เอกสารประกอบการบรรยาย
วิชา คม333 เคมีอนินทรีย์ 2

สมมาตรของโมเลกุล (Molecular symmetry)

- Symmetry elements
- Symmetry operations
- Multiplication of symmetry operations
- Determination of molecular point groups
- Examples of some applications

อาจารย์ ดร. วีรินท์รดา ทะปะละ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

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**, 3th Edition, Pearson Prentice Hall, 2004.

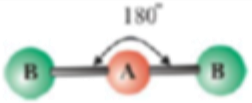
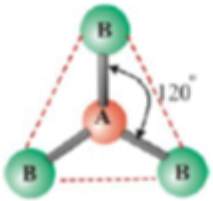
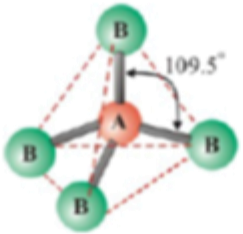
5. C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, **Inorganic Chemistry**, 2nd Edition, Pearson Prentice Hall, 2005.

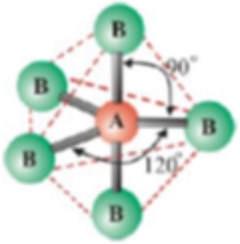
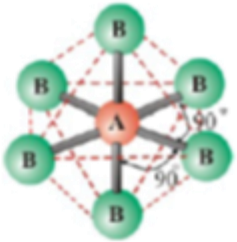
6. โกศล สาระเวก, สมมาตรโมเลกุล, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

7. อภินภัส รุจิวัตร์, สมมาตรโมเลกุลเบื้องต้นสำหรับนักเคมี, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2550.

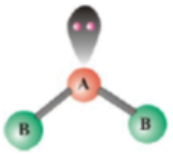
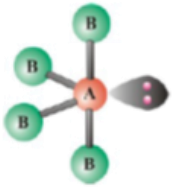
ทบทวน VSEPR model

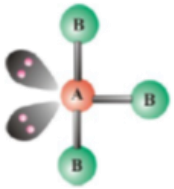
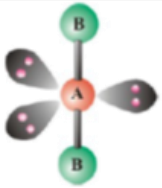
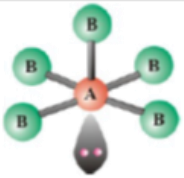
- กรณีไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง

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

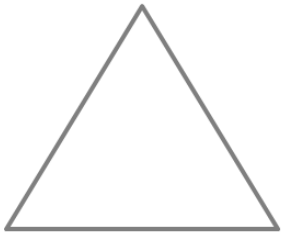
จำนวนพันธะ	สูตรทั่วไป	รูปร่างโมเลกุล
5	AB_5	 พีระมิดคู่ฐานสามเหลี่ยม (trigonal bipyramidal)
6	AB_6	 ทรงแปดหน้า (octahedral)

กรณีมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวเหลือบนอะตอมกลาง

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)

วัตถุใดมีสมมาตร ???



“Flag symmetry”

Thailand

Japan

Australia

America (USA)

Spain

Austria

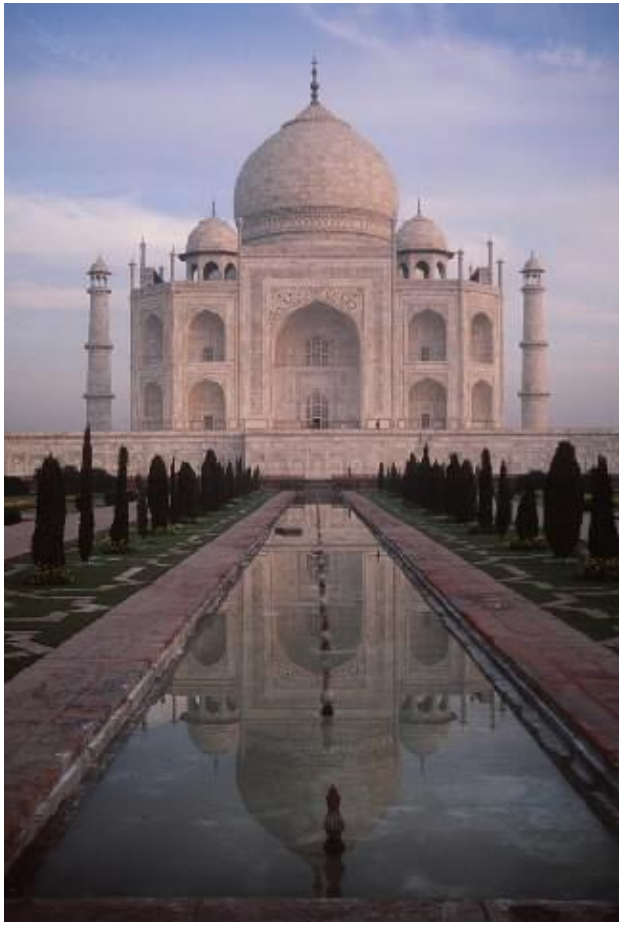
Switzerland

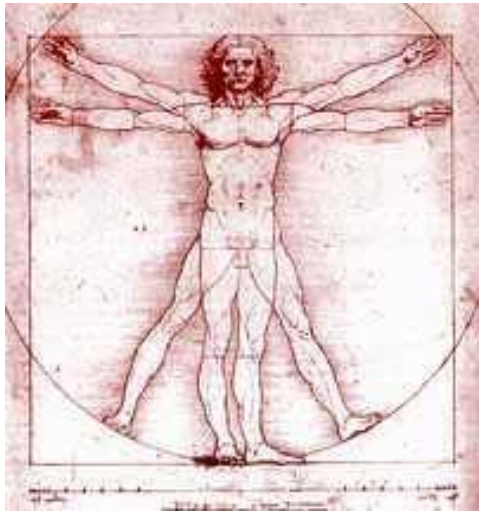
Sweden

Great Britain

Viêt Nam

Symmetry in nature, art and architecture



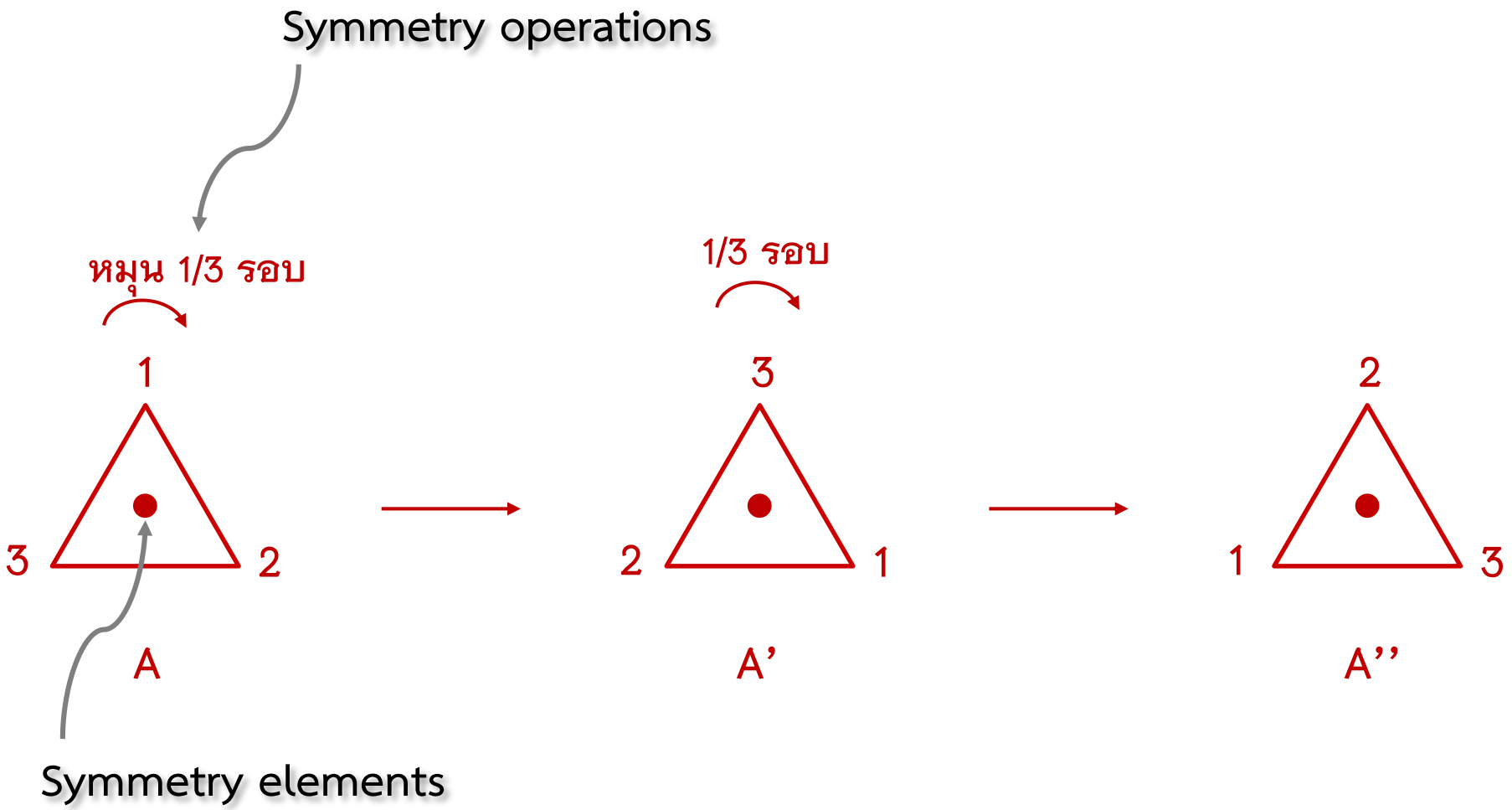


Symmetry elements & Symmetry operations

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

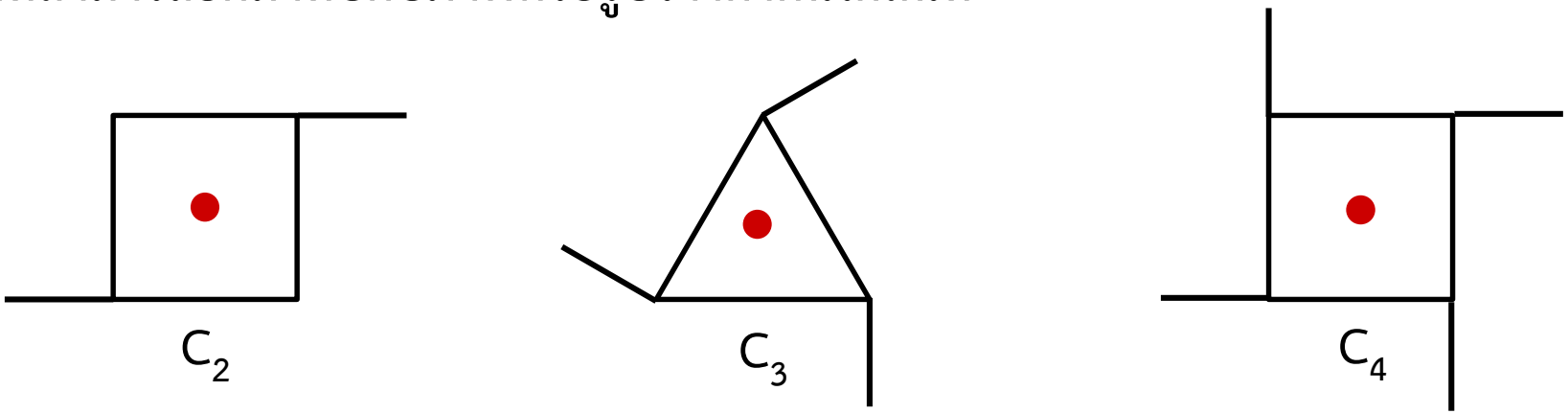
การกระทำสมมาตร (Symmetry operation): การกระทำบนภาพ/วัตถุ ที่ทำให้เกิดผลลัพธ์เป็นภาพ/วัตถุ ที่จัดเรียงตัวในทิศทางเหมือนเดิม **(สามารถยกมาทับกันได้สนิท)**

Element	Symbol	Operation
Proper axis	C_n	Rotation about axis by 360/n ^{o}
Symmetry plane	σ	Reflection in plane
Improper axis	S_n	1. Rotation by 360/n ^{o} 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


Symmetry operations
หมุน 1/3 รอบ
1/3 รอบ
1
3
2
3
2
1
2
1
3
A
A’
A’’
Symmetry elements

