Inorganic Chemistry II (CH333)

Molecular Symmetry and Introduction to Group Theory

Weerinradah Tapala

(วีรินท์รดา ทะปะละ)

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Maejo University, Chiang Mai, Thailand

http://www.science.mju.ac.th/chemistry/

Course Outline (30% + 4%)

I) Symmetry elements

II) Symmetry operations

III) Multiplication of symmetry operations

IV) Molecular point groups

V) Determination of molecular point groups

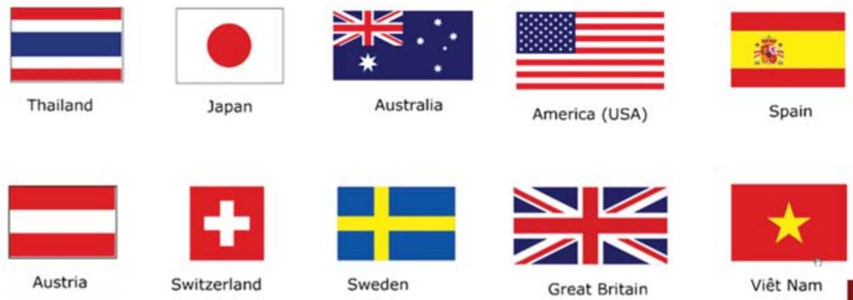
VI) Examples of some applications

Selected references

1. P.H. Walton, **Beginning Group Theory for Chemistry**, Oxford University Press, 1998.
2. A.M. Lesk, **Introduction to Symmetry and Group Theory for Chemists**, Kluwer Academic Publishers, 2004.
3. P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, F.A. Armstrong, **Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry**, 5th Edition, W. H. Freeman and Company New York, 2010.
4. G.L. Miessler, D.A. Tarr, **Inorganic Chemistry**, 3rd Edition, Pearson Prentice Hall, 2004.
5. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, **Inorganic Chemistry**, 2nd Edition, Pearson Prentice Hall, 2005.
6. โกศล สาระเวก, สมมาตรโมเลกุล, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
7. อภินภัส รุจิวัตร์, สมมาตรโมเลกุลเบื้องต้นสำหรับนักเคมี, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550.

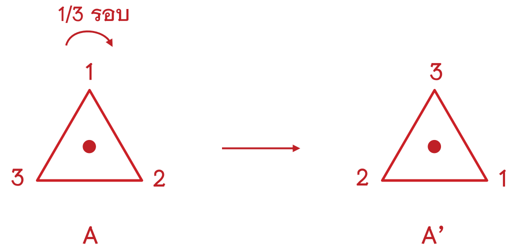
วัตถุใดมีสมมาตร ???

"Flag symmetry"



Symmetry in nature, art, and architecture

Symmetry elements & Symmetry operations



สมมาตรมูลฐาน (Symmetry element): รูปทรงทางเรขาคณิต เช่น จุด ระนาบ แกนหมุน ที่สมมติขึ้น ที่สามารถทำให้เกิดการกระทำสมมาตรได้

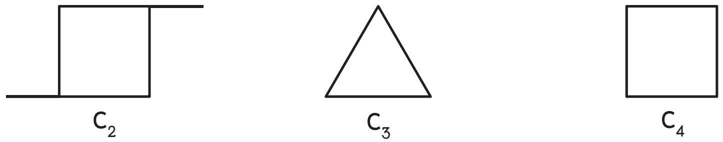
การกระทำสมมาตร (Symmetry operation): การกระทำบนภาพ/รูปร่าง/วัตถุ ที่ทำให้เกิดผลลัพธ์เป็นภาพ/รูปร่าง/วัตถุ ที่จัดเรียงตัวในทิศทางเหมือนเดิม และสามารถยกมาทับกันได้สนิท

Symmetry elements & Symmetry operations

Element	Symbol	Operation
Proper axis	C_n	Rotation about axis by 360/n °
Symmetry plane	σ	Reflection in plane
Improper axis	S_n	1. Rotation by 360/n ° 2. Reflection through plane perpendicular to rotation axis
Inversion center	i	Inversion every point (x,y,z) translated to (−x,−y,−z)
Identity	E	Doing nothing

แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n

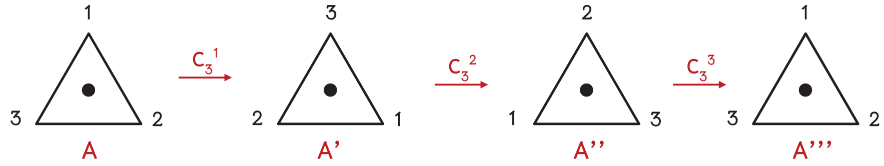
“การหมุนรอบแกนที่สมมติขึ้น (C_n) เป็นมุมเท่ากับ 360/n องศา แล้วทำให้ได้ภาพหรือรูปร่างที่สามารถยกมาทับกับภาพ หรือรูปร่างตั้งต้นได้สนิท”



Symmetry element = แกนหมุนสมมาตร

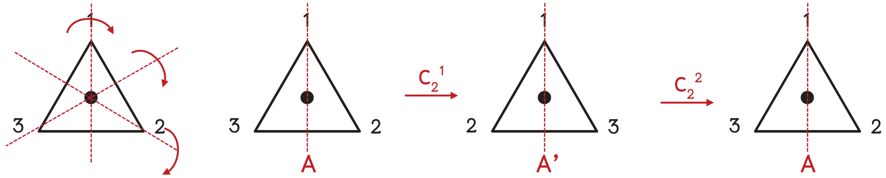
Symmetry operation = การหมุนรอบแกนหมุนสมมาตรด้วยมุม 360/n °

แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n



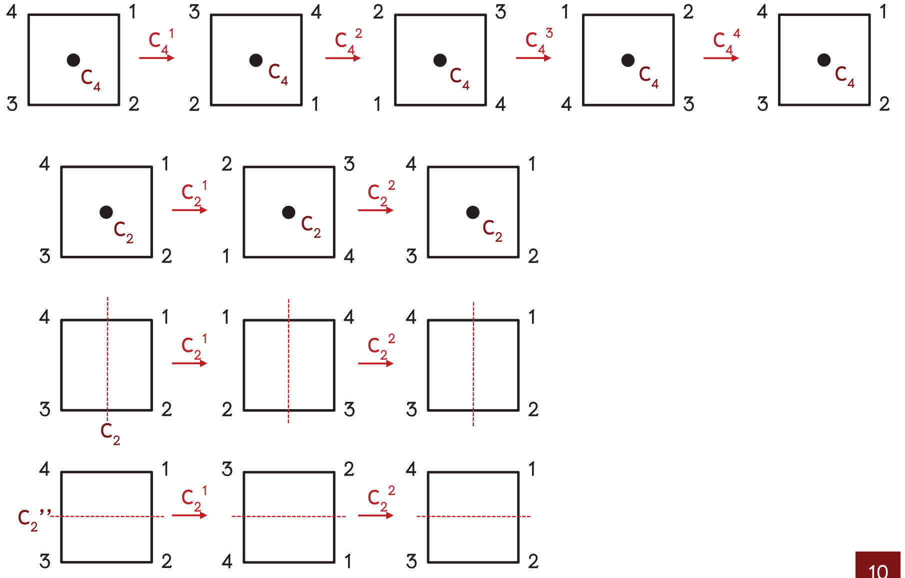
A และ A' และ A'' ⟹ สมมูลกัน (Equivalent)

A และ A''' ⟹ เหมือนกันทุกประการ (Identical)

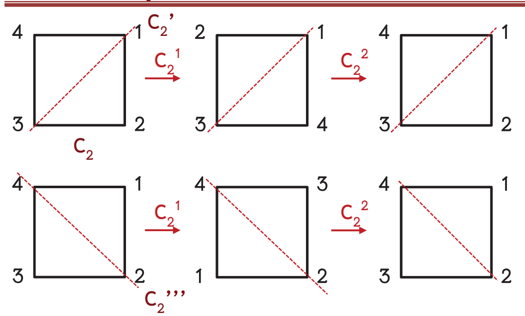


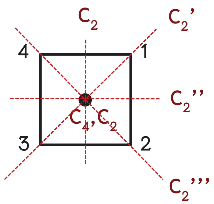
- สามเหลี่ยมด้านเท่ามีแกนหมุนที่แท้จริงทั้งหมด 4 แกน คือ C_3 และ C_2
- แบ่งเป็น 2 กลุ่ม เรียกว่า คลาส (class)
  - Class 1: C_3 ที่ตั้งฉากกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 2 ชนิด คือ C_3^1 และ C_3^2
  - Class 2: C_2 ที่อยู่แนวเดียวกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 1×3 ชนิด คือ $3C_2^1$
- การกระทำสมมาตรทั้งหมดเท่ากับ 2+3 = 5

แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n



แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n



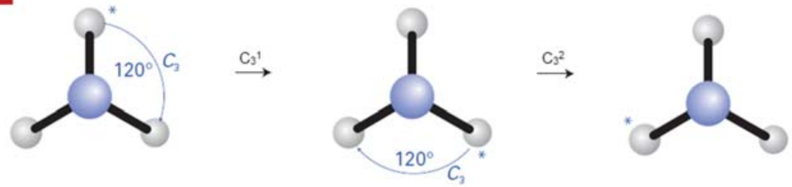


- แกนหมุนที่อยู่ ณ ตำแหน่งเดียวกัน ⟹ โคอินซิเดนซ์ (Coincident)
- แกนหมุนสมมาตรหลัก คือ แกนหมุน C_n ที่ n มีค่าสูงสุด
- C_n^n = E ⟹ เอกลักษณ์ (Identity)
- C_4^2 ให้ผลลัพธ์เหมือนกับ C_2^1 ดังนั้นจะนับเพียงหนึ่งครั้งเท่านั้นคือ C_2^1
- การกระทำสมมาตรทั้งหมดเท่ากับ 2 (จากแกน C_4 1 แกน) + 5 (จากแกน C_2 5 แกน) = 7 ครั้ง

แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n

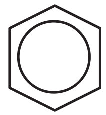
H_2O

NH_3

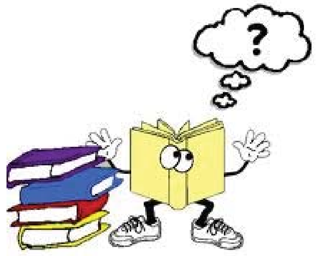


แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n

C_6H_6



- มีแกนหมุนสมมาตรกี่แกน? ตำแหน่งใดบ้าง?
- แกนหมุนสมมาตรหลักคือแกนใด?
- แกนหมุนใดบ้างที่อยู่ coincident กัน?
- มีการกระทำสมมาตรที่เกิดจากการหมุนกี่ครั้ง? ได้แก่?



ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ

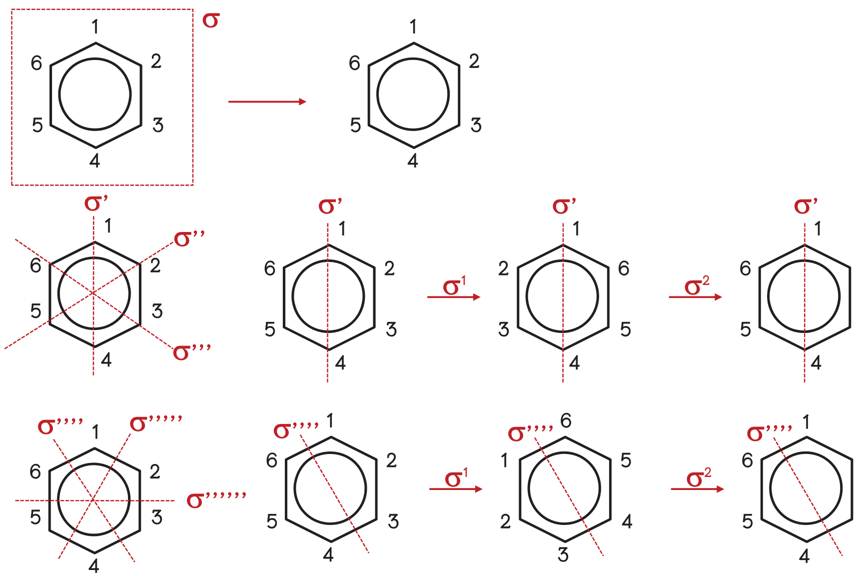
"ระนาบสมมติในวัตถุหรือโมเลกุลใดๆ ที่เมื่อกระทำการสะท้อน (reflection) ส่วนของวัตถุหรือโมเลกุลผ่านระนาบสมมตินี้แล้วทำให้ส่วนของวัตถุหรือโมเลกุลทั้งสองด้านของระนาบเป็นภาพในกระจกซึ่งกันและกัน (mirror image)"

Symmetry element = ระนาบสมมาตร

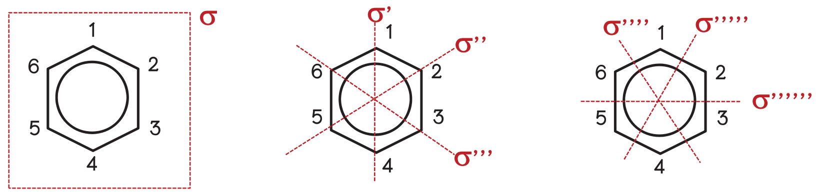
Symmetry operation = การสะท้อนในระนาบ

ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ

เบนซีน มี 7 ระนาบ



ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ



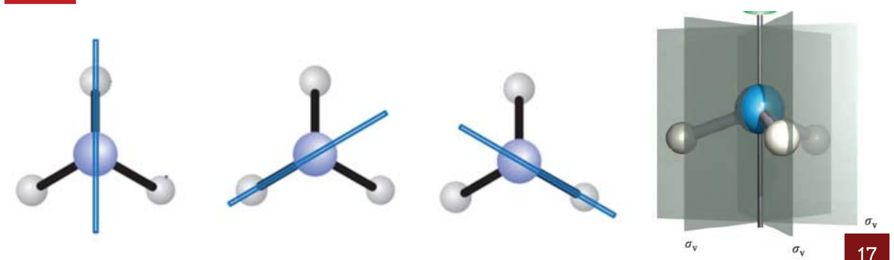
- โมเลกุลเบนซีนมีระนาบสมมาตร 7 ระนาบ
- $\sigma^2 = E \Rightarrow$ *ไม่นับเป็นการกระทำสมมาตรของระนาบ*
- แบ่งชนิดของระนาบสมมาตรเป็น 2 ชนิด
  - ระนาบที่มีทิศทางเดียวกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวตั้ง (vertical plane): σ_v

    ในกรณีที่ระนาบสมมาตร σ_v แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากแกน C_2 สองแกนใดๆ ที่มาตัดกัน หรือ แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากระนาบ σ_v สองระนาบใดๆที่มาตัดกัน $\Rightarrow$ ระนาบไดฮีดรอล (dihedral plane): σ_d
  - ระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวนอน (horizontal plane): σ_h
- โมเลกุลเบนซีนประกอบด้วย $1\sigma_h$, $3\sigma_v$ และ $3\sigma_d$

ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ

H_2O

NH_3

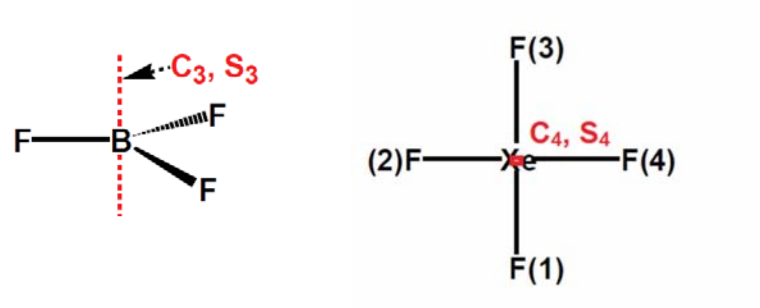


แกนหมุนสะท้อน (Improper rotation axis): S_n

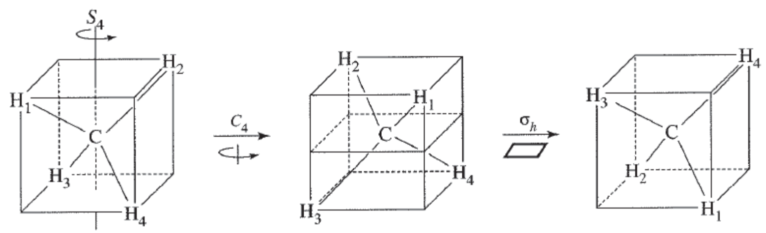
"การหมุนรอบแกนหมุนเป็นมุมเท่ากับ 360/n องศา แล้วตามด้วยการสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนที่ใช้ในขั้นตอนแรก"

หมุนรอบแกน C_n + สะท้อนผ่านระนาบ σ_h

ทั้งแกนหมุนและระนาบที่เป็นองค์ประกอบของแกนหมุน-สะท้อน <u>ไม่จำเป็น</u> ต้องเป็นสมมาตรมูลฐานที่แท้จริงในโมเลกุลที่พิจารณา

