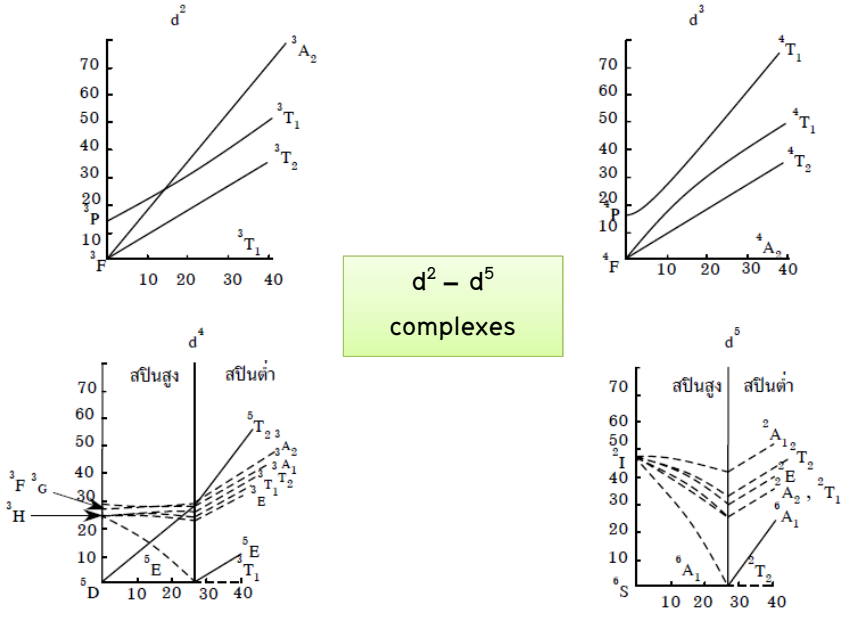
Allowed transitions ตาม spin selection rule ของ d^2 ใน octahedral complex

Electronic Spectra of Coordination Compounds



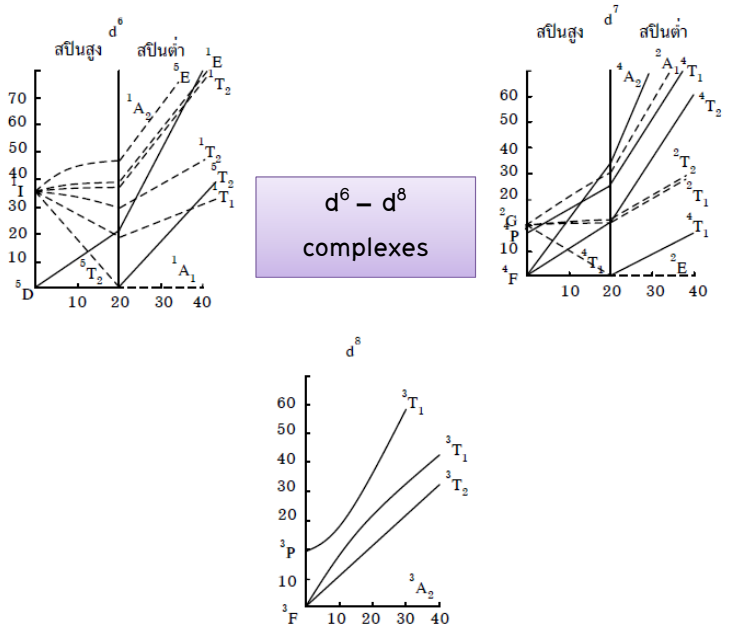
Absorption spectrum ของ $[V(H_2O)_6]^{3+}$

–27–



Tanabe–Sugano diagrams ของ d^2–d^5 octahedral complexes

–28–



Tanabe–Sugano diagrams ของ d^6–d^8 octahedral complexes

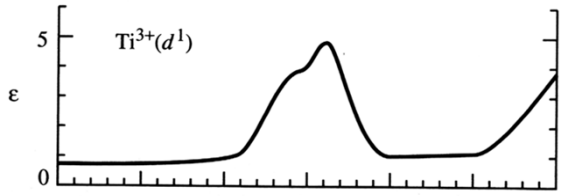
Selection Rules

Electronic transitions obey the following selection rules:

1. $\Delta S = 0$ (Spin rule) Electrons cannot change spin
2. The Laporte rule (Orbital rule)
   - Only g → u or u → g transitions are allowed
   - All d → d transitions are forbidden by this selection rule