แกนหมุนสมมาตร (Proper rotation axis): C_n

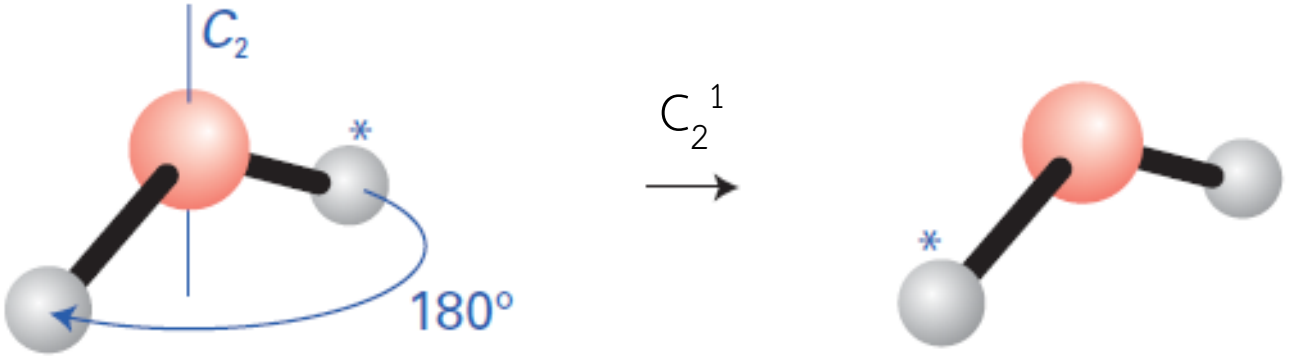
"การหมุนรอบแกนที่สมมติขึ้น (C_n) เป็นมุมเท่ากับ 360/n องศา แล้วทำให้ได้ภาพหรือรูปร่างที่สามารถยกมาทับกับภาพหรือรูปร่างตั้งต้นได้สนิท"

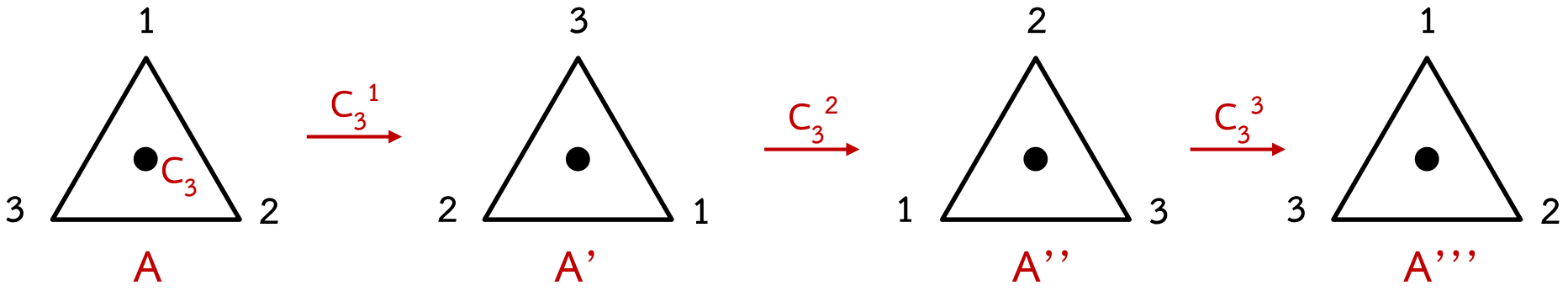


Symmetry element = แกนหมุนสมมาตร (C_n)

Symmetry operation = การหมุนรอบแกนหมุนสมมาตรด้วยมุม 360/n °

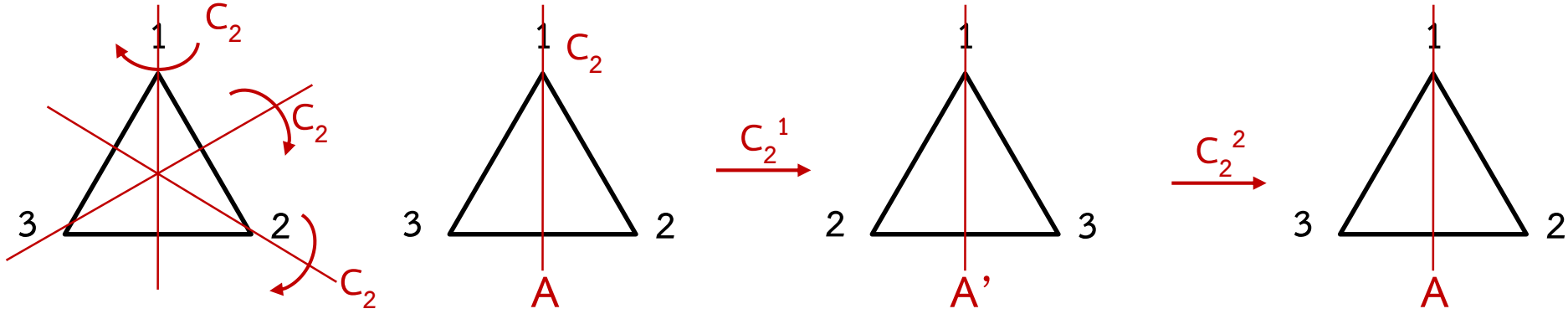
H_2O



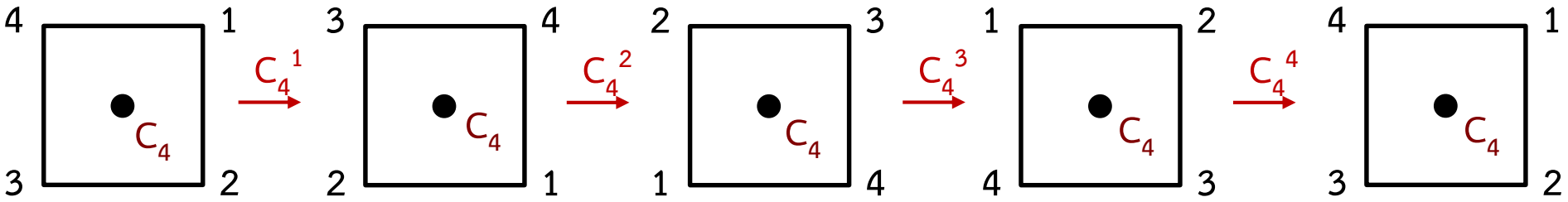


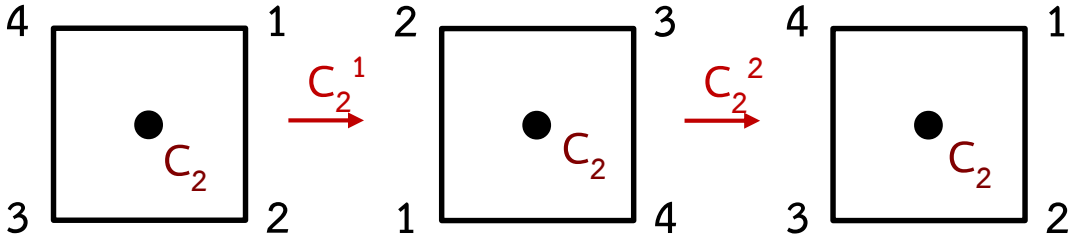
A และ A’ และ A’’ ⟹ สมมูลกัน (Equivalent)

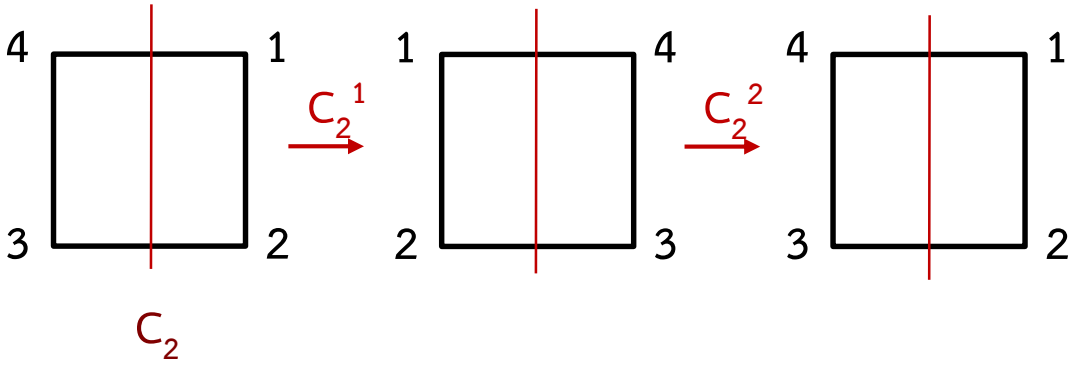
A และ A’’’ ⟹ เหมือนกันทุกประการ (Identical)

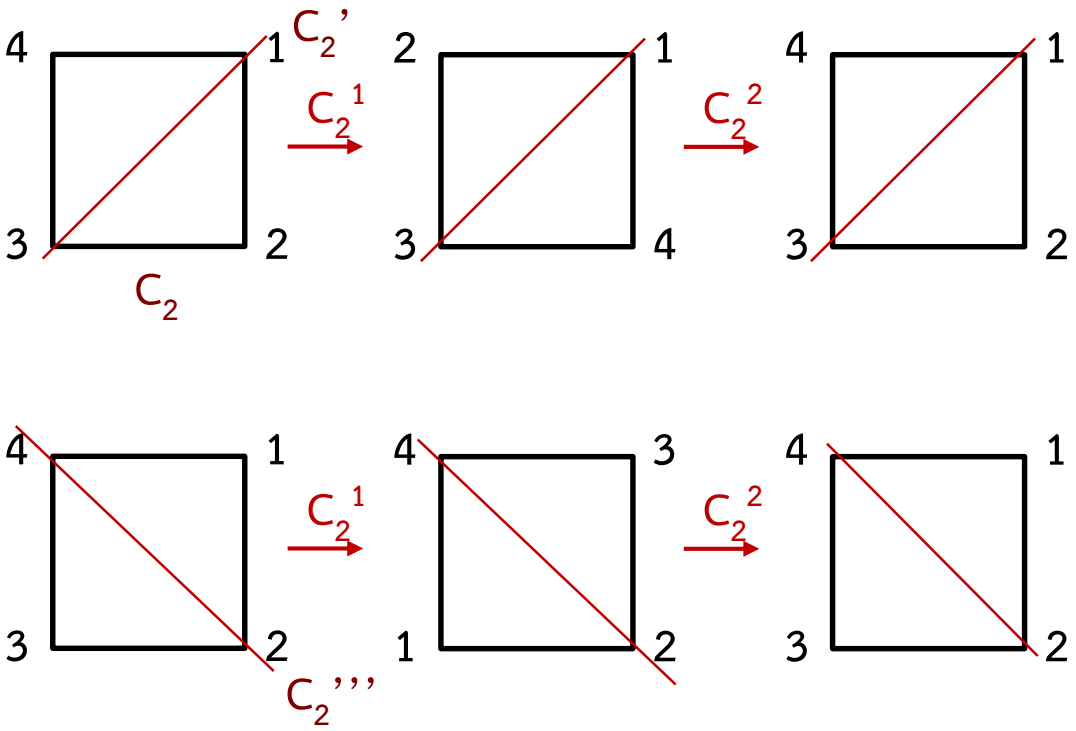


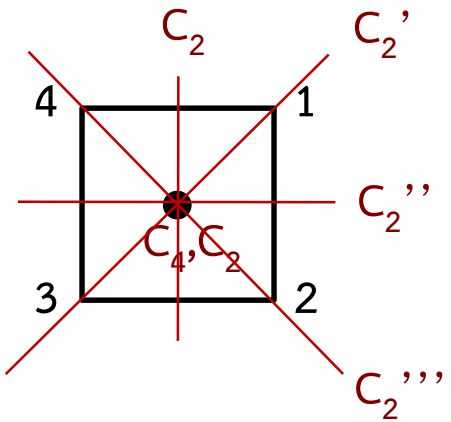
- สามเหลี่ยมด้านเท่ามีแกนหมุนที่แท้จริงทั้งหมด 4 แกน คือ C_3 1 แกน และ C_2 3 แกน
- แบ่งเป็น 2 กลุ่ม เรียกว่า คลาส (class)
  - Class 1: C_3 ที่ตั้งฉากกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 2 ชนิด คือ C_3^1 และ C_3^2
  - Class 2: C_2 ที่อยู่แนวเดียวกับระนาบของภาพ ทำให้เกิดการกระทำสมมาตร 1×3 ชนิด คือ $3C_2^1$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


