

## บทที่ 11

### สมบัติทางแม่เหล็กของคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชัน Magnetic Properties of Transition Metal Complexes

#### 11.1 ทฤษฎีพื้นฐานของแมกเนโตเคมี (magnetochemistry)

การที่มีอิเล็กตรอนเดี่ยวใน โมเลกุลทำให้เกิดสมบัติทางแม่เหล็กซึ่งมีประโยชน์มากในการหาโครงสร้างอิเล็กตรอน ด้วยเหตุนี้แมกเนโตเคมีจึงมีบทบาทสำคัญที่ช่วยพัฒนาความเข้าใจเกี่ยวกับโครงสร้างอิเล็กตรอนของสารประกอบโลหะทรานซิชัน

ประจุที่มีความเร่ง เช่น อิเล็กตรอนจะให้สนามแม่เหล็กตั้งฉากกับทิศทางการเคลื่อนที่ของตัวเอง ดังนั้น การที่มีอิเล็กตรอนคู่ใน โมเลกุลจึงไม่มีแมกเนติกโมเมนต์ (magnetic moment) เนื่องจากอยู่ในออร์บิทัลเดียวกันจึงมีโมเมนต์เชิงมุมเท่ากัน และทิศทางตรงข้ามกัน ถ้าให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไปกับอิเล็กตรอนคู่ในลักษณะที่ต้าน (oppose) การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนตัวหนึ่งและเร่ง (accelerate) อีกตัวหนึ่ง สนามแม่เหล็กนั้นจะเหนี่ยวนำให้เกิดแมกเนติกไดโพล (magnetic dipole) ในอิเล็กตรอนคู่และทิศทางของไดโพลนี้จะต้านกับสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าไดอะแมกเนติซึม (diamagnetism)

ในกรณีของอิเล็กตรอนเดี่ยว จะมีสนามแม่เหล็กถาวรเนื่องจากไม่มีอิเล็กตรอนตัวที่สอง ซึ่งมีโมเมนต์เท่ากันและตรงกันข้ามเพื่อหักล้างกัน ด้วยเหตุนี้โมเลกุลซึ่งมีอิเล็กตรอนเดี่ยวจึงมีแมกเนติกไดโพลถาวรและเมื่อให้สนามแม่เหล็กภายนอกเข้าไป ไดโพลนั้นจะพยายามจัดเรียงอยู่ในแนวเดียวกับสนามและเพิ่มความแรงในบริเวณใกล้เคียง ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า พาราแมกเนติซึม (paramagnetism)

ผลของพาราแมกเนติซึมนี้จะเห็นเฉพาะเมื่อมีสนามภายนอกเท่านั้น ถ้าไม่มีสนามโมเมนต์ของโมเลกุล แต่ละโมเลกุลจะไม่เป็นระเบียบทั้งนี้เพราะการเคลื่อนที่อันเนื่องมาจากความร้อน (thermal motion) และสารทั้งหมดจะไม่มีโมเมนต์ เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กจะมี

การแข่งขันกันระหว่างความร้อนที่จะทำให้ไม่เป็นระเบียบกับความจุสนามซึ่งทำให้เกิดการจัดเรียงแกนแม่เหล็กให้ขนานกับเส้นแรงสนาม

ไดอะแมกเนติกซึมเป็นสมบัติทั่วไปของวัตถุ แม้แต่ในสารพาราแมกเนติก แต่ไม่สามารถสังเกตได้ ทั้งนี้เพราะขนาดจะน้อยกว่าพาราแมกเนติก ในการคำนวณ ค่าพาราแมกเนติกซ์สเชปติบิลิตี (paramagnetic susceptibility) ซึ่งได้จากการวัดโดยตรง จะต้องแก้ (corrected) ค่าไดอะแมกเนติกซ์สเชปติบิลิตี (diamagnetic susceptibility) ซึ่งได้จากการคำนวณทางทฤษฎี

ไดอะแมกเนติกซ์สเชปติบิลิตี ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ขณะที่พาราแมกเนติกซ์สเชปติบิลิตีแปรกลับกับอุณหภูมิสัมบูรณ์ เพราะการเคลื่อนที่เนื่องจากความร้อนจะต่อต้านการจัดเรียงแกนแม่เหล็กไดโพล