Electronic Spectra of Coordination Compounds

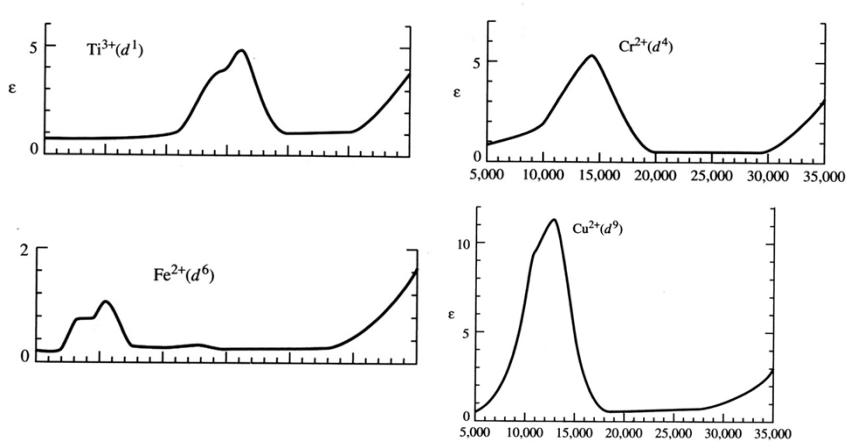
For a d^1 configuration, only a single peak is seen. It results from the electron promotion from the t_{2g} orbitals to the e_g orbitals. The "toothed" appearance of the peak is due to a Jahn–Teller distortion of the excited state. Other d^n configurations give more complicated peaks.



Electronic absorption spectra ของ $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

–31–

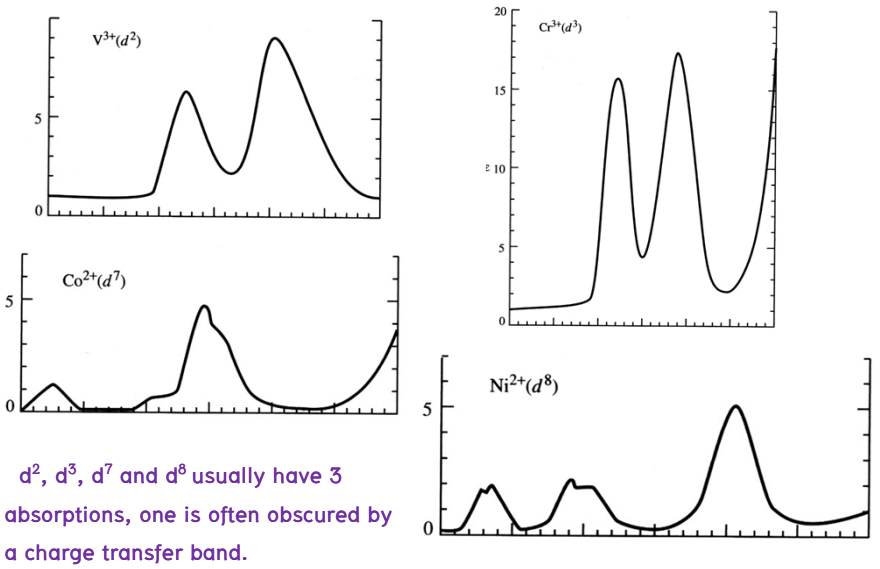
Electronic Spectra of Coordination Compounds



d^1, d^4, d^6 and d^9 usually have 1 absorption, though a side "hump" results from Jahn–Teller distortions.

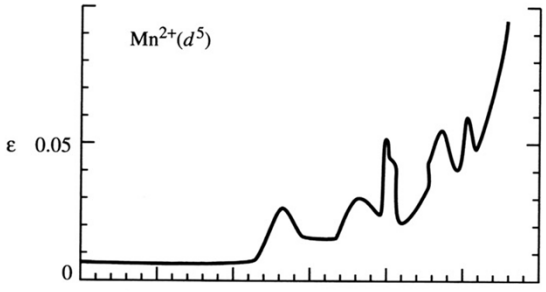
–32–

Electronic Spectra of Coordination Compounds



d^2, d^3, d^7 and d^8 usually have 3 absorptions, one is often obscured by a charge transfer band.