4 1 3 2 C4
C4 1
3 4 2 1 C4
C4 2
2 3 1 4 C4
C4 3
1 2 4 3 C4
C4 4
4 1 3 2 C4


4 1 3 2 C2
C2 1
2 3 1 4 C2
C2 2
4 1 3 2 C2


4 1 3 2
C2 1
1 4 2 3
C2 2
4 1 3 2
C2
4 1 3 2 C2''
C2 1
3 2 4 1
C2 2
4 1 3 2

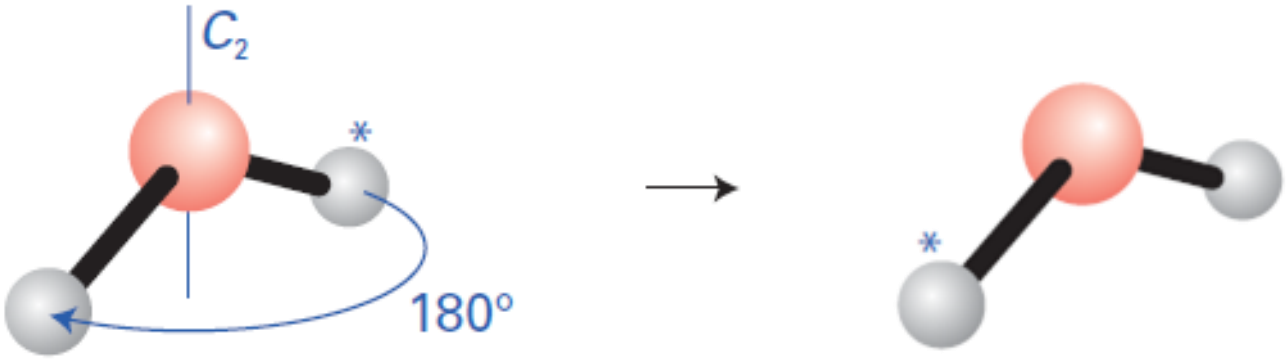




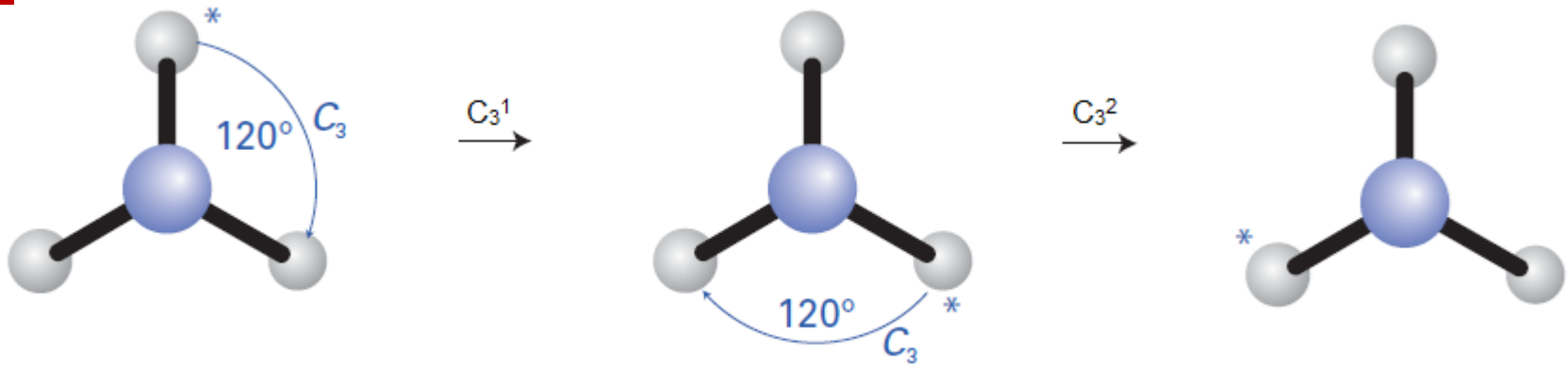
- แกนหมุนที่อยู่ ณ ตำแหน่งเดียวกัน $\Rightarrow$ โคอินซิเดนซ์ (Coincident)
- แกนหมุนสมมาตรหลัก คือ แกนหมุน C_n ที่ n มีค่าสูงสุด
- $C_n^n = E \Rightarrow$ เอกลักษณ์ (Identity)
- C_4^2 ให้ผลลัพธ์เหมือนกับ C_2^1 ดังนั้นจะนับเพียงหนึ่งครั้งเท่านั้นคือ C_2^1
- การกระทำสมมาตรทั้งหมดเท่ากับ 7 ครั้ง

  (2 ครั้งจากแกน C_4 1 แกน และ 5 ครั้งจากแกน C_2 5 แกน)

H_2O



NH_3



ตัวอย่าง 1 จงวาดรูปแสดงตำแหน่งแกนหมุนทั้งหมดในโมเลกุลต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนแสดงการกระทำสมมาตรที่เกิดจากแกนหมุนนั้น

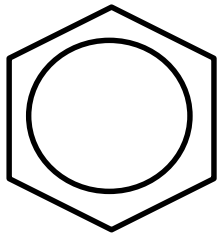
- BF_3

- XeF_4

- CH_4

- CH_3Cl

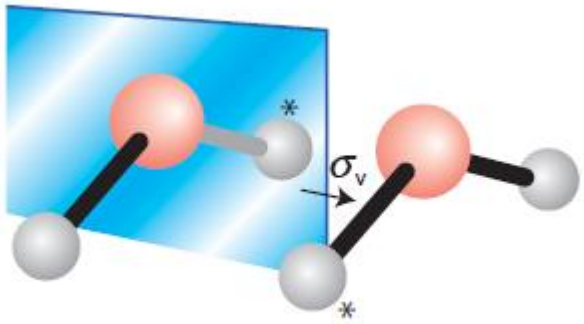
C_6H_6

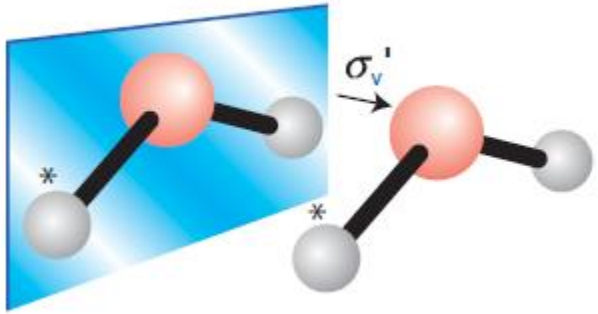


- มีแกนหมุนสมมาตรกี่แกน? ตำแหน่งใดบ้าง?
- แกนหมุนสมมาตรหลักคือแกนใด?
- แกนหมุนใดบ้างที่อยู่ coincident กัน?
- มีการกระทำสมมาตรที่เกิดจากการหมุนกี่ครั้ง? ได้แก่?

ระนาบสมมาตร (Plane of symmetry): σ

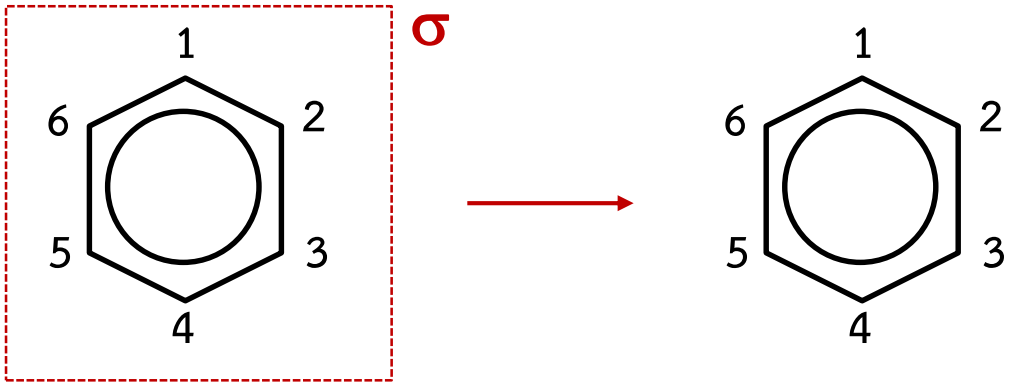
“ระนาบสมมติในวัตถุหรือโมเลกุลใดๆ ที่เมื่อกระทำการสะท้อน (reflection) ส่วนของวัตถุหรือโมเลกุลผ่านระนาบสมมตินี้แล้ว ทำให้ได้รูปร่างหรือภาพในกระจก (mirror image) ที่สามารถยกมาทับกับรูปร่างหรือภาพตั้งต้นได้สนิท”

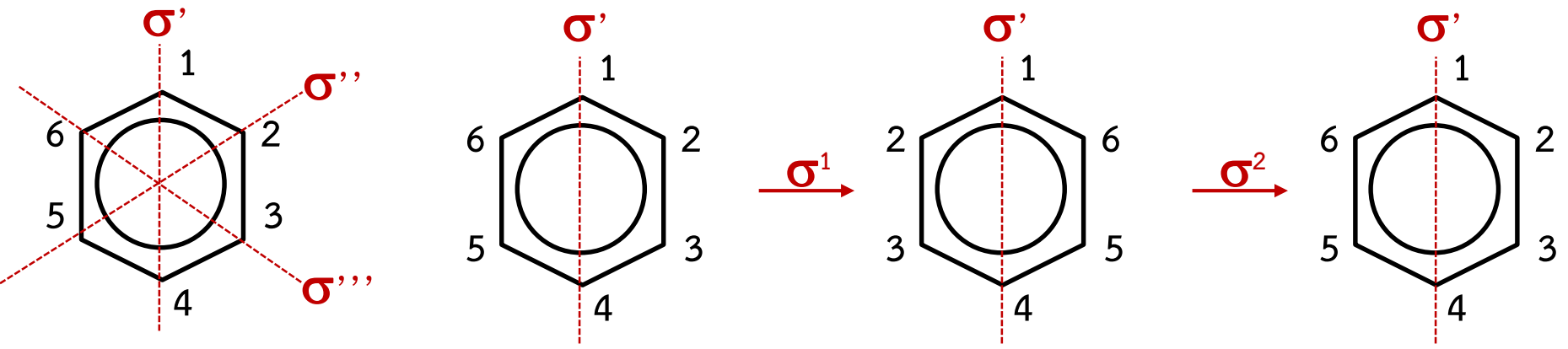


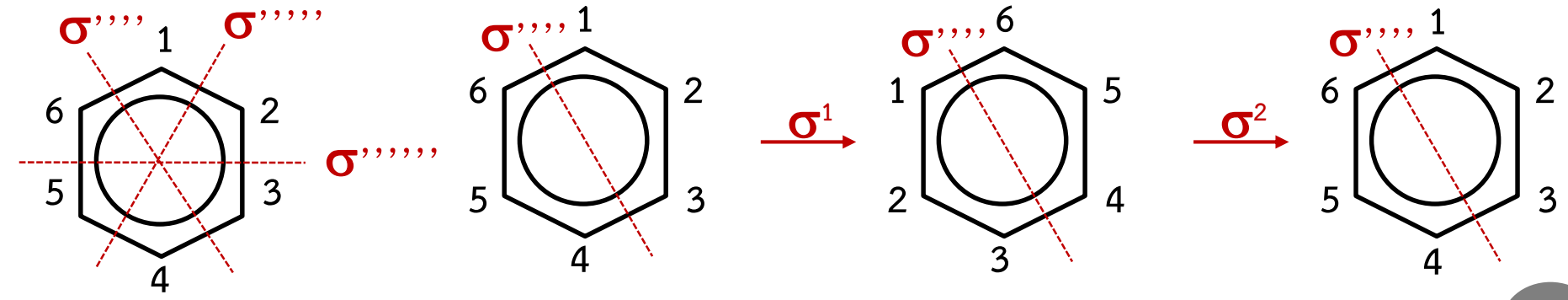


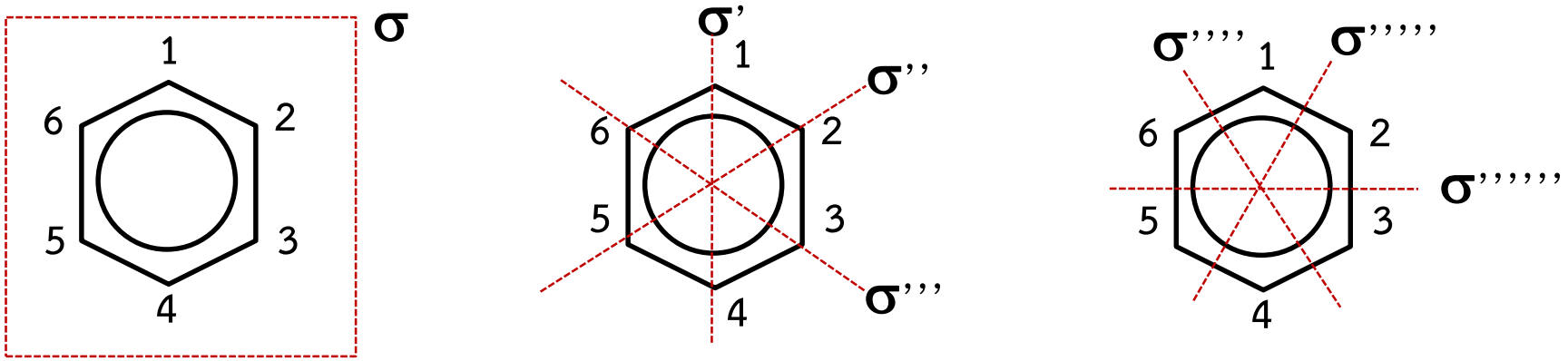
Symmetry element = ระนาบสมมาตร

Symmetry operation = การสะท้อนในระนาบ


σ
1
2
3
4
5
6


σ’
σ’’
σ’’’
σ1
σ2
1
2
3
4
5
6


σ’’’’
σ’’’’’
σ’’’’’’
σ1
σ2
1
2
3
4
5
6



- โมเลกุลเบนซีนมีระนาบสมมาตร 7 ระนาบ
- $\sigma^2 = E \Rightarrow$ *ไม่นับเป็นการกระทำสมมาตรของระนาบ*
- แบ่งชนิดของระนาบสมมาตรเป็น 2 ชนิด

