

結晶場

配位子孤立電子対からのクーロン反発による軌道の分裂。直感に訴えやすく判りやすいが、配位子 π 軌道などが関与する場合等に説明に窮する。

正八面体の方が正四面体よりも分裂が大きい（ローブの方向性の一致の程度から判断）。幾何的な考察によれば、概ね、 $\Delta_T = (4/9)\Delta_O$

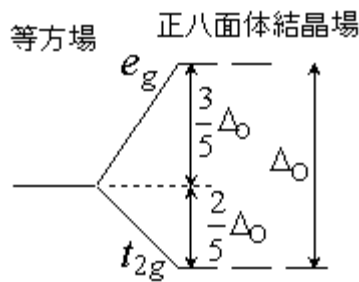
添え字 g, u は対称心に対する対称、反対称の記号なので Oh には付すが、 Th には付さない。

配位子場

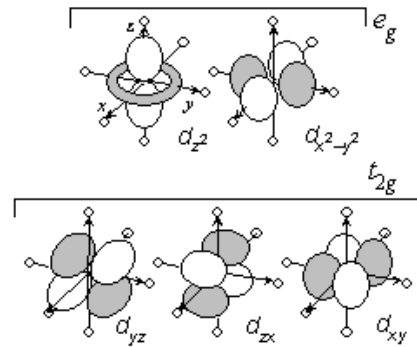
分子軌道法による取扱いである。計算化学の手法も合わせてより厳密な議論に向く。

配位子群軌道 (ligand group orbitals; LGO) を理解する必要がある。正八面体錯体の場合、6つの配位子から提供された6つの n 軌道を線形結合して、新たな6つの LGO を作る。この LGO は規格直交系となるように選ばれている (右図右側配位子の列)。次に、金属の AO と配位子の LGO との間で軌道相関図を作る (左図)。MO を造り上げるルールとして、対称性の一致するものだけが相互作用することを思い出そう。 e_g には相手がいるのに t_{2g} には相手がない (非結合性分子軌道となる)。

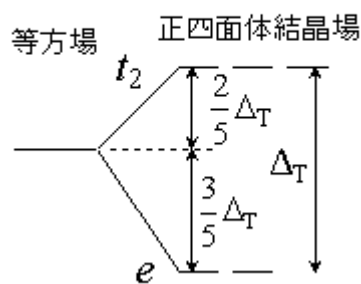
正八面体場中 d 軌道の分裂



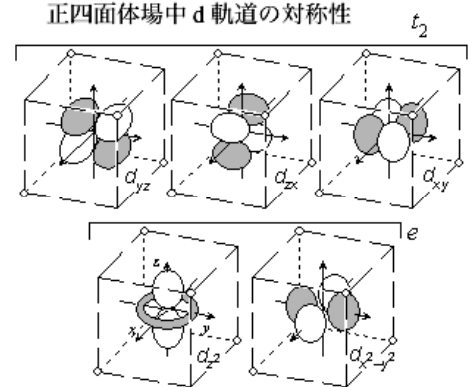
正八面体場中 d 軌道の対称性



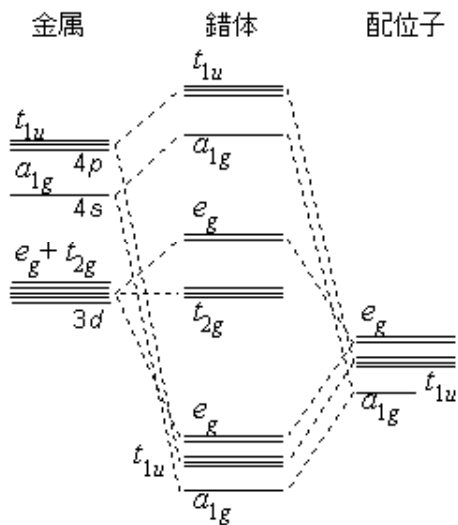
正四面体場中 d 軌道の分裂



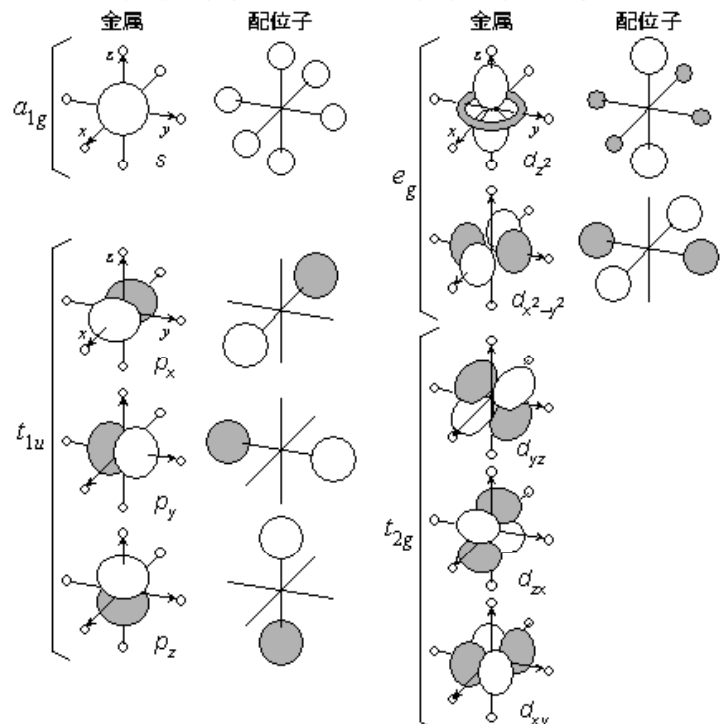
正四面体場中 d 軌道の対称性



典型的な正八面体錯体の MO



正八面体対称性を適用した配位子 σ 軌道の組



(図は <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/InCh2001/sect9ho.html> を参考にしました)