Electronic Spectra of Coordination Compounds

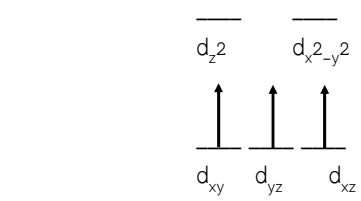


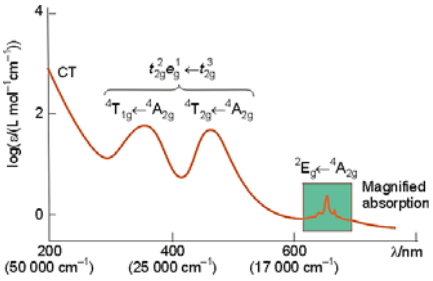
d^5 complexes consist of very weak, relatively sharp transitions which are spin–forbidden, and have a very low intensity.

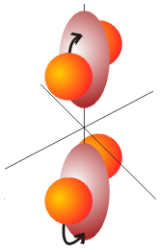
Electronic Spectra of Coordination Compounds

Consider a Cr(III) complex such as $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

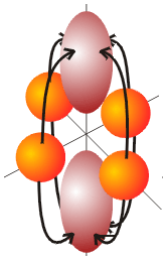
The ground state configuration is:







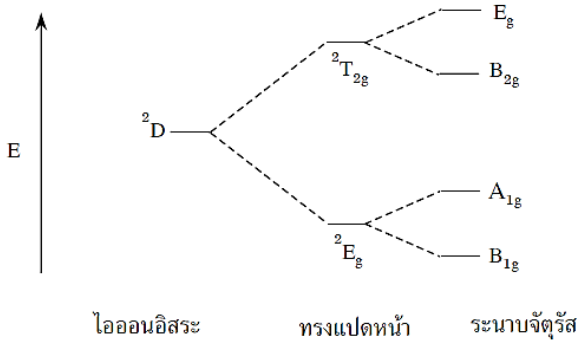
A transition from the d_{xy} to the $d_{x^2-y^2}$, or the d_{yz} or d_{xz} to the d_{z^2} orbitals involve a relatively minor change in environment.



A transition from the d_{xy} to the d_{z^2}, or the d_{yz} or d_{xz} to the $d_{x^2-y^2}$ orbitals involve a relatively major change in environment.

–35–

Electronic Spectra of Coordination Compounds

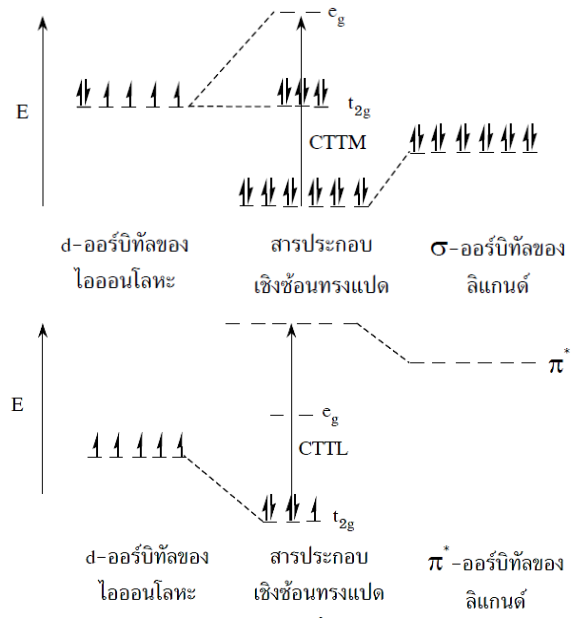


ไอออนอิสระ ทรงแปดหน้า ระนาบจัตุรัส

การแยกระดับพลังงานและเกิด distortion เนื่องจาก Jahn–Teller effect ของ d^9 complexes

–36–

Charge Transfer bands



Charge transfer จาก ligand → metal (CTTM = charge transfer to metal)

Charge transfer จาก metal → ligand (CTTL = charge transfer to ligand)

–37–

Charge Transfer bands

Charge transfer bands

- either ligand to metal or metal to ligand
- often extremely intense and are generally found in the UV but may have a tail into the visible

d–d transition bands

- can occur in both the UV and visible region but since they are forbidden transitions → small intensities

–38–

References

1. G.L. Miessler and D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Pearson Education, 2004.
2. C.E. Housecroft and A. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, 2001.
3. D.F. Shriver and P.W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd edition, Oxford University press, 1999.