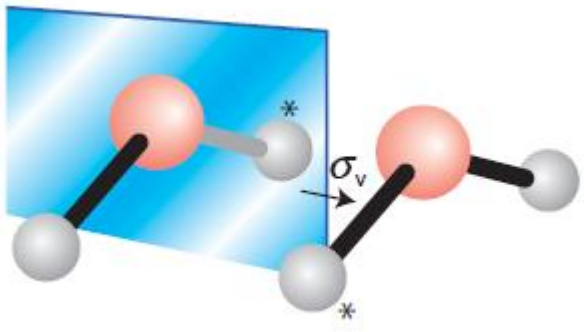
  - ระนาบที่มีทิศทางเดียวกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวตั้ง (vertical plane): σ_v

ในกรณีที่ระนาบสมมาตร σ_v แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากแกน C_2 สองแกนใดๆ ที่มาตัดกัน หรือ แบ่งครึ่งมุมที่เกิดจากระนาบ σ_v สองระนาบใดๆที่มาตัดกัน $\Rightarrow$ ระนาบไดฮีดรอล (dihedral plane): σ_d

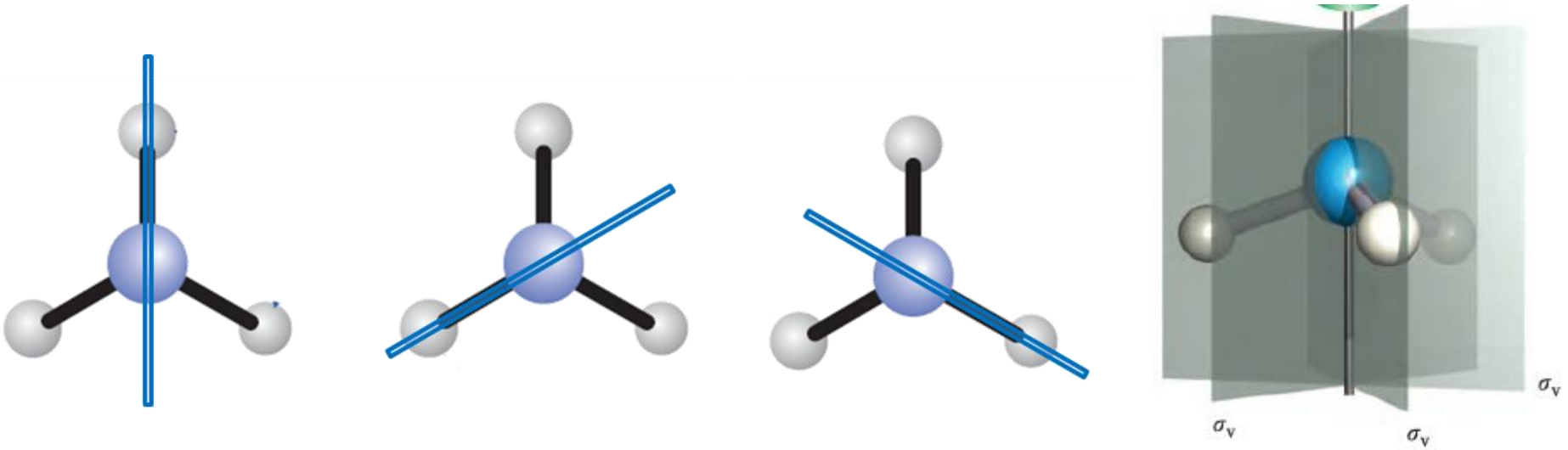
  - ระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน C_n หลัก $\Rightarrow$ ระนาบแนวนอน (horizontal plane): σ_h

- โมเลกุลเบนซีนประกอบด้วยระนาบสมมาตร 7 ระนาบ ได้แก่ $1\sigma_h$, $3\sigma_v$ และ $3\sigma_d$

H_2O



NH_3



ตัวอย่าง 2 จงวาดรูปแสดงตำแหน่งระนาบสมมาตรทั้งหมดในโมเลกุลต่อไปนี้ พร้อมทั้งเขียนแสดงการกระทำสมมาตรที่เกิดจากระนาบสมมาตรนั้น

- BF_3

- XeF_4

- CH_4

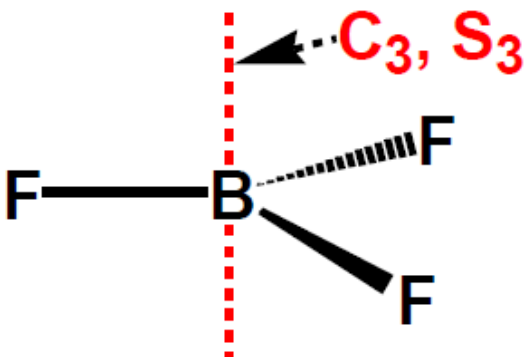
- CH_3Cl

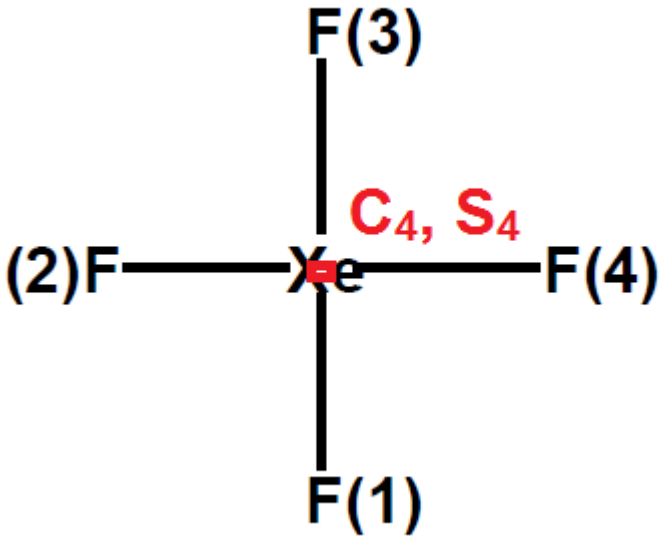
แกนหมุนสะท้อน (Improper rotation axis): S_n

"การหมุนรอบแกนหมุนเป็นมุมเท่ากับ 360/n องศา แล้วตามด้วยการสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุนที่ใช้ในขั้นตอนแรก แล้วทำให้ได้ภาพหรือรูปร่างที่สามารถยกมาทับกับภาพหรือรูปร่างตั้งต้นได้สนิท"

หมุนรอบแกน C_n + สะท้อนผ่านระนาบ σ_h

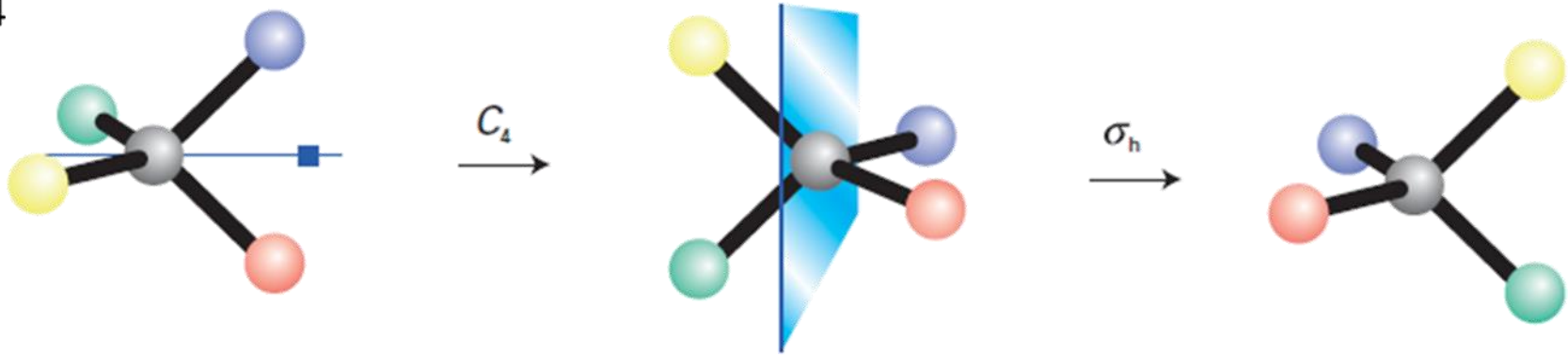
ทั้งแกนหมุนและระนาบที่เป็นองค์ประกอบของแกนหมุน-สะท้อน ไม่จำเป็น ต้องเป็น symmetry element ที่แท้จริงในโมเลกุลที่พิจารณา

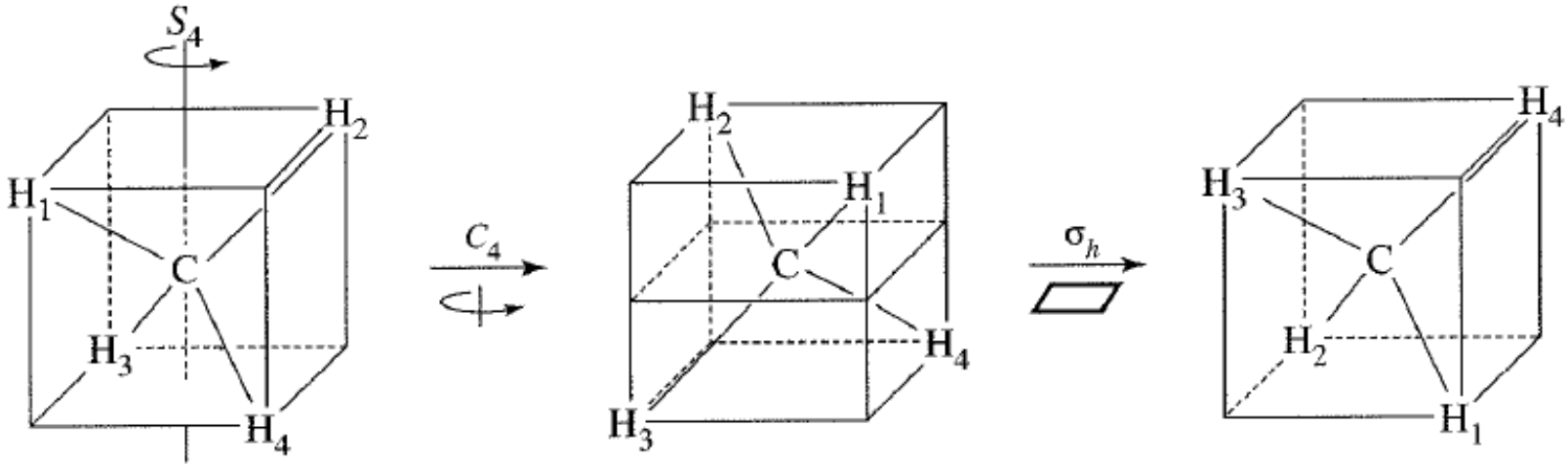




S_4 $\Rightarrow$ (1) หมุน 90 องศา ตามด้วย (2) สะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน