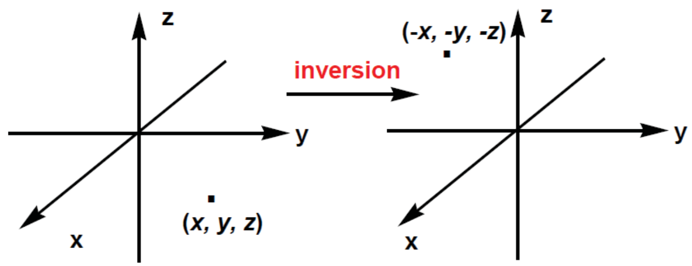


แกนหมุนสะท้อน (Improper rotation axis): S_n

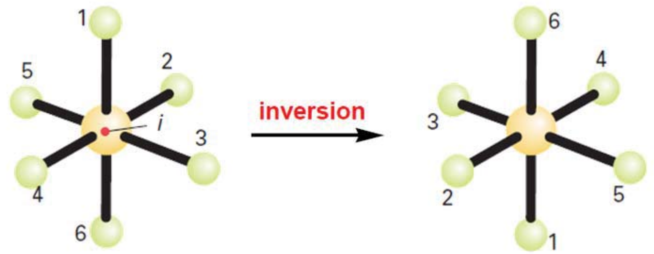


จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion centre): i

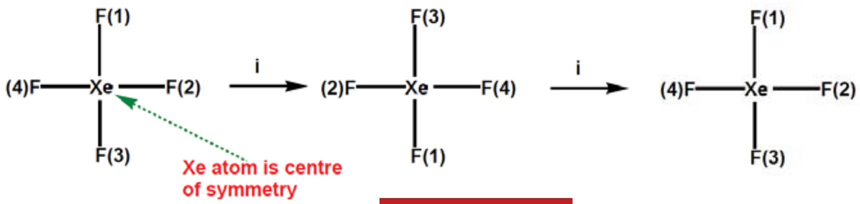
"จุดสมมติที่แต่ละส่วนในโมเลกุล ณ ตำแหน่ง (x,y,z) ใดๆ สามารถฉาย (project) ผ่านจุดนี้ไปยังอีกบริเวณหนึ่งของโมเลกุลที่ตำแหน่ง (–x,–y,–z) ได้ และเมื่อกระทำสมมาตรผ่านจุดนี้แล้ว โมเลกุลยังคงรูปร่างเดิมไม่เปลี่ยนแปลง"



จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion centre): i



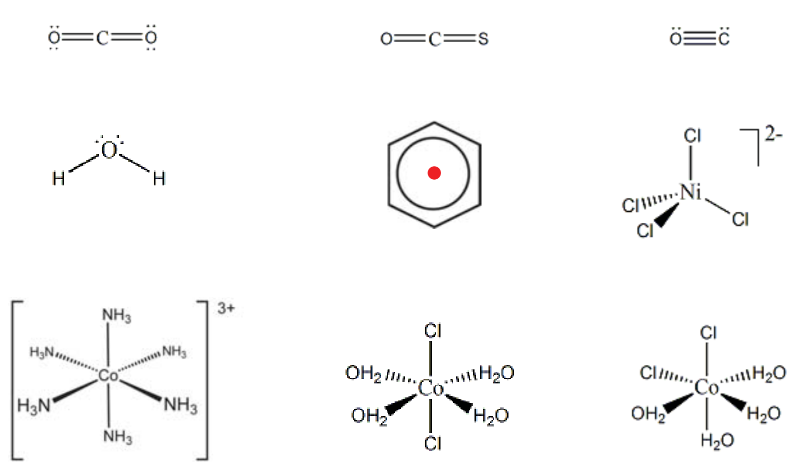
"Centrosymmetric molecule"



$i^2 = E$

จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion centre): i

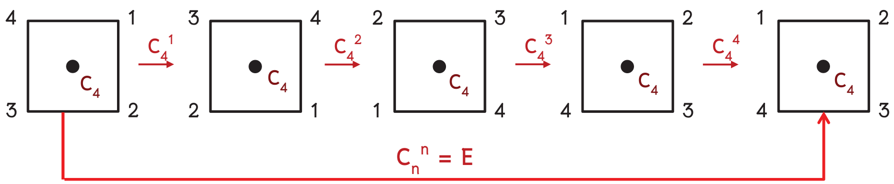
<u>ตัวอย่าง</u> โมเลกุลต่อไปนี้มีจุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion centre) ในโมเลกุลหรือไม่ หากมีจงแสดงตำแหน่ง i

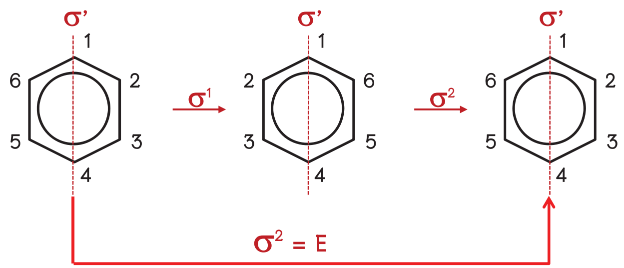


เอกลักษณ์ (Identity): E

"การไม่กระทำการใดๆ กับวัตถุเลย"

เป็นสมมาตรที่พบในวัตถุ รูปทรง และโมเลกุลทุกชนิด





Symmetry elements & Symmetry operations

โมเลกุล

↓

รูปร่างโมเลกุล (VSEPR)

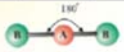
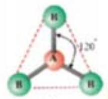
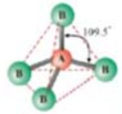
↓

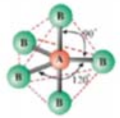
บอก Symmetry elements และ Symmetry operations ทั้งหมดได้

1. Proper axis (C_n) ⇒ หมุนรอบแกน 360/n องศา
2. Symmetry plane ⇒ สะท้อนผ่านระนาบ
3. Improper axis ⇒ หมุนรอบแกน 360/n องศา แล้วสะท้อนผ่าน σ_h
4. Inversion ⇒ (x,y,z) ⟶ (−x,−y,−z)
5. Identity ⇒ ไม่กระทำการใดๆ

ทบทวน VSEPR model

กรณีไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง

จำนวนพันธะ	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
2	AB_2	 เส้นตรง (linear)
3	AB_3	 สามเหลี่ยมแบนราบ (trigonal planar)
4	AB_4	 ทรงสี่หน้า (tetrahedral)

จำนวนพันธะ	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
5	AB_5	 พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)
6	AB_6	 ทรงแปดหน้า (octahedral)

ทบทวน VSEPR model

กรณี ไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง

จำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ	จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
2	1	AB_2E	 มุมงอ (V – shaped)
3	1	AB_3E	 พีระมิดฐานสามเหลี่ยม (trigonal pyramidal)
2	2	AB_2E_2	 มุมงอ (V – shaped)
4	1	AB_4E	 ทรงสี่หน้าบิดเบี้ยว (distorted tetrahedral) หรือ seesaw

จำนวนอิเล็กตรอนคู่ร่วมพันธะ	จำนวนอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
3	2	AB_3E_2	 รูปตัวที (T – shaped)
2	3	AB_2E_3	 เส้นตรง (linear)
5	1	AB_5E	 พีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (square pyramidal)
4	2	AB_4E_2	 สี่เหลี่ยมแบนราบ (square planar)

Symmetry elements & Symmetry operations

__ตัวอย่าง__ จงแสดงชนิดของสมมาตรมูลฐาน (symmetry element) ทั้งหมดที่ปรากฏในโมเลกุล

1. H_2O
2. XeF_4
3. CH_4
4. CH_2Cl_2
5. PCl_5

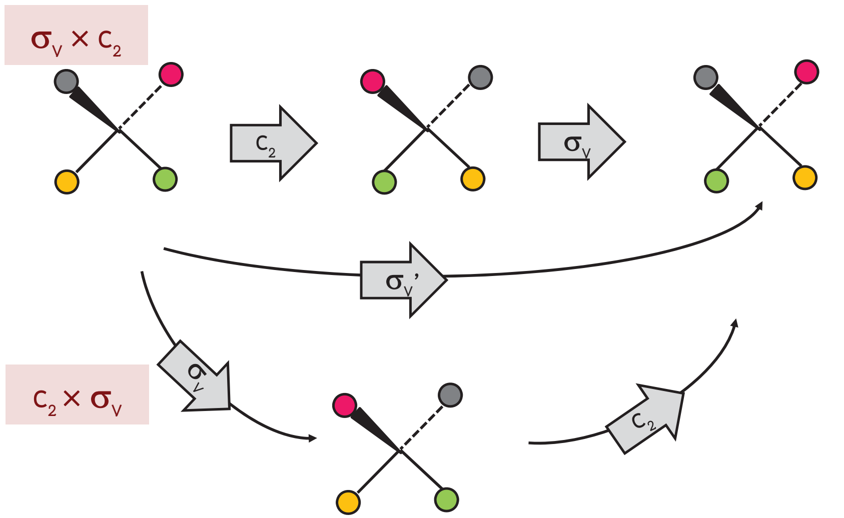
การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง

“หากกำหนดให้ A และ B แทนการกระทำสมมาตรใดๆแล้ว ซึ่งอาจเป็นการกระทำสมมาตรชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันแล้ว B×A หรือ BA จะหมายถึงการกระทำสมมาตร A แล้วตามด้วยการกระทำสมมาตร B ทั้งนี้เป็นเหตุผลทางคณิตศาสตร์ เนื่องจากแนวคิดเรื่องสมมาตรนั้นมีที่มาจากทฤษฎีกลุ่ม (Group theory) ทางคณิตศาสตร์ และเรียกการกระทำดังกล่าวว่า การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง (successive symmetry operation)”