แมกเนติกโมเมนต์ที่เกิดจากสนามภายนอกต่อหน่วยปริมาตร (I) เรียกว่า ความเข้มของแมกเนไทเซชัน (magnetisation) จะเป็นสัดส่วนกับความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ใส่เข้าไป (H)

$$I = KH \quad (11.1)$$

เมื่อ k เป็นซัสเชปติบิลิตีต่อหน่วยปริมาตร ส่วนซัสเชปติบิลิตีต่อกรัมหรือซัสเชปติบิลิตีจำเพาะ  $\chi = k/\rho$  เมื่อ  $\rho$  คือความหนาแน่นของสาร ในเคมีเราใช้โมลเป็นหน่วยของมวล ดังนั้นซัสเชปติบิลิตีอาจใช้เป็น โมลาร์ซัสเชปติบิลิตีได้ ( $\chi_M$ ) ซัสเชปติบิลิตีรวม (total susceptibility) เป็นผลรวมของพาราแมกเนติกและไดอะแมกเนติกซ์สเชปติบิลิตี ดังนี้

$$\chi_{\text{para}} = \chi_{\text{tot}} - \chi_{\text{dia}} \quad (11.2)$$

กฎแฉที่จะไขไปสู่ความเข้าใจเกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างค่าของซัสเชปติบิลิตีและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอม ก็คือการสังเกตของปีแอร์ คูรี (Pierre Curie) ซึ่งพบว่าแมกเนติกซ์สเชปติบิลิตีของวัตถุมากมายแปรกลับกับอุณหภูมิสัมบูรณ์

$$\chi_{\text{para}} = C/T \quad (11.3)$$

เมื่อ C = ค่าคงที่ของคูรี (the Curie constant) สมการนี้เรียกว่า กฎของคูรี (Curie's law)

สมการนี้แสดงถึงผลของการแข่งขันกันระหว่างการจัดลำดับของแมกเนติกโมเมนต์ในสนามแม่เหล็กที่ให้เข้าไป และความไม่เป็นระเบียบโดยการเคลื่อนที่อื่นเนื่องจากความร้อน จากการใช้แบบจำลองทางทฤษฎีเราจะได้ว่า

$$\chi_{\text{para}} = N \frac{\mu^2}{3kT} \quad (11.4)$$

เมื่อ  $\mu$  = แมกเนติกไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุล แทนค่าสมการ (11.3) เข้าไปในสมการ (11.4) เราจะได้

$$C = N \frac{\mu^2}{3k} \quad (11.5)$$

จะเห็นว่าค่าคงที่ของคูรีเป็นค่าที่เชื่อมระหว่างค่า  $\chi$  ที่วัดได้จากการทดลองและค่า  $\mu$  ซึ่งเป็นสมบัติของโมเลกุล

$$\text{นั่นคือ} \quad \chi_M = N \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{N^2 \mu^2}{3RT} \quad (11.6)$$

เมื่อ  $N$  = เลขอาโวกาโดร

$R$  = ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์

และ  $\mu$  มีหน่วยเป็นบอร์แมกเนตอน (Bohr magneton) BM

$$1 \text{ BM} = \frac{eh}{4\pi m} \quad \text{จากสมการ(11.6) เราจะได้ว่า}$$

$$\mu = \left[ \frac{3RT\chi_M}{N^2} \right]^{1/2} = 2.84(\chi_M T)^{1/2} \quad (11.7)$$

## 11.2 การประยุกต์แมกเนโตเคมีในสารประกอบโคออร์ดิเนชัน

เราทราบว่าแมกเนติกโมเมนต์ภายในอะตอมและโมเลกุลมาจากการรวมทางเวกเตอร์ของออร์บิทัลและสปิน โมเมนต์ของอิเล็กตรอนเดี่ยว อันตรกิริยาที่เป็นไปได้สามแบบก็คือ สปิน-สปิน ออร์บิทัล-ออร์บิทัล และสปิน-ออร์บิทัล ในคอมเพล็กซ์บางตัวโดยเฉพาะพวกแลนทาไนด์ เราจะต้องพิจารณาการคู่ควบทั้งสามชนิด ค่าพาราแมกเนติกโมเมนต์ลัทธิคำนวณโดยความสัมพันธ์ของรัสเซลส์-ฮอนเดอร์

$$\mu = g [J(J+1)]^{1/2} \quad (11.8)$$

เมื่อ  $J$  เท่ากับโมเมนตัมเชิงมุมรวม ซึ่งเป็นการรวมทางเวกเตอร์ของโมเมนตัมเชิงมุมของออร์บิทัล ( $L$ ) และโมเมนตัมเชิงมุมของสปิน ( $S$ ) ค่า  $g$  เป็นแฟคเตอร์การแยกลองเด (Lande splitting factor) สำหรับอิเล็กตรอน หรือ อัตราส่วนไจโรแมกเนติก (gyromagnetic ratio)