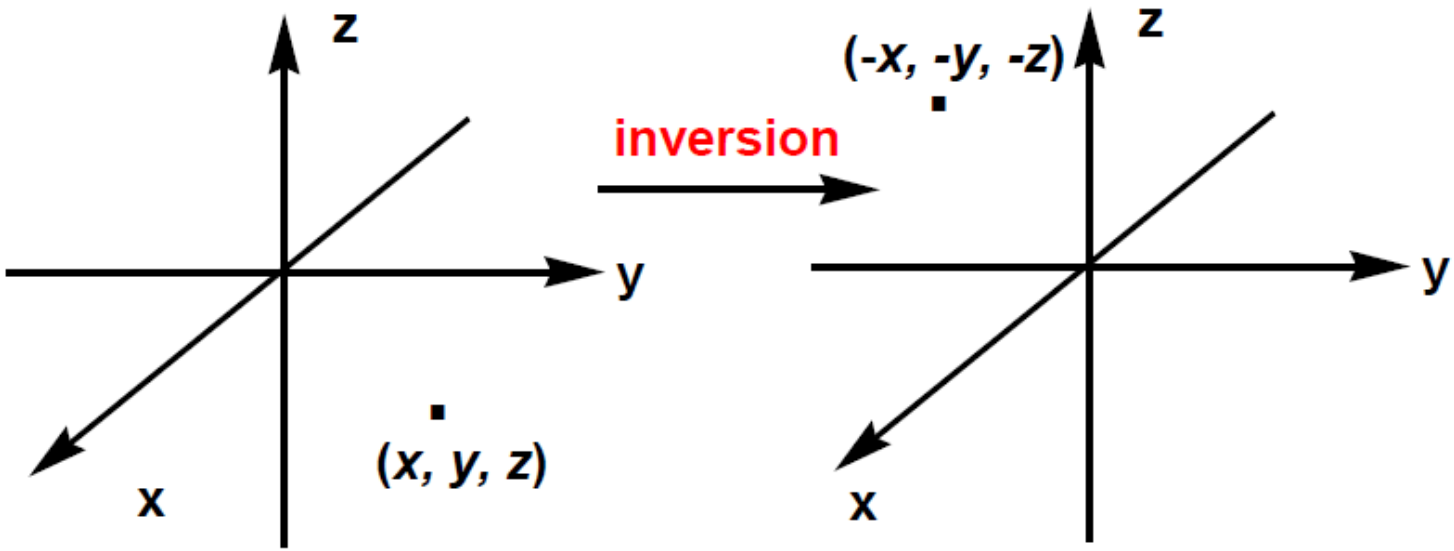
S_4



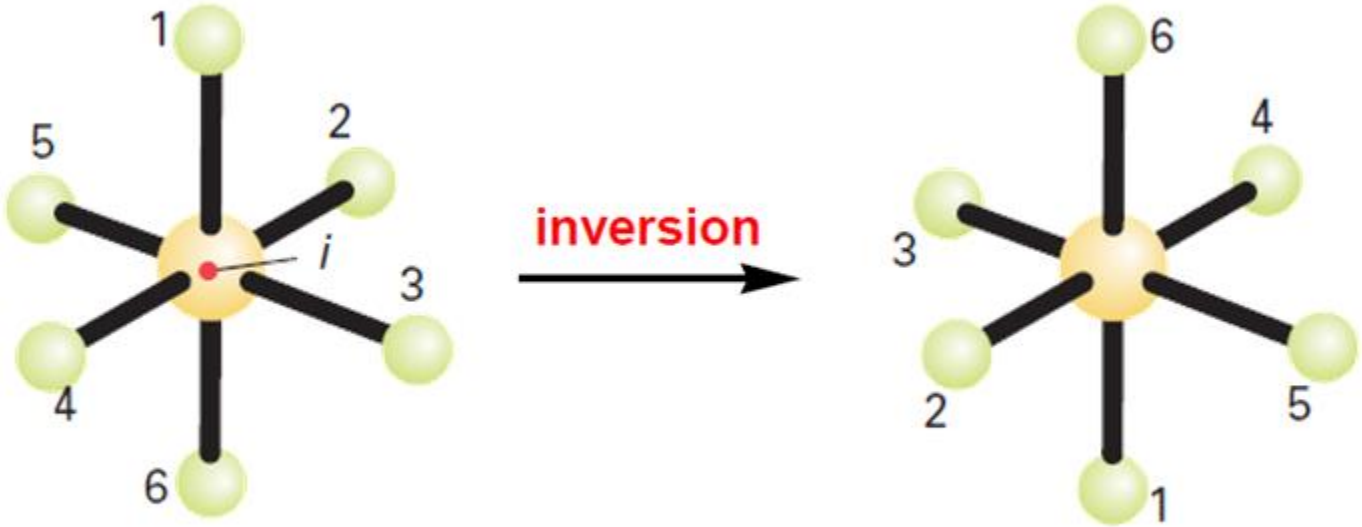


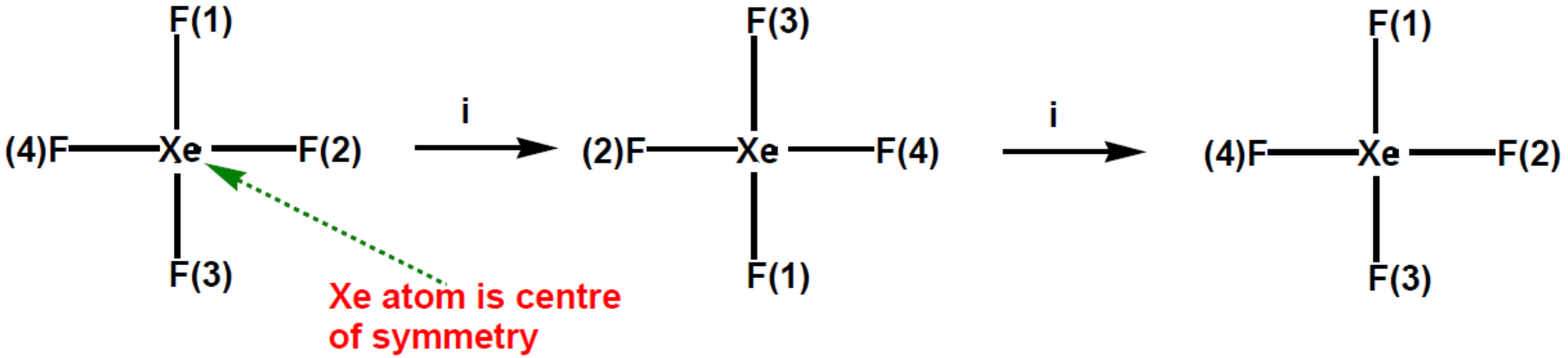
จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center): i

“จุดสมมติที่แต่ละส่วนในโมเลกุล ณ ตำแหน่ง (x,y,z) ใดๆ สามารถฉาย (project) ผ่านจุดนี้ไปยังอีกบริเวณหนึ่งของโมเลกุลที่ตำแหน่ง (-x,-y,-z) ได้ และเมื่อกระทำสมมาตรผ่านจุดนี้แล้ว โมเลกุลยังคงรูปร่างเดิมไม่เปลี่ยนแปลง”



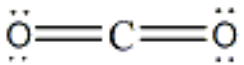
“Centrosymmetric molecule”

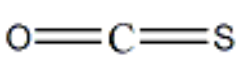

1
2
3
4
5
6
i
inversion
6
4
3
5
2
1

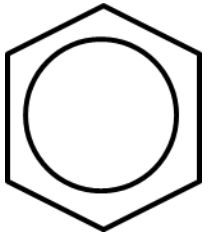

F(1)
(4)F
Xe
F(2)
F(3)
i
F(3)
(2)F
Xe
F(4)
F(1)
i
F(1)
(4)F
Xe
F(2)
F(3)
Xe atom is centre
of symmetry

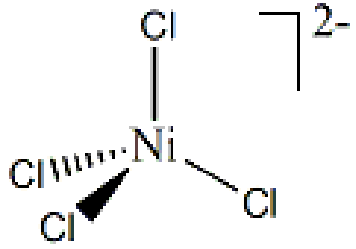
$i^2 = E$

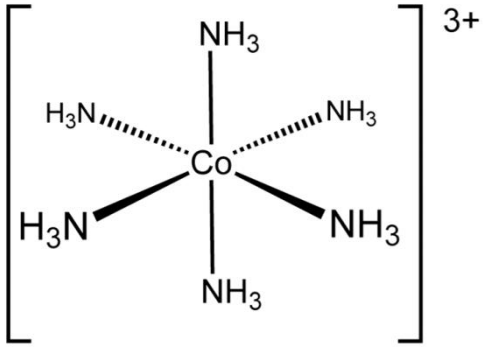
ตัวอย่าง 3 โมเลกุลต่อไปนี้มีจุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center) ในโมเลกุลหรือไม่ หากมีจงแสดงตำแหน่ง i

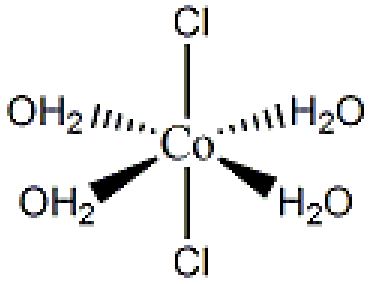


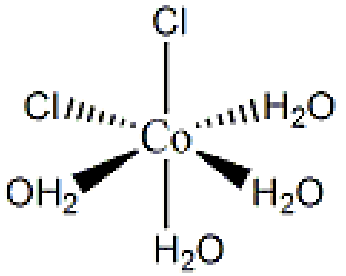








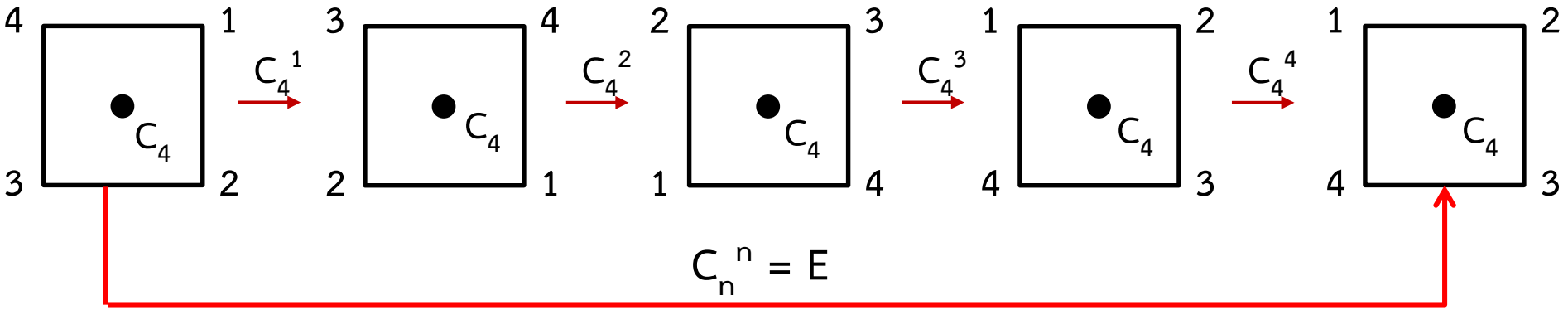


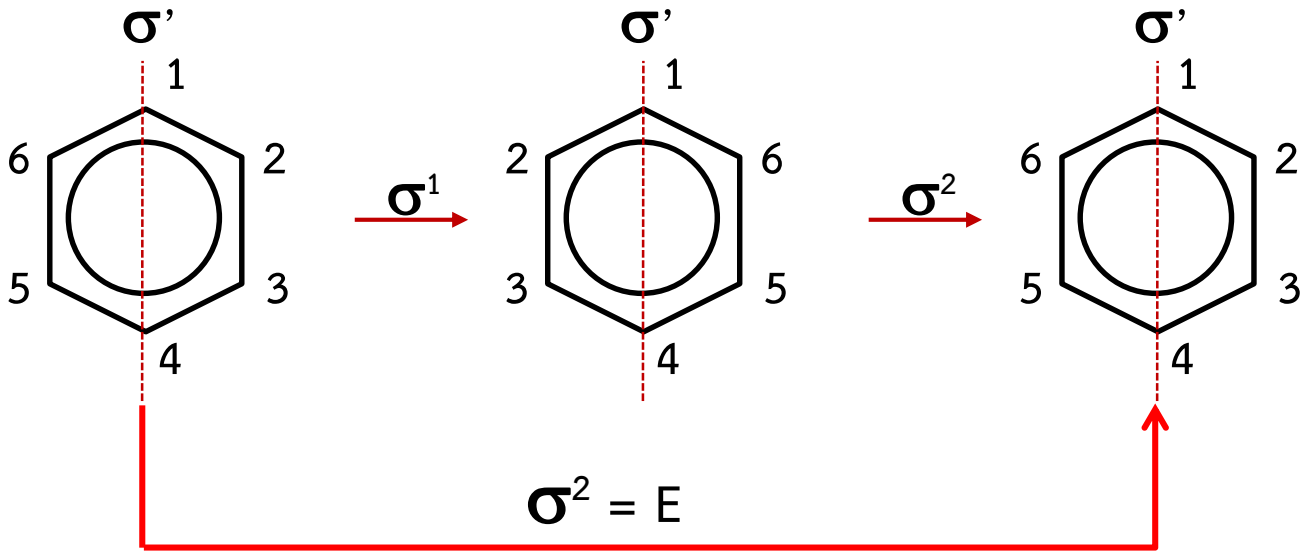


เอกลักษณ์ (Identity): E

"การไม่กระทำการใดๆ กับวัตถุเลย"