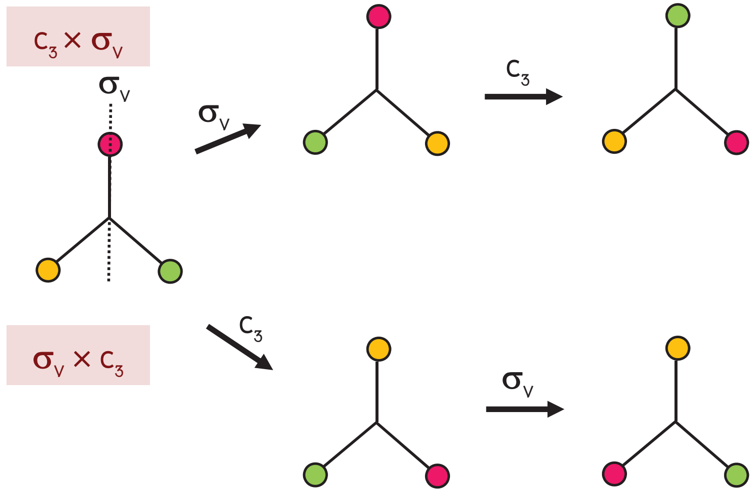
A × B หรือ AB $\Longrightarrow$ B(1st) and then A(2nd)

A × B × C หรือ ABC $\Longrightarrow$ C(1st), B(2nd) and then A(3rd)

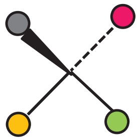
การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง



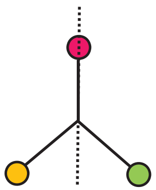
การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง



การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง



$\sigma_v \times C_2 = C_2 \times \sigma_v = \sigma_v' \Rightarrow$ มีสมบัติการสลับที่ (commutative property)



$\sigma_v \times C_3 \neq C_3 \times \sigma_v \Rightarrow$ ไม่มีสมบัติการสลับที่ (non-commutative property)

การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง

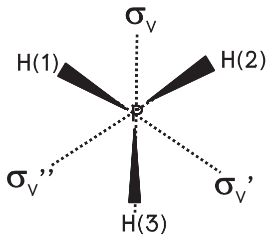
<u>ตัวอย่าง</u> จงแสดงการกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่องของโมเลกุลฟอสฟีน (PH_3)

1. $C_3^1 \sigma_v$
2. $\sigma_v C_3^1$

การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง

ตัวอย่าง จงแสดงการกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่องของโมเลกุลฟอสฟีน (PH_3)

1. $C_3^1 \sigma_v \sigma_v'$
2. $(C_3^1 \sigma_v) \sigma_v'$
3. $C_3^1 (\sigma_v \sigma_v')$



$C_3^1 \sigma_v \sigma_v' = (C_3^1 \sigma_v) \sigma_v' = C_3^1 (\sigma_v \sigma_v') \Rightarrow$ สมบัติการรวมตัว (associate property)

การกระทำสมมาตรแบบผกผัน

การกระทำสมมาตรใดๆในโมเลกุลหรือวัตถุ จะต้องมีการกระทำสมมาตรอีกชนิดหนึ่งในโมเลกุลหรือวัตถุเดียวกัน ที่เป็น การกระทำสมมาตรแบบผกผัน (Inverse operation) กับการกระทำสมมาตรนั้นเสมอ

กำหนดให้ A แทนการกระทำสมมาตร

A' แทนการกระทำสมมาตรแบบผกผัน

จะได้ว่า A และ A' เป็นการกระทำสมมาตรแบบผกผันซึ่งกันและกันก็ต่อเมื่อ

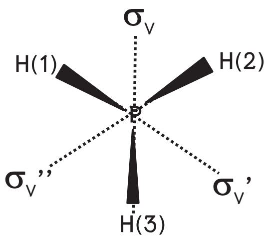
$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

โดยที่ A และ A^{-1} จะมีสมบัติการสลับที่เสมอ

A และ B เป็น inverse กัน
- ❖ $AB = E$
- ❖ $AB = BA$

การกระทำสมมาตรแบบผกผัน

ตัวอย่าง จงหาสมมาตรที่เป็นการกระทำสมมาตรแบบผกผันของ C_3^1 และ σ ในโมเลกุลฟอสฟีน (PH_3)



จากนิยามการกระทำสมมาตรแบบผกผัน

$C_3^1 C_3^{-1} = E$

ดังนั้น $C_3^{-1} = C_3^2$

$\therefore$ การกระทำสมมาตรแบบผกผันของ C_3^1 คือ C_3^2

ในทำนองเดียวกัน $\sigma\sigma^{-1} = E$

จาก $\sigma\sigma = \sigma^2 = E$

ดังนั้น $\sigma = \sigma^{-1}$

นั่นคือ *การสะท้อนผ่านระนาบสมมาตรเป็นการกระทำผกผันในตัวของมันเอง*

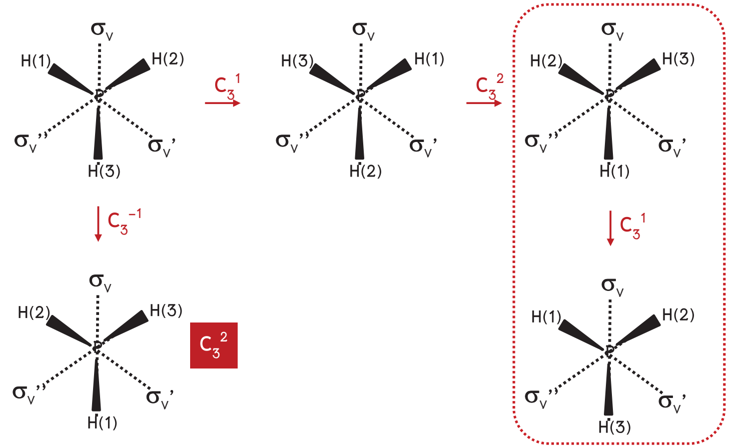
การกระทำสมมาตรแบบผกผัน

จากนิยามการกระทำสมมาตรแบบผกผัน

$C_3^1 C_3^{-1} = E$

เมื่อ $C_3^{-1} = C_3^2 \Rightarrow C_3^1 C_3^2 = E$

$C_n^{-1} C_n^1 = E$ และ $C_n^{n-1} C_n^1 = E$
ดังนั้น $C_n^{-1} = C_n^{n-1}$



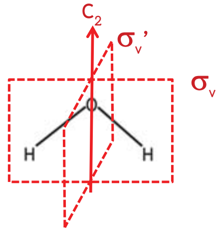
การกระทำสมมาตรแบบผกผัน

ข้อสังเกตเกี่ยวกับการกระทำสมมาตรแบบผกผัน

- เนื่องจาก $i^2 = E$
  ดังนั้น $i = i^{-1}$
- เนื่องจาก $\sigma^2 = E$
  ดังนั้น $\sigma = \sigma^{-1}$
- เนื่องจาก $C_n^{-1}C_n^{1} = E$ และ $C_n^{n-1}C_n^{1} = E$
  ดังนั้น $C_n^{-1} = C_n^{n-1}$

ตารางการคูณสมมาตร

"ตารางที่ใช้ในการแสดงผลการคูณสมมาตรที่สมบูรณ์ในโมเลกุลที่พิจารณาใดๆ"



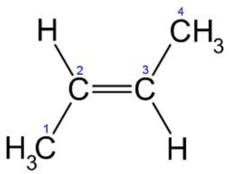
	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	EE	C_2E	σ_vE	$\sigma_v'E$
C_2	EC_2	C_2C_2	σ_vC_2	$\sigma_v'C_2$
σ_v	$E\sigma_v$	$C_2\sigma_v$	$\sigma_v\sigma_v$	$\sigma_v'\sigma_v$
σ_v'	$E\sigma_v'$	$C_2\sigma_v'$	$\sigma_v\sigma_v'$	$\sigma_v'\sigma_v'$

ผลลัพธ์จากการคูณ $\Rightarrow$

	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	E	C_2	σ_v	σ_v'
C_2	C_2	E	σ_v'	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v'	E	C_2
σ_v'	σ_v'	σ_v	C_2	E

ตารางการคูณสมมาตร

ตัวอย่าง จงสร้างตารางการคูณสมมาตรสำหรับโมเลกุล *trans*–2–butene



	E	C_2	σ	i
E	EE	C_2E	σE	iE
C_2	EC2	C_2C_2	σC_2	iC_2
σ	$E\sigma$	$C_2\sigma$	$\sigma\sigma$	$i\sigma$
i	Ei	C_2i	σi	ii

	E	C_2	σ	i
E	E	C_2	σ	i
C_2	C_2	E	i (C_2)	σ (E)
σ	σ	i (C_2)	E	i
i	i	σ (E)	i (E)	E

พอยท์กรุ๊ป (Point group)

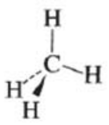
การรวบรวมการกระทำสมมาตรทั้งหมดของโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกันเป็นเซท โดยที่เซทของการกระทำสมมาตรนี้จะมีสมบัติเป็นไปตามทฤษฎีกลุ่มทางคณิตศาสตร์ คือ