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (11.9)$$

ถ้า  $L$  และ  $S$  ไม่คู่ควบกันเพื่อให้ได้ค่า  $J$  นั่นคือไม่เกิดการคู่ควบสปิน-ออร์บิทัล  $L$  และ  $S$  จะแยกกันจัดเรียงตามสนามแม่เหล็กภายนอก ในกรณีเช่นนี้ค่าแมกเนติกโมเมนต์จะเป็น

$$\mu = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (11.10)$$

สำหรับอ็อกตอนและคอมเพล็กซ์ของโลหะทรานซิชันแถวแรก ในบางกรณีเช่น  $d^3$  จะไม่มีออร์บิทัลโมเมนต์ให้กับแมกเนติกโมเมนต์ ซึ่งเราเรียกว่าโมเมนต์ดังกล่าวนี้มอดไป (quenched) หรือบางกรณีอาจจะยังมียู้ง้างแต่ลดลงไปเนื่องจากมีลิแกนด์อยู่ โดยทั่วไปมักจะจะเป็นคอมเพล็กซ์ที่มีสถานะพื้นเป็น  $A$  หรือ  $E$  ซึ่งรวมออกเตดริรัล  $d^3$   $d^4$  (สปิน-สูง)  $d^5$  (สปิน-สูง)  $d^6$  (สปิน-ต่ำ)  $d^7$  (สปิน-ต่ำ) และ  $d^8$  ในกรณีที่  $L = 0$  สมการที่ (11.10) จะลดลงเป็น

$$\mu = [4S(S+1)]^{1/2} = 2[S(S+1)]^{1/2} \quad (11.11)$$

ซึ่งค่าแมกเนติกโมเมนต์มาจากสปิน โมเมนต์ของอิเล็กตรอนเดี่ยวอย่างเดียว สูตรนี้เรียกว่า สูตรเฉพาะสปิน 'spin-only' formula และเนื่องจาก  $S$  เกี่ยวข้องกับจำนวนอิเล็กตรอนเดี่ยว ( $n$ ) โดย  $S = n/2$  ดังนั้น

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2} \quad (11.12)$$

ตารางที่ 11.1 แสดงค่าแมกเนติกโมเมนต์ของคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชันบางตัว

ตารางที่ 11.1 สมบัติทางแม่เหล็กของคอมเพล็กซ์โลหะทรานซิชันแถวแรกบางตัว

อะตอม กลาง	จำนวน d- อิเล็กตรอน	คอมเพล็กซ์สปิน-สูง			คอมเพล็กซ์สปิน-ต่ำ		
		จำนวน อิเล็กตรอน เดี่ยว	$\mu_{\text{ทดลอง}}$ BM	$\mu^*$ คำนวณ BM	จำนวน อิเล็กตรอน เดี่ยว	$\mu_{\text{ทดลอง}}$ BM	$\mu^*$ คำนวณ BM
Ti <sup>3+</sup>	1	1	1.73	1.73			
V <sup>4+</sup>	1	1	1.6X-1.78	1.73			
V <sup>3+</sup>	2	2	2.75-2.85	2.83			
V <sup>2+</sup>	3	3	3.80-3.90	3.88			
Cr <sup>3+</sup>	3	3	3.70-3.90	3.88			
Mn <sup>4+</sup>	3	3	3.80-4.00	3.88			
Cr <sup>2+</sup>	4	4	4.75-4.90	4.90	2	3.20-3.30	2.83
Mn <sup>3+</sup>	4	4	4.90-5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn <sup>2+</sup>	5	5	5.65-6.10	5.92	1	1.80-2.10	1.73
Fe <sup>3+</sup>	5	5	5.70-6.00	5.92	1	2.00-2.50	1.73
Fe <sup>2+</sup>	6	4	5.10-5.70	4.90	0		
Co <sup>3+</sup>	6	4		4.90	0		
Co <sup>2+</sup>	7	3	4.30-5.20	3.88	1	1.80	1.73
Ni <sup>3+</sup>	7	3		3.88	1	1.80-2.00	1.73
Ni <sup>2+</sup>	8	2	2.80-3.50	2.83			
Cu <sup>2+</sup>	9	1	1.70-2.20	1.73			