เป็นสมมาตรที่พบในวัตถุ รูปทรง และโมเลกุลทุกชนิด





Symmetry elements & Symmetry operations

โมเลกุล

↓

รูปร่างโมเลกุล (VSEPR)

↓

บอก Symmetry elements และ Symmetry operations ทั้งหมดได้

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

<u>ตัวอย่าง 4</u> จงวาดรูปแสดง symmetry element ทั้งหมดที่ปรากฏในโมเลกุลต่อไปนี้

1. H_2O

2. XeF_4

3. CH_4

4. CH_2Cl_2

5. PCl_5

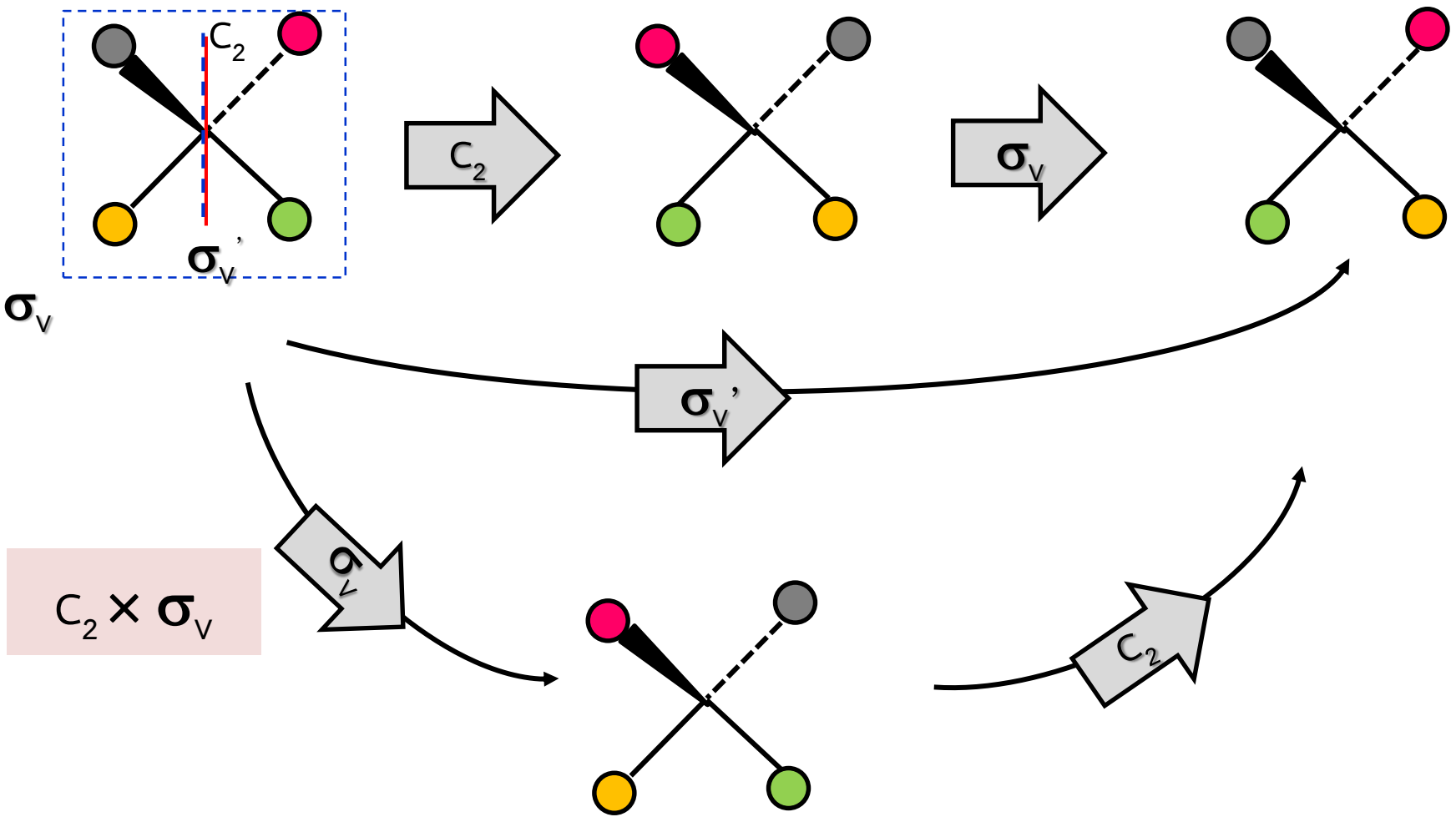
การกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่อง

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

$A \times B$ หรือ $AB \Rightarrow B(1^{st})$ and then $A(2^{nd})$

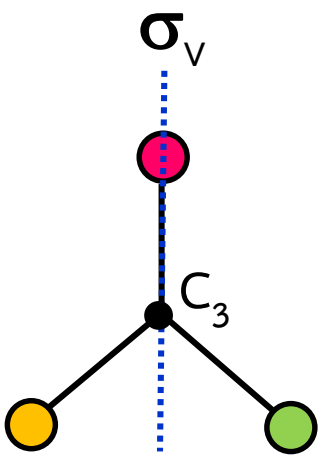
$A \times B \times C$ หรือ $ABC \Rightarrow C(1^{st}), B(2^{nd})$ and then $A(3^{rd})$

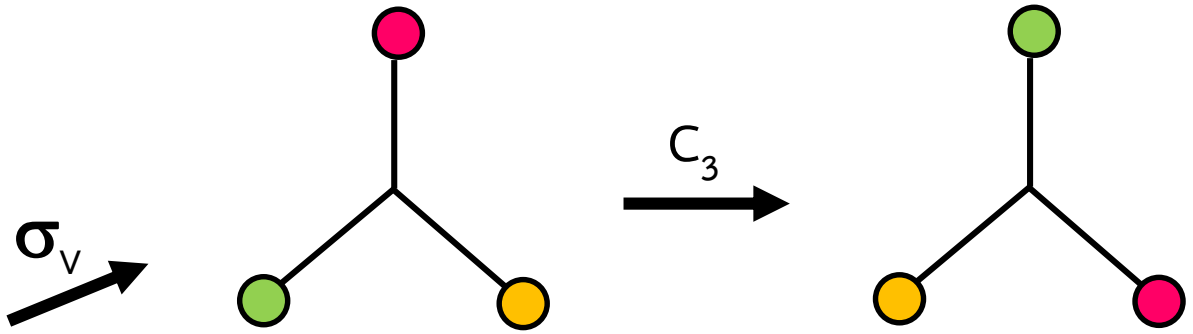
$\sigma_V \times C_2$



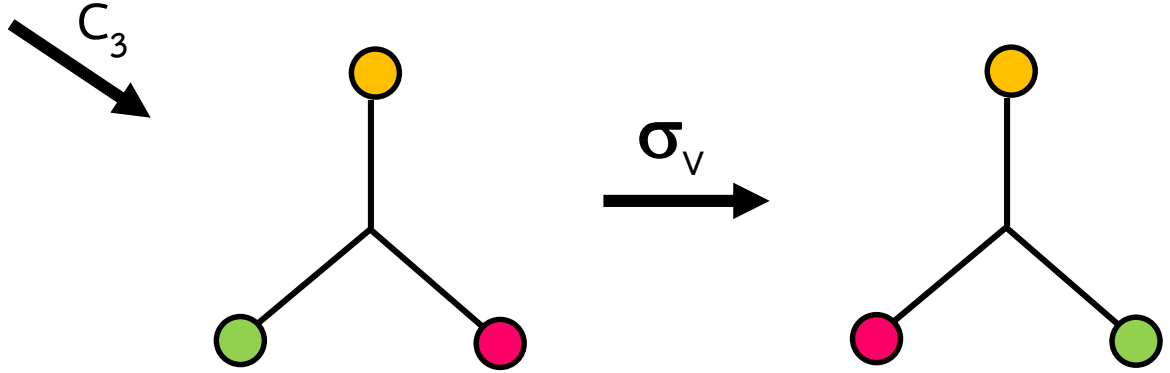
$C_2 \times \sigma_V$

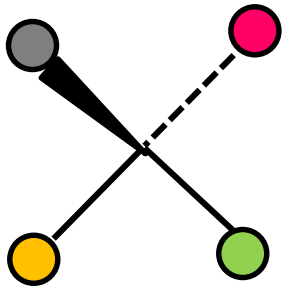
$C_3 \times \sigma_V$





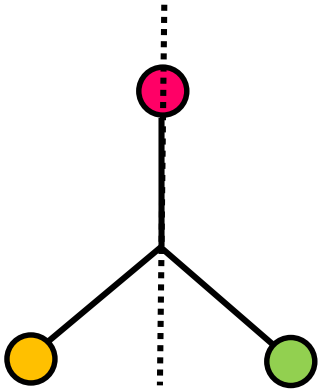
$\sigma_V \times C_3$





$\sigma_v \times C_2 = C_2 \times \sigma_v = \sigma_v' \Rightarrow$ มีสมบัติการสลับที่

(commutative property)

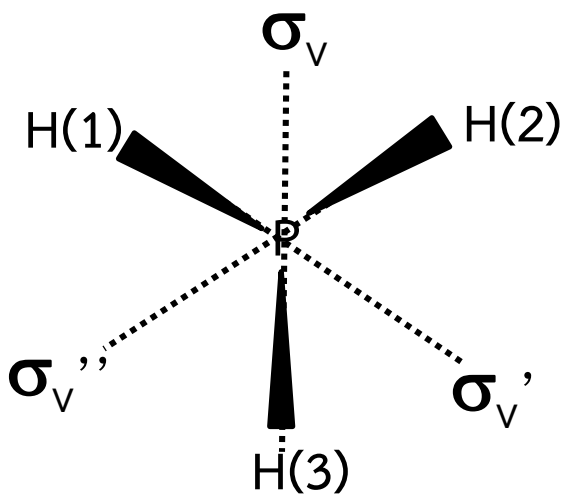


$\sigma_v \times C_3 \neq C_3 \times \sigma_v \Rightarrow$ ไม่มีสมบัติการสลับที่

(non-commutative property)

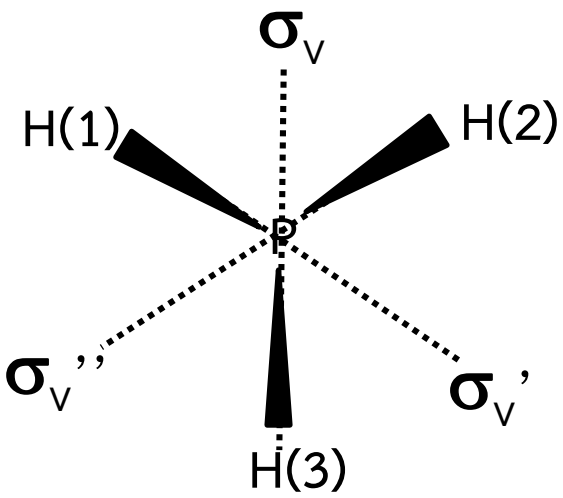
<u>ตัวอย่าง 5</u> จงแสดงการกระทำสมมาตรแบบต่อเนื่องของโมเลกุลฟอสฟีน (PH_3)