1. ผลลัพธ์ของการคูณกันกันของสมาชิก 2 ตัวใดๆในกลุ่ม จะเป็นสมาชิกในกลุ่มนั้นด้วย นั่นคือหาก AB = C แล้ว ทั้ง A B และ C ต้องเป็นสมาชิกในกลุ่มเดียวกัน
2. ในกลุ่มต้องมีสมาชิกหนึ่งตัวที่มีคุณสมบัติ "commutative" กับสมาชิกอื่นๆได้ทุกตัว นั่นคือ EA = AE = A
3. สมาชิกในกลุ่มต้องมีสมบัติเป็นไปตามกฎ "associative law" นั่นคือ (AB)C = A(BC) = ABC
4. สมาชิกในกลุ่มทุกตัวจะต้องมีสมาชิกอีกตัวในกลุ่มที่เป็น "inverse" ของตัวมันเอง นั่นคือหาก GH = HG = E แล้ว $G = H^{-1}$ และ $H = G^{-1}$ โดยที่ทั้ง G H และ E ต่างก็เป็นสมาชิกของกลุ่มด้วย

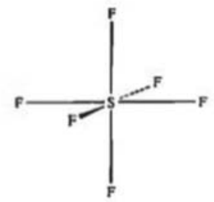
Point group: กลุ่มที่มีสามาตรสูง (T_d, O_h, I_h)

กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n ที่ n>2 ตั้งแต่ 2 แกนขึ้นไป รวมทั้งกลุ่มสมมาตรของโมเลกุลที่มีรูปร่างเข้าสู่ลูกบาศก์และทรงกลม

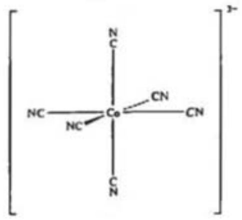
- T_d (พบในโมเลกุล tetrahedral)
- O_h (พบในโมเลกุล octahedral)
- I_h (พบในโมเลกุล Icosahedral) เช่น $B_{12}H_{12}^{2-}$



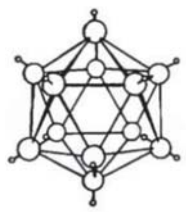
T_d



O_h



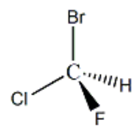
O_h



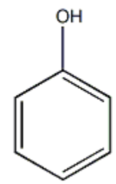
I_h

Point group: กลุ่มที่มีสามาตรต่ำ (C_1, C_s, C_i)

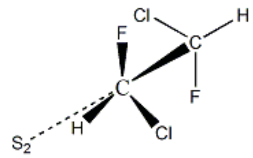
- C_1 (มีเพียง C_1 หรือ E เท่านั้น) เช่น CHFClBr
- C_s (นอกจาก E มีเพียงระนาบสมมาตรเท่านั้น) เช่น phenol
- C_i (นอกจาก E มีเพียง i เท่านั้น) เช่น ClFHC.CHFCl (stagger)



C_1



C_s



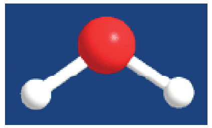
C_i

Point group: กลุ่มที่มีสามาตรปานกลาง

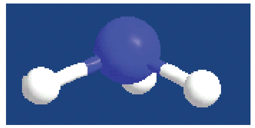
- C (กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n)
  - ในโมเลกุลมีแกนหมุน 1 ชนิด $\Rightarrow C_n$
  - ในแกน C_n มี $\sigma_h \Rightarrow C_{nh}$
  - ในแกน C_n มี $\sigma_v \Rightarrow C_{nv}$
  - โมเลกุลเส้นตรง $\Rightarrow C_{\infty v}$
- D (กลุ่ม dihedral $\Rightarrow$ มีแกน nC_2 ตั้งฉากกับแกนหลัก C_n)
  - ไม่มีกลุ่ม $\sigma \Rightarrow D_n$
  - มี $\sigma_h \Rightarrow D_{nh}$
  - มี $n\sigma_d \Rightarrow D_{nd}$
- S (กลุ่มที่มีเฉพาะแกนหมุน-สะท้อน S_n โดย n เป็นเลขคู่ตั้งแต่ 4 ขึ้นไป และไม่มีระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนนี้)

  $S_1 = C_s$ $S_2 = C_i$ S_n (n=เลขคี่) $= C_{nh}$

❖ C_n, C_{nv}, C_{nh} Point group

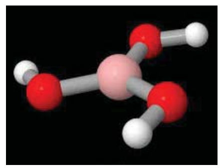


H_2O; C_{2v}



NH_3; C_{3v}

" $C_n + n\sigma_v$ "



$B(OH)_3$; C_{3h}

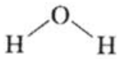
" $C_n + \sigma_h$ "

$P(C_6H_5)_3$; C_3

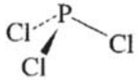
" C_n "

C_{nv} Point group: C_n และ $n\sigma_v$ (แนวเดียวกับ C_n)

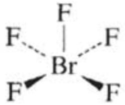
C_{2v} H_2O



C_{3v} PCl_3

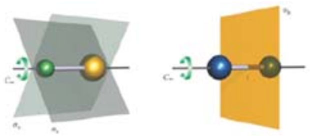


C_{4v} BrF_5 (square pyramid)



$C_{\infty v}$ HF, CO, HCN

H—F C≡O H—C≡N

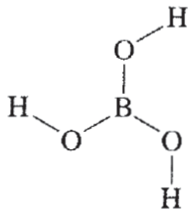


C_{nh} Point group: C_n และ σ_h (ตั้งฉากกับ C_n)

C_{2h} difluorodiazene

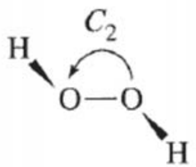
(ตั้งฉากกับ C_n)

C_{3h} $B(OH)_3$, planar

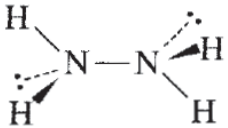


กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

C_n Point group: C_n



H_2O_2



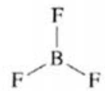
C_3

C_2

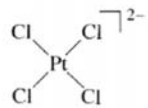
❖ D_{nd}, D_{nh}, D_n Point group “ $C_n + nC_2 \perp C_n$ ”

<u>D_{nh} point group</u> ⇒ C_n, $nC_2 \perp C_n$ และ σ_h

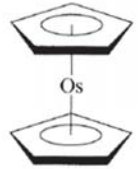
D_{3h} BF_3



D_{4h} $PtCl_4^{2-}$



D_{5h} $Os(C_5H_5)_2$ (eclipsed)



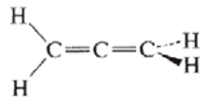
กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

D_{6h} benzene

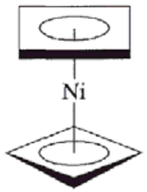
D_{nd} point group

D_{nd} point group $\Longrightarrow C_n$, $nC_2 \perp C_n$, S_{2n} และ $n\sigma_d$

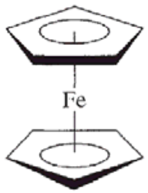
D_{2d} $H_2C{=}C{=}CH_2$, allene



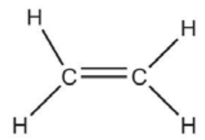
D_{4d} Ni(cyclobutadiene)$_2$ (staggered)



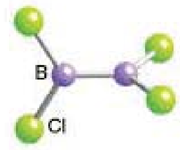
D_{5d} $Fe(C_5H_5)_2$ (staggered)



D_{nd} *vs.* D_{nh}



C_2H_4; D_{2h}



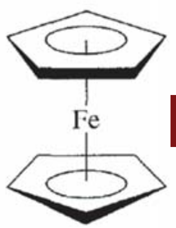
B_2Cl_4; D_{2d}

D_{nh} point group $\Longrightarrow$ ประกอบด้วย C_n, nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n และ σ_h

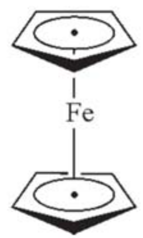
D_{nd} point group $\Longrightarrow$ ประกอบด้วย C_n, S_{2n}, nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n และ $n\sigma_d$

D_{nd} *vs.* D_{nh}

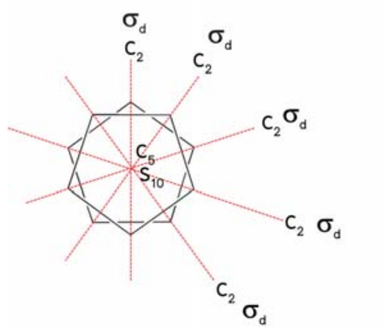
$Fe(C_5H_5)_2$

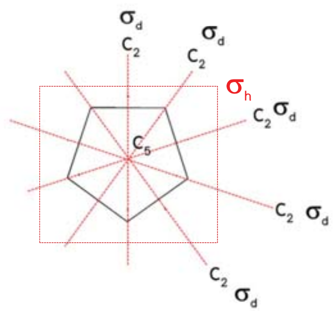


D_{5d}

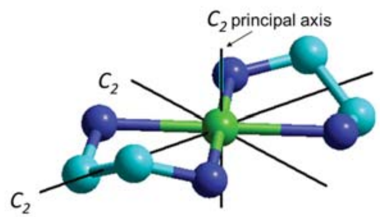


D_{5h}



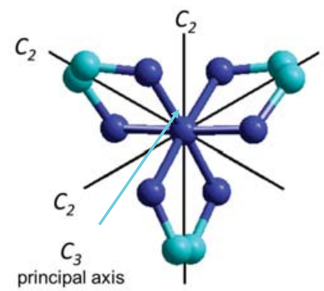


D_n point group: C_n, $nC_2 \perp C_n$



$[Cu(en)_2]^{2+}$

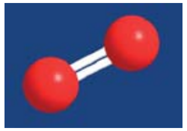
D_2



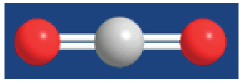
$[Co(en)_3]^{2+}$

D_3

$C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$ Point group "linear molecule"