$\mu^*$  ได้จากสูตรเฉพาะสปิน

### 11.3 การมีส่วนร่วมของออร์บิทัลต่อแมกเนติกโมเมนต์ในคอมเพล็กซ์

สปินโมเมนต์เชิงมุมของอิเล็กตรอนไม่ขึ้นกับสิ่งแวดล้อมทางเคมี ดังนั้นสปินโมเมนต์ของอิเล็กตรอนเดี่ยวจึงไม่ได้รับผลจากการเปลี่ยนแปลงการเกิดพันธะของสารประกอบ (แต่ต้องไม่มีการจับคู่ของสปินเกิดขึ้น) ซึ่งสถานะการณีนี้นี้แตกต่างจากออร์บิทัลโมเมนต์เชิงมุมของอิเล็กตรอน ค่าของออร์บิทัลที่ให้กับแมกเนติกโมเมนต์จะถูกหักล้าง

ได้ ซึ่งจะพบในกรณีที่แมกเนติกโมเมนต์มีค่าใกล้เคียงกับโมเมนต์จากสปินเท่านั้น ปรากฏการณ์นี้อธิบายได้ในเทอมของทฤษฎีสถานาผลึกโดยการเปลี่ยนแปลงสมมาตร

เงื่อนไขสำหรับออร์บิทัลที่จะมีออร์บิทัลเชิงมุมรอบแกนใด ก็คือออร์บิทัลนั้นจะมีออร์บิทัลซึ่งสามารถแปลงไป (transformed) อยู่ในดีเจเนอเรตออร์บิทัลที่สมมูลกับออร์บิทัลเดิมได้โดยการหมุน (rotation) รอบแกนนั้น ในออร์บิทัลโลหะอิสระ d-ออร์บิทัลทั้งห้าจะดีเจเนอเรต  $d_{x^2-y^2}$  ออร์บิทัลหมุนรอบแกน z ไป  $45^\circ$  จะได้  $d_{xy}$  ซึ่งความสมมูลของออร์บิทัลทั้งสองนี้ทำให้ได้ออร์บิทัลโมเมนต์เชิงมุมเท่ากับ  $\pm 2$  หน่วยที่ออร์บิทัล ส่วน  $d_{xz}$  สามารถแปลงไปเป็น  $d_{yz}$  ได้โดยหมุนรอบแกน z ไป  $90^\circ$  ซึ่งความสมมูลของออร์บิทัลทั้งสองนี้ จะได้โมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัล  $\pm 1$  หน่วย (หน่วยของออร์บิทัลโมเมนต์เท่ากับ  $\frac{h}{2\pi}$  เมื่อ h คือค่าคงที่ของพลังก์) สำหรับ  $d_{z^2}$  ออร์บิทัลจะไม่ให้ออร์บิทัลโมเมนต์ถึงแม้จะเป็นออร์บิทัลอิสระ

เมื่อเกิดคอมเพล็กซ์ สถานาผลึกจะกระทำให้ออร์บิทัลแยกออก กลไกการหมุนดังกล่าวจึงเป็นไปได้ ในคอมเพล็กซ์ซึ่งมีสมมาตรออกตะฮีดรัล  $d_{xy}$   $d_{yz}$  และ  $d_{xz}$  ออร์บิทัลจะสมมูลกันเป็น  $t_{2g}$  เซต ซึ่งมีพลังงานต่ำ  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{z^2}$  ออร์บิทัลจะให้  $e_g$  เซตซึ่งมีพลังงานสูง ด้วยเหตุนี้ ออร์บิทัลโมเมนต์อันเกิดจากความสมมูลของ  $d_{x^2-y^2}$  และ  $d_{xy}$  จึงหายไป ส่วน  $d_{xy}$  กับ  $d_{yz}$  ยังคงสมมูลกันอยู่ จึงยังคงมีโมเมนต์เชิงมุมออร์บิทัลอยู่ 1 หน่วย อย่างไรก็ตามถ้าใน  $t_{2g}$  แต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่หนึ่งตัว จะเกิดการเปลี่ยนออร์บิทัลโดยการหมุนไม่ได้ ทั้งนี้เพราะแต่ละออร์บิทัลมีอิเล็กตรอนอยู่หนึ่งตัวแล้ว ดังนั้นโครงแบบอิเล็กตรอน  $t_{2g}^3$  จึงไม่มีส่วนให้ออร์บิทัลโมเมนต์ต่อแมกเนติกโมเมนต์ ไม่ว่าจะ เป็นในออร์บิทัลหรือคอมเพล็กซ์

ตารางที่ 11.2 แสดงโครงแบบอิเล็กตรอนของอะตอมกลางซึ่งสามารถให้และไม่ให้ ออร์บิทัลโมเมนต์ในคอมเพล็กซ์รูปออกตะฮีดรัล โดยการพิจารณาดังที่กล่าวมาแล้ว



