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



ตัวอย่าง 6 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

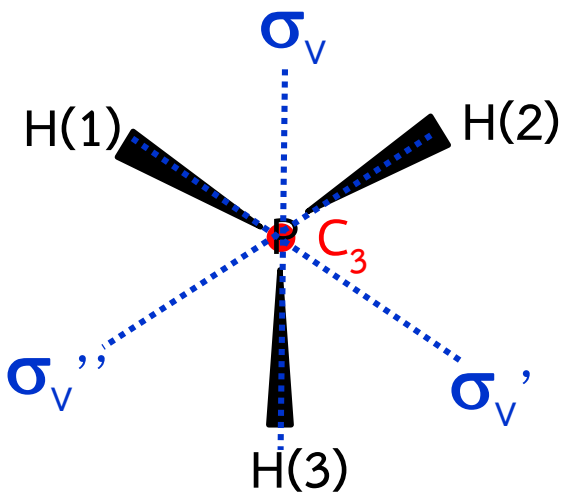
$$AA^{-1} = A^{-1}A = E$$

โดยที่ A และ A^{-1} จะมีสมบัติการสลับที่เสมอ

A และ B เป็น inverse operation กัน

- $AB = E$
- $AB = BA$

<u>ตัวอย่าง</u> 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*

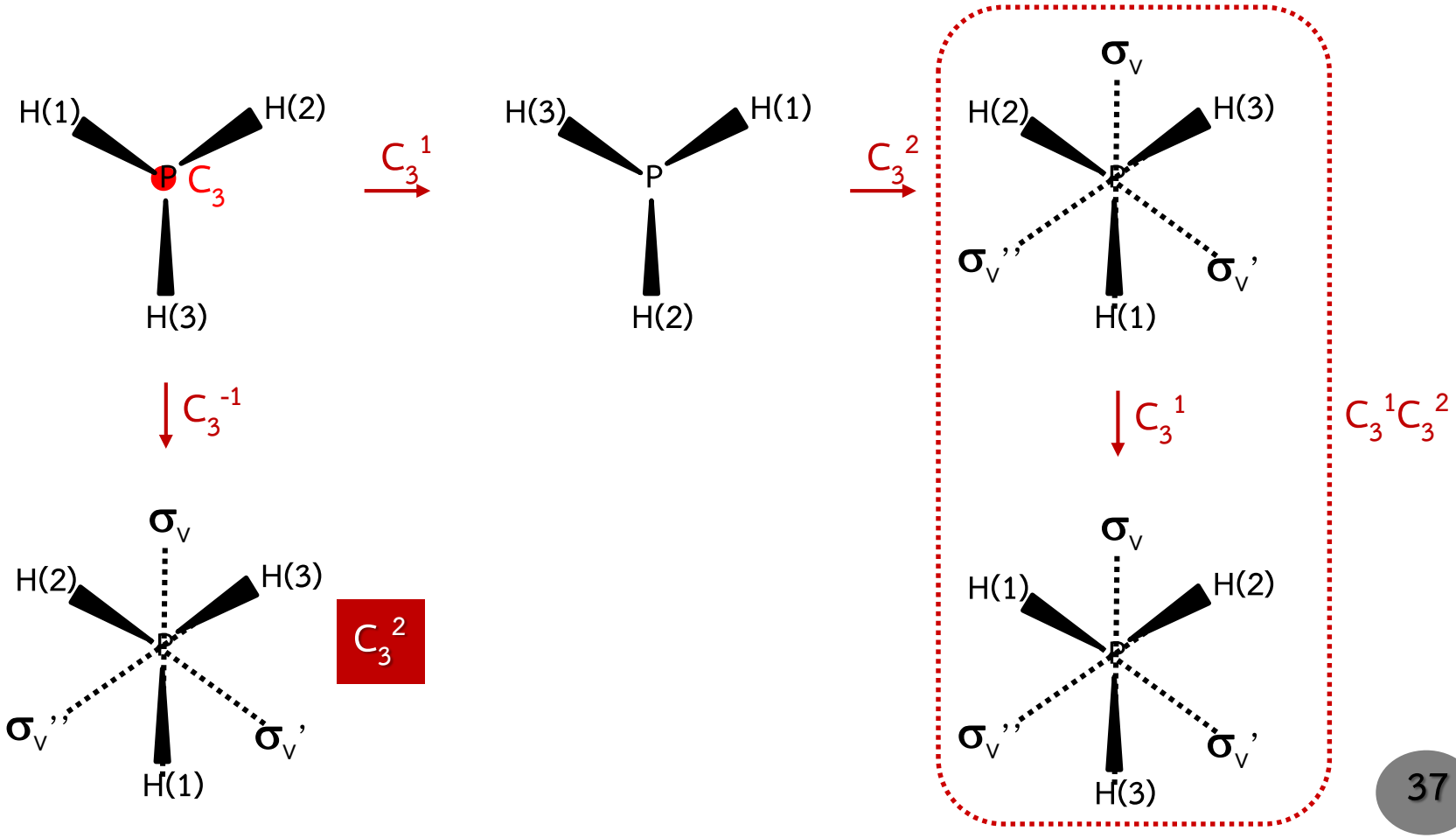
จากนิยามการกระทำสมมาตรแบบผกผัน

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

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 $C_n^{-1} = C_n^{n-1}$



ข้อสังเกตเกี่ยวกับการกระทำสมมาตรแบบผกผัน

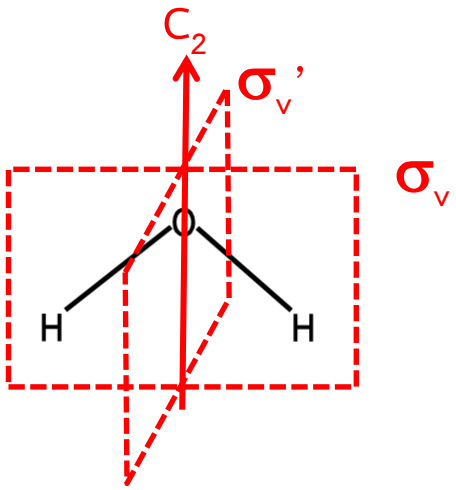
- เนื่องจาก $i^2 = E$
  ดังนั้น $i = i^{-1}$

- 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"



2nd operation \ 1st operation	E	C_2	σ_v	σ_v'
E	EE	EC_2	$E\sigma_v$	$E\sigma_v'$
C_2	C_2E	C_2C_2	$C_2\sigma_v$	$C_2\sigma_v'$
σ_v	σ_vE	σ_vC_2	$\sigma_v\sigma_v$	$\sigma_v\sigma_v'$
σ_v'	$\sigma_v'E$	$\sigma_v'C_2$	$\sigma_v'\sigma_v$	$\sigma_v'\sigma_v'$

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

ตัวอย่าง 7 จงสร้างตารางการคูณสมมาตรสำหรับโมเลกุล NH_3

พอยท์กรุ๊ป (Point group)

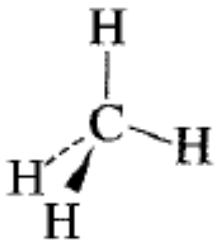
การรวบรวมการกระทำสมมาตรทั้งหมดของโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกันเป็นเซท โดยที่เซทของการกระทำสมมาตรนี้จะมีสมบัติเป็นไปตามทฤษฎีกลุ่มทางคณิตศาสตร์ คือ

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

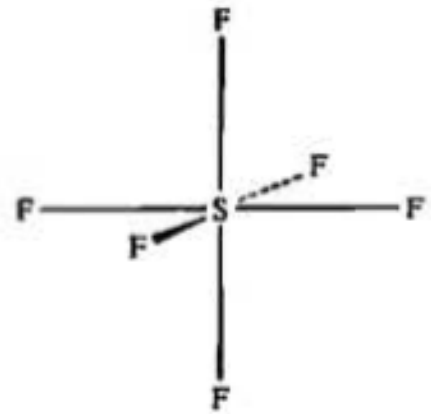
กลุ่มที่มีสามาตรสูง (T_d, O_h, I_h)

กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n ที่ n>2 ตั้งแต่ 2 แกนขึ้นไป รวมทั้งกลุ่มสมมาตรของโมเลกุลที่มีรูปร่างเข้าสู่ลูกบาศก์และทรงกลม

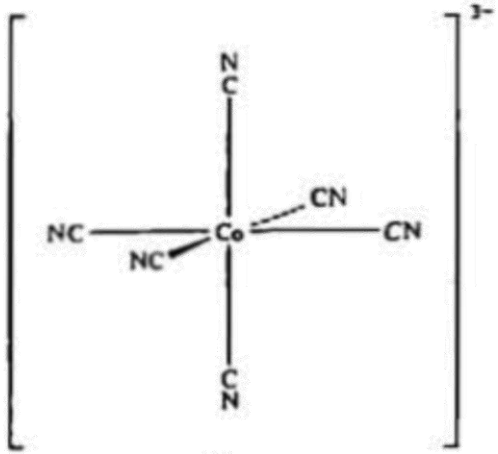
- T_d (พบในโมเลกุล tetrahedral)
- O_h (พบในโมเลกุล octahedral)
- I_h (พบในโมเลกุล Icosahedral) เช่น $B_{12}H_{12}^{2-}$



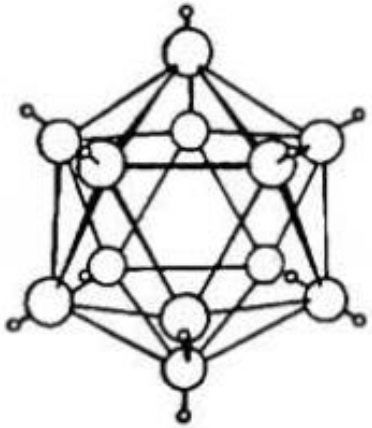
T_d



O_h



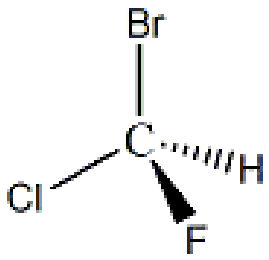
O_h

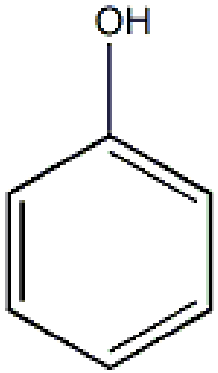


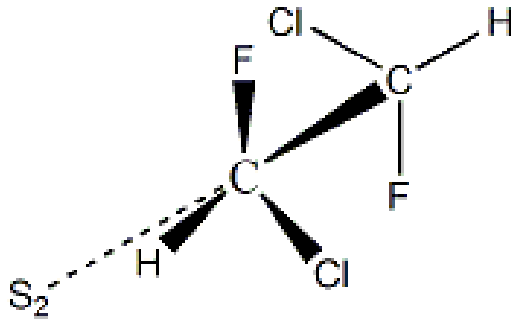
I_h

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)







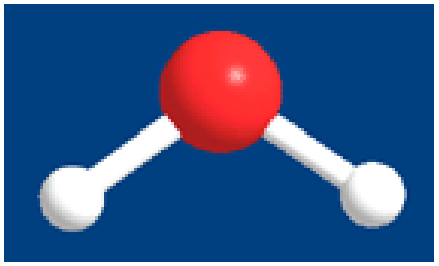
C_1 | C_s | C_i

กลุ่มที่มีสามาตรปานกลาง

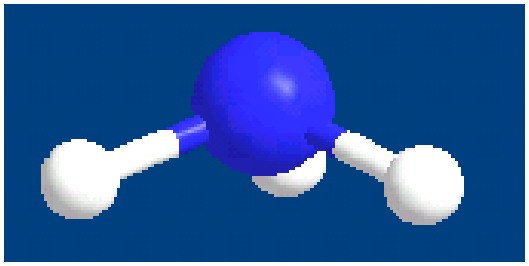
- **C** (กลุ่มที่มีแกนหมุนสมมาตร C_n)
  - มีแกนหมุน 1 ชนิด $\Rightarrow C_n$
  - มีแกนหมุน C_n และมี $\sigma_h \Rightarrow C_{nh}$
  - มีแกนหมุน C_n และมี $\sigma_v \Rightarrow C_{nv}$
  - โมเลกุลเส้นตรง และไม่มี i $\Rightarrow C_{\infty v}$
- **D** (กลุ่ม dihedral $\Rightarrow$ มีแกน C_2 จำนวน n แกน และตั้งฉากกับแกนหลัก C_n)
  - ไม่มี $\sigma \Rightarrow D_n$
  - 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