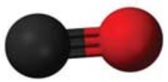


O_2; $D_{\infty h}$

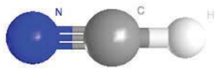


CO_2; $D_{\infty h}$

" มี i และ σ_h "



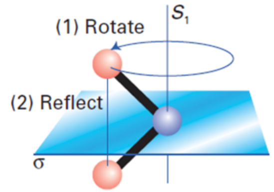
CO; $C_{\infty v}$



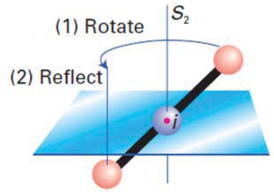
HCN; $C_{\infty v}$

S_n point group

ประกอบด้วย S_n โดย n เป็นเลขคู่ และไม่มีระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนนี้



$S_1 = C_s$



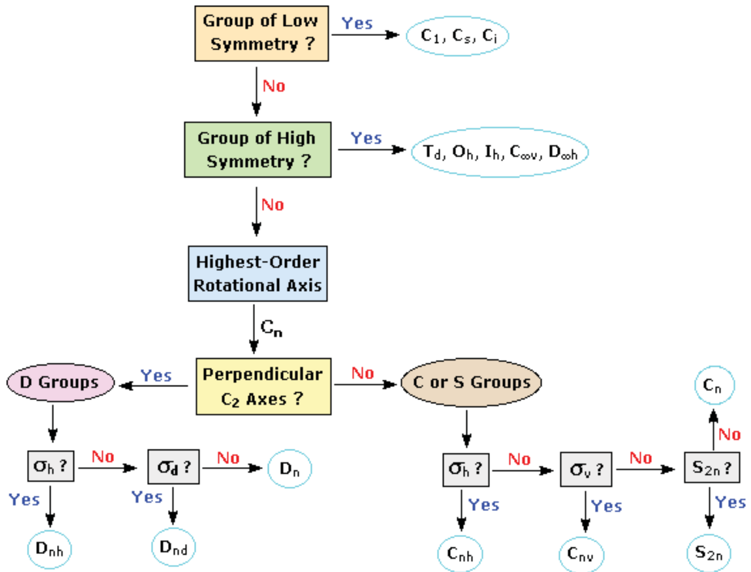
$S_2 = C_i$

ตัวอย่างโมเลกุลที่อยู่ใน point group Sn โดย n > 2 มีน้อยมาก

การหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุล

1. กรุ๊ปพิเศษ
   - Linear: $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$
   - Tetrahedral (T_d), Octahedral (O_h), Icosahedral (I_h)
2. ไม่มีทั้งแกน C_n และ S_n
   - E (C_1), σ (C_s), I (C_i)
   - Tetrahedral (T_d), Octahedral (O_h), Icosahedral (I_h)
3. มีเฉพาะ S_n: S_4, S_6,...
4. มี C_n แต่ไม่มี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มี σ (C_n)
   - σ_h (C_{nh})
   - $n\sigma_v$ (C_{nv})
5. มี C_n และมี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มีกลุ่ม σ (D_n)
   - σ_h (D_{nh})
   - $n\sigma_d$ (D_{nd})

การหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุล

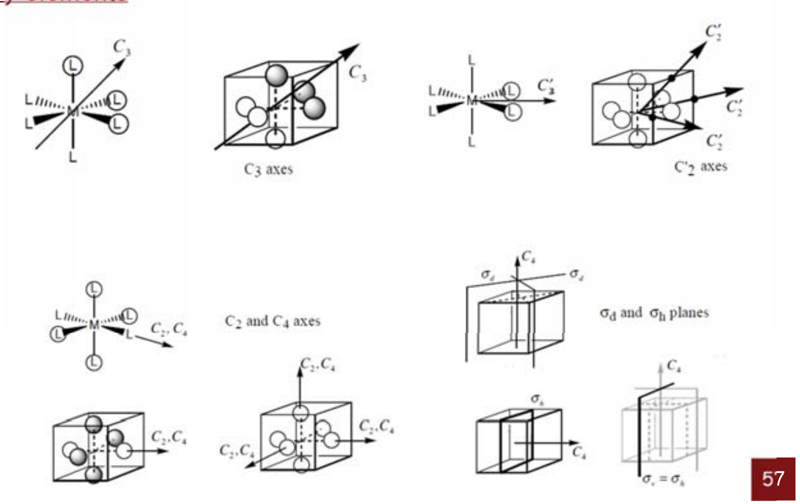


การหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุล

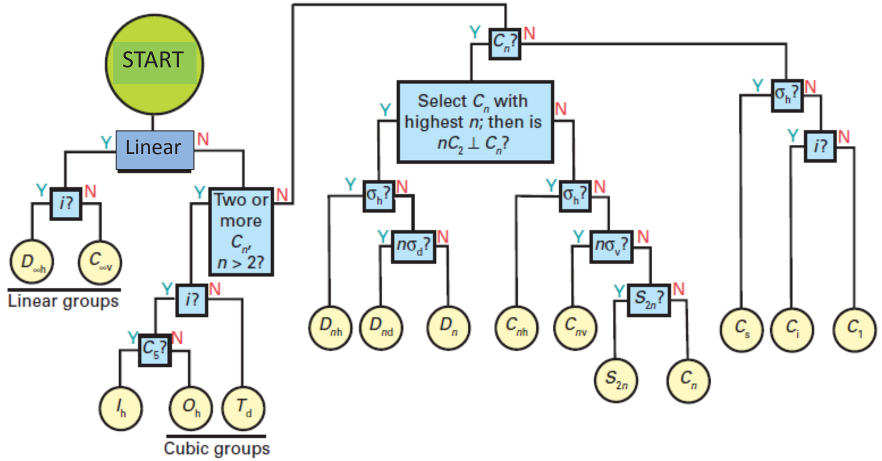
O_h point group

Symmetry elements

- E
- $4C_3$
- $3C_2$
- $3C_4$
- $6C_2'$
- $3S_4$
- $4S_6$
- i
- $3\sigma_h$
- $3\sigma_d$



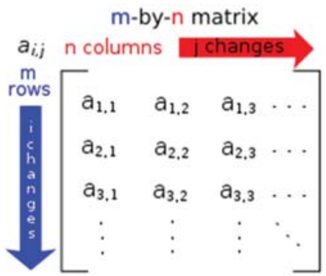
การหาพอยท์กรุ๊ปโดยใช้ “Decision tree”



<u>ตัวอย่าง</u> จงหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุลต่อไปนี้

1. HCN
2. H_2S
3. BeF_2
4. C_6H_6
5. BeF_3
6. $SiCl_4$
7. PCl_5
8. XeF_4
9. CH_4
10. CH_3Cl
11. CH_2Cl_2
12. SF_6
13. SF_5Cl
14. *trans*–SF_4Cl_2
15. 1,2–dimethylcyclopentane
16. $Au(CN)_2^-$
17. *cis*–$PtCl_2Br_2$
18. *trans*–$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$
19. C_2H_6 (staggered)
20. C_2H_6 (eclipsed)

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร



<u>การคูณ matrix</u>

$$C_{ij} = \Sigma A_{ik} \times B_{kj}$$

C_{ij} = product matrix, with i rows and j columns

A_{ik} = initial matrix, with i rows and k columns

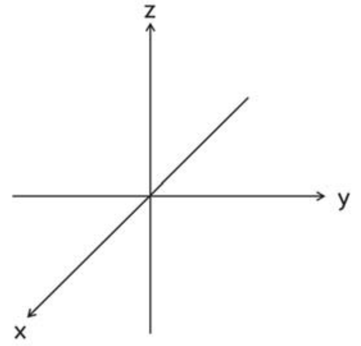
B_{kj} = initial matrix, with k rows and j columns

$$i\overset{k}{\begin{bmatrix}1 & 5\\ 2 & 6\end{bmatrix}} \times \overset{j}{\begin{bmatrix}7 & 3\\ 4 & 8\end{bmatrix}}k = \overset{j}{\begin{bmatrix}(1)(7)+(5)(4) & (1)(3)+(5)(8)\\ (2)(7)+(6)(4) & (2)(3)+(6)(8)\end{bmatrix}}i = \overset{j}{\begin{bmatrix}27 & 43\\ 38 & 54\end{bmatrix}}i$$

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

การใช้ matrix อธิบายการกระทำสมมาตรของโมเลกุล

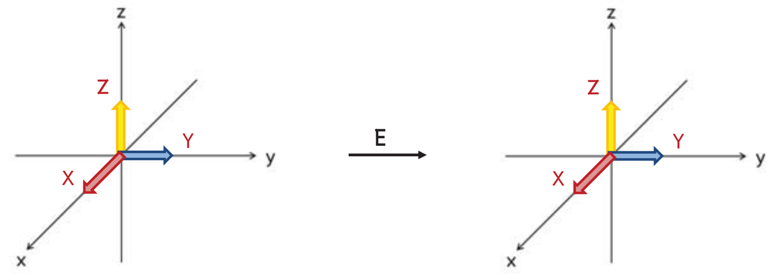
- Identity (E)
- Inversion (i)
- Reflection (σ)
- Rotation (C_n)
- Rotation–Relection (S_n)



แกนคาร์ทีเซียน (cartesian coordinate)

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

1) Identity (E)

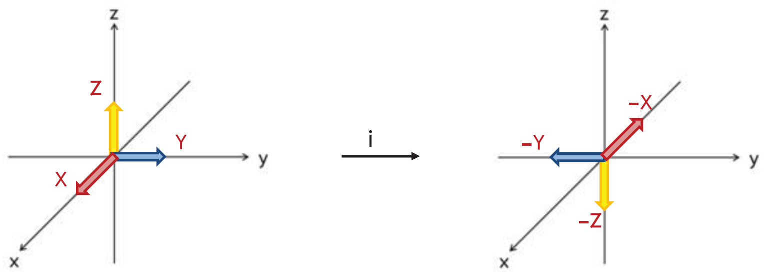


$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

แคแรคเตอร์ของ matrix (χ) = 3

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

2) Inversion (i)

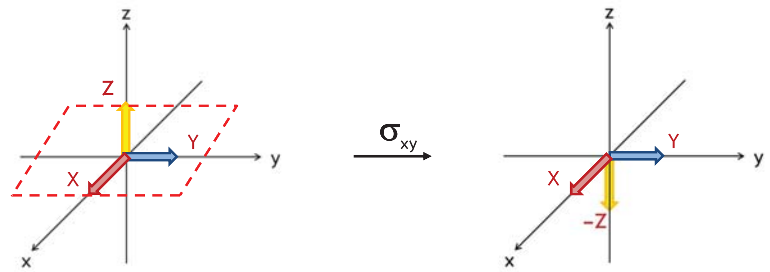


$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

χ (i) = –3

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

3) Reflection (σ)



$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

χ (σ_{xy}) = 1

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

Matrix ที่ใช้อธิบาย σ_{xy} คือ

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Matrix ของ σ_{xz} $\Rightarrow$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

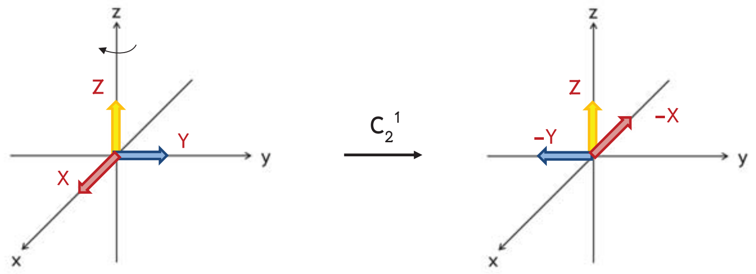
Matrix ของ σ_{yz} $\Rightarrow$

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$\chi\ (\sigma) = 1$

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

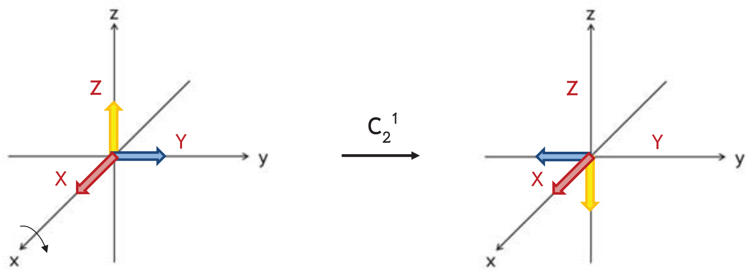
4) Rotation (C_n)



$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X \\ -Y \\ Z \end{bmatrix}$$

$\chi\ (C^2{}_1) = -1$

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

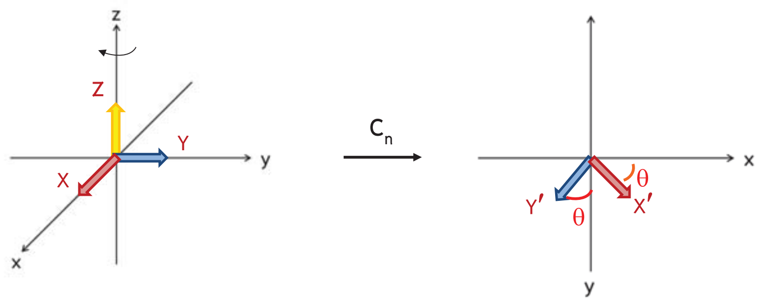


$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

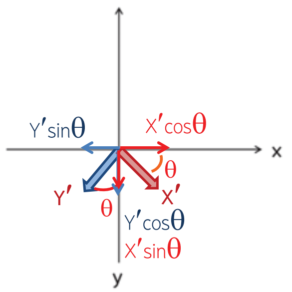
$\chi\ (C^2{}_1) = -1$

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

จงหา matrix ที่เป็นตัวแทนแสดงผลของการหมุนเป็นมุม θ รอบแกนหมุน C_n



การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร



$$\begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X'\cos\theta - Y'\sin\theta \\ X'\sin\theta + Y'\cos\theta \\ Z \end{bmatrix}$$

$$\boxed{\chi\ (C_n) = 1 + 2\cos\theta}$$

$X = X'\cos\theta - Y'\sin\theta$

$Y = X'\sin\theta + Y'\cos\theta$

$Z = Z$

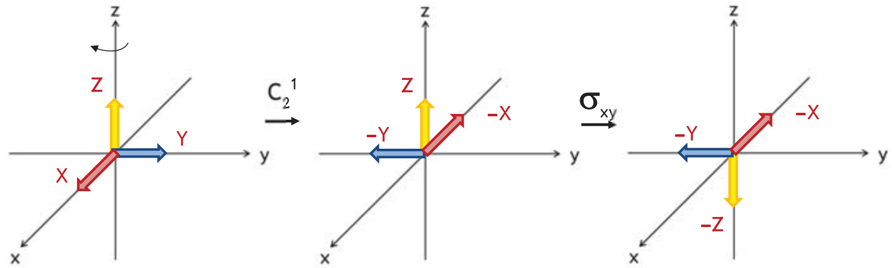
<u>ตัวอย่าง</u> $\theta = 180\,°$

$$\begin{bmatrix} \cos 180 & -\sin 180 & 0 \\ \sin 180 & \cos 180 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ หรือ } \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

5) <u>Rotation–Reflection (S_n)</u>

ตัวอย่าง การกระทำ S_2 ตามแกน Z



$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร

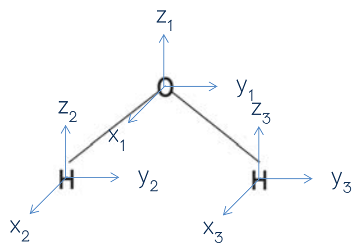
แคแรคเตอร์ของ matrix (χ)

- ❖ $\chi\ (E) = 3$
- ❖ $\chi\ (i) = -3$
- ❖ $\chi\ (\sigma) = 1$
- ❖ $\chi\ (C_n) = 1 + 2\cos\theta$
- ❖ $\chi\ (S_n) = -1 + 2\cos\theta$

$\theta = 360/n\ °$

หลักการอะตอมและพันธะที่ไม่เปลี่ยนแปลง

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



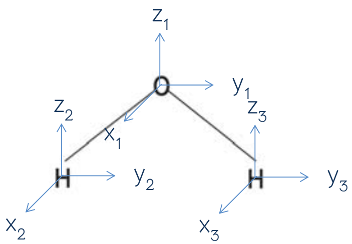
$C_2^1(z)$:

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc|ccc} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \hline 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right]$$

$\chi = -1$

หลักการอะตอมและพันธะที่ไม่เปลี่ยนแปลง

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



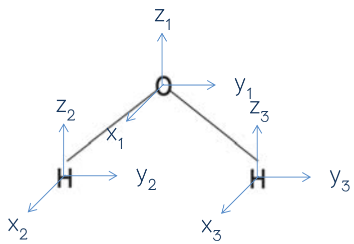
σ_{xz} :

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc|ccc}
1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0
\end{array}\right]$$

$\chi = 1$

หลักการอะตอมและพันธะที่ไม่เปลี่ยนแปลง

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



σ_{yz} :

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc|ccc}
-1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1
\end{array}\right]$$

$\chi = 3$

หลักการอะตอมและพันธะที่ไม่เปลี่ยนแปลง

<u>ตัวอย่าง</u> จงหาตัวแทนชนิดลดทอนได้ที่เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมโมเลกุลของน้ำ (τ_{H2O})

C_{2v} (2*mm*)	*E*	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	*h* = 4	
A_1	1	1	1	1	*z*	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	*xy*
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	*zx*
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	*yz*

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
No. of unshifted atom	3	1	1	3
Type of unshifted atom	O	O	O	O, 2H
Contribution/atom (χ)	3	−1	1	1
τ_{H2O}	3 × 3	1 × −1	1 × 1	3 × 1
ตัวแทนที่ลดทอนได้ (Reducible representation)	9	−1	1	3

ตารางแคแรคเตอร์ (Character table)

Point group | Class of symmetry operations | Order of group

C_{2v} (2*mm*)	*E*	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	*h* = 4	
A_1	1	1	1	1	*z*	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	*xy*
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	*zx*
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	*yz*

Mulliken symbols

ตัวแทนที่ลดทอนไม่ได้ (Irreducible representations) | base

<u>สูตรลดทอน</u> $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$

f = จำนวนครั้ง

h = order

χ_R = แคแรคเตอร์ชนิดลดทอนได้

χ_I = แคแรคเตอร์ชนิดลดทอนไม่ได้ (ดูจากตาราง)

N = จำนวนการกระทำสมมาตรแต่ละคลาส

ตัวอย่าง จาก τ_{H2O} จงลดทอนให้อยู่ในรูปผลบวกของตัวแทนที่ลดทอนไม่ได้ (Reducible representation)

C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
τ_{H2O}	9	−1	1	3

$$f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$$

$f(A_1) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times1\times1)+(3\times1\times1) = 1/4(9-1+1+3) = 3$

$f(A_2) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9-1-1-3) = 1$

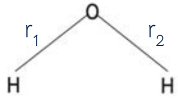
$f(B_1) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times-1\times1)+(1\times1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9+1+1-3) = 2$

$f(B_2) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times-1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times1\times1) = 1/4(9+1-1+3) = 3$

$\therefore \tau_{H2O} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$

หลักการอะตอมและพันธะที่ไม่เปลี่ยนแปลง

ตัวอย่าง จงหาตัวแทนชนิดลดทอนได้ที่เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อพันธะ O—H ในโมเลกุลน้ำ (τ_{O-H}) และลดทอนให้อยู่ในรูปผลบวกของตัวแทนที่ลดทอนไม่ได้



C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
No. of unshifted bond	2	0	0	2
Contribution/atom	1	1	1	1
τ_{O-H}	2 × 1	0 × 1	0 × 1	2 × 1
	2	0	0	2

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
τ_{O-H}	2	0	0	2

C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

จาก $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$

$f(A_1) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times1\times1)+(0\times1\times1)+(2\times1\times1) = 1/4(2+0+0+2) = 1$

$f(A_2) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times1\times1)+(0\times-1\times1)+(2\times1\times-1) = 1/4(2+0-0-2) = 0$

$f(B_1) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times-1\times1)+(0\times1\times1)+(2\times-1\times1) = 1/4(2+0+0-2) = 0$

$f(B_2) = (1/4)\sum(2\times1\times1)+(0\times-1\times1)+(0\times-1\times1)+(2\times1\times1) = 1/4(2+0+0+2) = 1$

$\therefore \tau_{O-H} = A_1 + B_2$

ตัวอย่าง จงลดทอนตัวแทนสมมาตรที่ลดทอนได้ต่อไปนี้

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
τ_m	5	2	1

C_{3v} (3m)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h = 6	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(zx, yz)$

จาก $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$

$f(A_1) = (1/6)\sum(5\times1\times1)+(2\times1\times2)+(1\times1\times3) = 1/6(5+4+3) = 2$

$f(A_2) = (1/6)\sum(5\times1\times1)+(2\times1\times2)+(1\times-1\times3) = 1/6(5+4-3) = 1$

$f(E) = (1/6)\sum(5\times2\times1)+(2\times-1\times2)+(1\times0\times3) = 1/6(10-4+0) = 1$

$\therefore \tau_m = 2A_1 + A_2 + E$

การสั่นของโมเลกุล

การกระจัดของโมเลกุล (molecular displacement)

- การสั่น (vibration)
- การเลื่อนที่ (translation)
- การหมุน (rotation)

โมเลกุลที่ประกอบด้วย N อะตอม $\Rightarrow$ Degree of freedom = 3N

Degree of freedom สำหรับการสั่นของโมเลกุล = 3N – 6 *(non–linear molecule)*

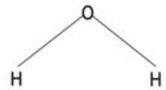
= 3N – 5 *(linear molecule)*

การสั่นของโมเลกุล

$$\tau_{3N} = \tau_{vibration} + \tau_{translation} + \tau_{rotation}$$

$$\tau_{vibration} = \tau_{3N} - \tau_{translation} - \tau_{rotation}$$

<u>ตัวอย่าง</u>



C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	h = 4	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	–1	–1	R_z	xy
B_1	1	–1	1	–1	x, R_y	zx
B_2	1	–1	–1	1	y, R_x	yz

$\tau_{3N} = 3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2$ *(degree of freedom = 9)*

$\tau_{translation} = A_1 + B_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

$\tau_{rotation} = A_2 + B_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

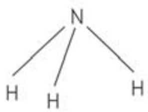
$\therefore\ \tau_{vibration} = [3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2] - [A_1 + B_1 + B_2] - [A_2 + B_1 + B_2]$

$= 2A_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

การสั่นของโมเลกุล

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา $\tau_{vibration}$ ของแอมโมเนีย

$NH_3 \Rightarrow$ Point group: C_{3v}



C_{3v} (3m)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h = 6	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	–1	R_z	
E	2	–1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
No. of unshifted atom	4	1	2
Type of unshifted atom	N,3H	N	N,H
Contribution/atom (χ)	3	0	1
τ_{3N}	12	0	2

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
τ_{3N}	12	0	2

C_{3v} (3m)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	h = 6	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	–1	R_z	
E	2	–1	0	$(x, y)\ (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

ลดทอนจากสูตร $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N$

$f(A_1) = (1/6)\Sigma(12\times1\times1)+(0\times1\times2)+(2\times1\times3) = 1/6(12+0+6) = 3$

$f(A_2) = (1/6)\Sigma(12\times1\times1)+(0\times1\times2)+(2\times-1\times3) = 1/6(12+0-6) = 1$

$f(E) = (1/6)\Sigma(12\times2\times1)+(0\times-1\times2)+(2\times0\times3) = 1/6(24+0+0) = 4$

$\therefore\ \tau_{3N} = 3A_1 + A_2 + 4E$ *(degree of freedom = 12)*

จาก character table: $\tau_{translation} = A_1 + E$ *(degree of freedom = 3)*

$\tau_{rotation} = A_2 + E$ *(degree of freedom = 3)*

$\therefore\ \tau_{vibration} = 2A_1 + 2E$ *(degree of freedom = 6)*

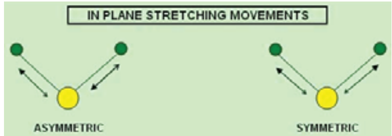
การสั่นของโมเลกุล

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา $\tau_{vibration}$ ของ XeF_4

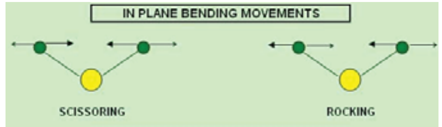
การสั่นแบบต่างๆในโมเลกุล

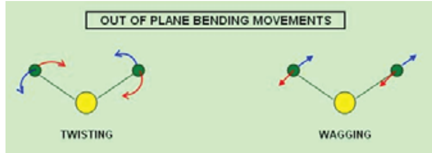
แบบการสั่นของโมเลกุล
(mode of molecular vibration)

การสั่นแบบยืดหด (stretching)



การสั่นแบบโก่งงอ (bending)

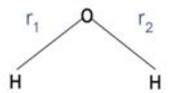




$$\tau_{vibration} = \tau_{stretching} + \tau_{bending}$$

การสั่นแบบต่างๆในโมเลกุล

<u>ตัวอย่าง</u> พิจารณาพันธะ O—H เพื่อหา $\tau_{stretching}$ ของน้ำ



C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

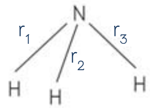
C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
No. of unshifted bond	2	0	0	2
Contribution/atom	1	1	1	1
τ_{O-H}	2 × 1	0 × 1	0 × 1	2 × 1
	2	0	0	2

ลดทอนจากสูตร $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N \Rightarrow \tau_{stretching} = A_1 + B_2$

เนื่องจาก $\tau_{vibration} = 2A_1 + B_2 \therefore \tau_{bending} = [2A_1 + B_2] - [A_1 + B_2] = A_1$

การสั่นแบบต่างๆในโมเลกุล

<u>ตัวอย่าง</u> จงหา $\tau_{bending}$ ของแอมโมเนีย ($\tau_{vibration} = 2A_1 + 2E$)



C_{3v} (3m)	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h = 6$	
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x, y) (R_x, R_y)	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
No. of unshifted atom	3	0	1
Contribution/atom (χ)	1	1	1
τ_{N-H}	3	0	1

ลดทอนจากสูตร $f = \frac{1}{h}\sum \chi_R \chi_I N \Rightarrow \tau_{stretching} = A_1 + E$

เนื่องจาก $\tau_{vibration} = 2A_1 + 2E \therefore \tau_{bending} = [2A_1 + 2E] - [A_1 + E] = A_1 + E$