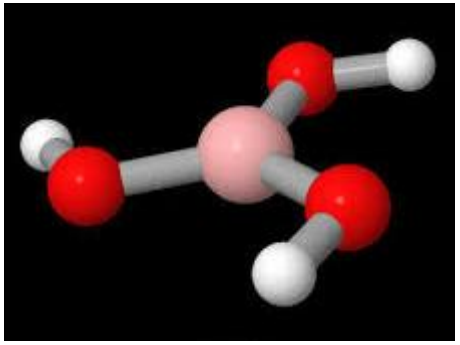


H_2O; C_{2v}



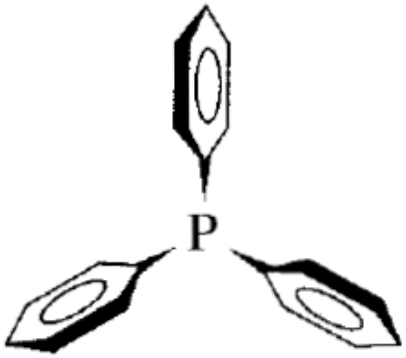
NH_3; C_{3v}

" $C_n + n\sigma_v$ "



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

" $C_n + \sigma_h$ "

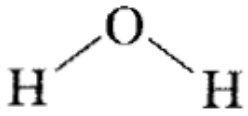


$P(C_6H_5)_3$; C_3

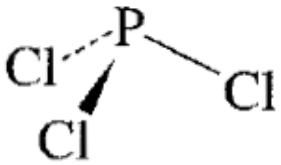
" C_n "

- **C_{nv}:** $C_n + n\sigma_v$ (แนวเดียวกับ C_n)

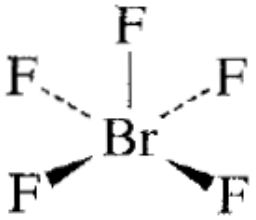
C_{2v} H_2O



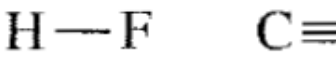
C_{3v} PCl_3

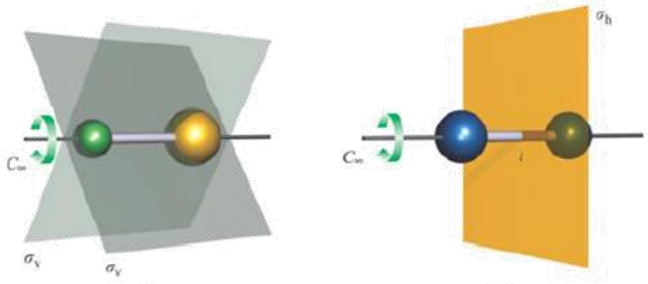


C_{4v} BrF_5 (square pyramid)



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



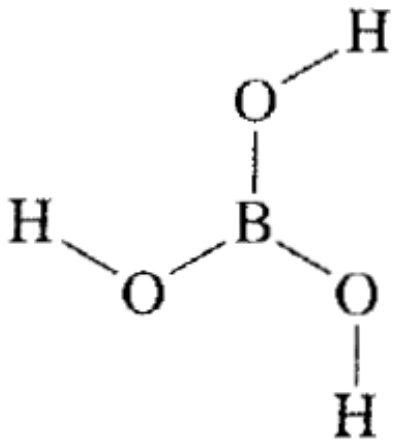


- **C_{nh}:** $C_n + \sigma_h$ (ตั้งฉากกับ C_n)

C_{2h} difluorodiazene

(ตั้งฉากกับ C_n)

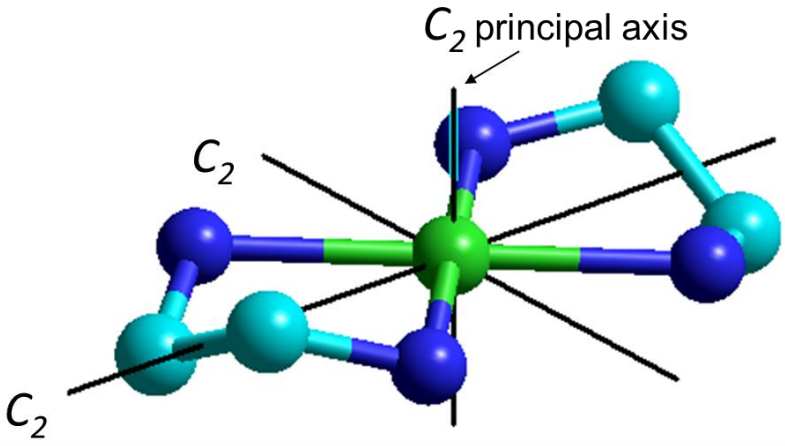
C_{3h} $B(OH)_3$, planar



กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

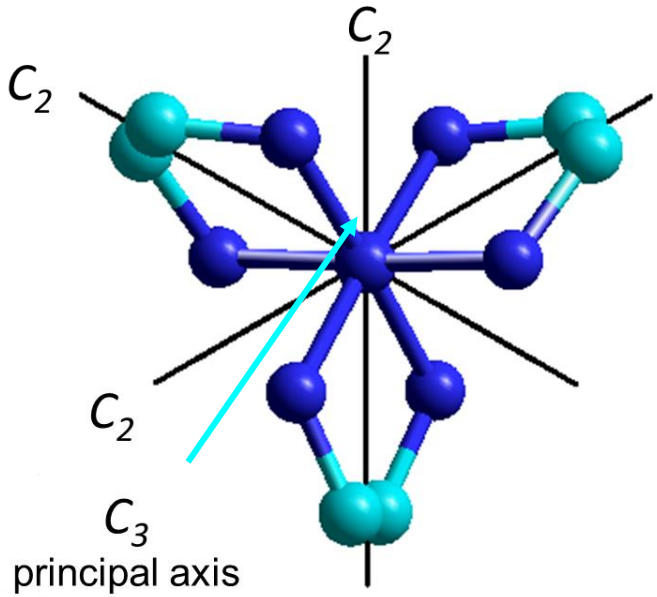
D_n, D_{nd}, D_{nh} Point group (“ $C_n + nC_2 \perp C_n$ ”)

- **D_n:** $C_n + nC_2 \perp C_n$



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

D_2

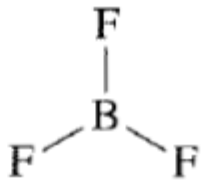


$[Co(en)_3]^{2+}$

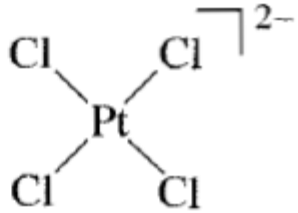
D_3

- **D_{nh}:** $C_n + nC_2 \perp C_n + \sigma_h$ (ตั้งฉากกับ C_n)

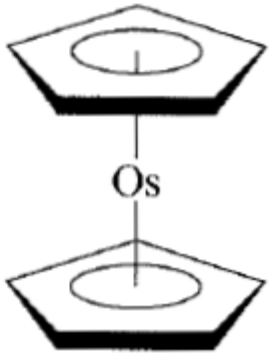
D_{3h} BF_3



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



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

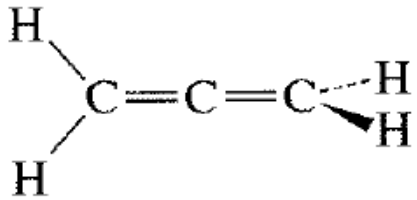


D_{6h} benzene

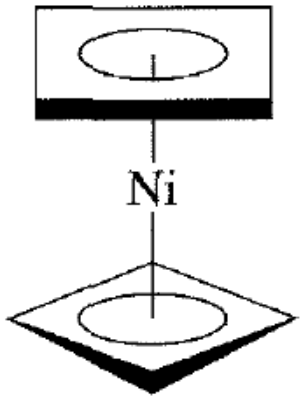
กรณี n เป็นเลขคู่ โมเลกุลจะมี i เสมอ

- D_{nd}: $C_n + nC_2 \perp C_n + n\sigma_d$ และมี S_{2n}

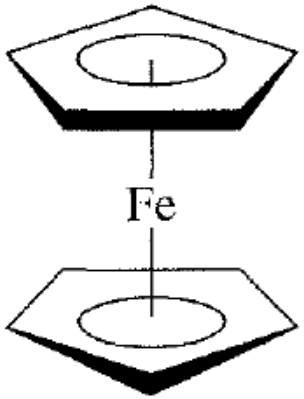
D_{2d} $H_2C{=}C{=}CH_2$, allene



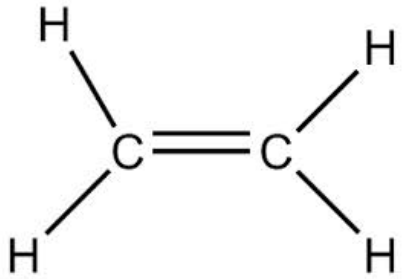
D_{4d} Ni(cyclobutadiene)$_2$ (staggered)



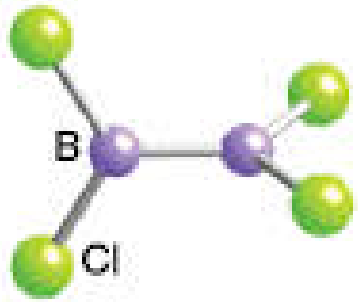
D_{5d} $Fe(C_5H_5)_2$ (staggered)



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



C_2H_4; D_{2h}

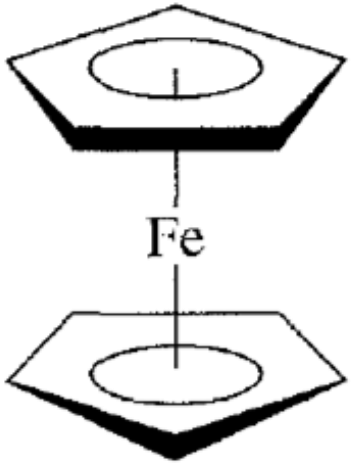


B_2Cl_4; D_{2d}

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

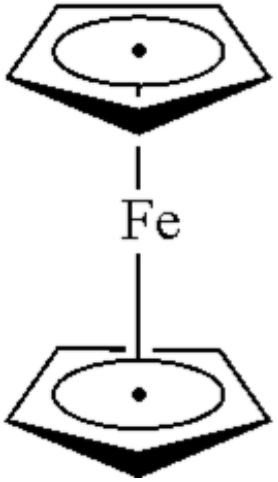
D_{nd} point group $\Rightarrow$ ประกอบด้วย C_n, nC_2 ที่ทุกแกนตั้งฉากกับ C_n, $n\sigma_d$ และ S_{2n}

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



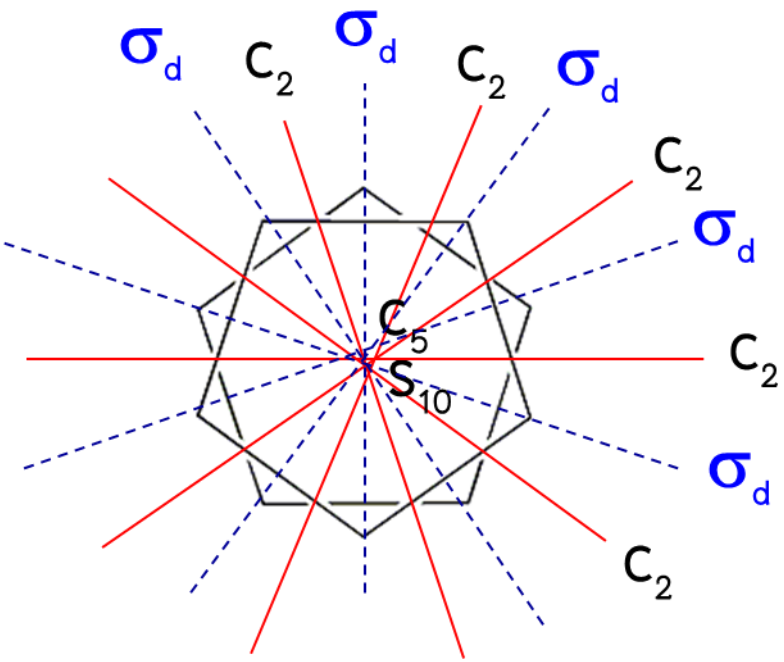
"Staggered"

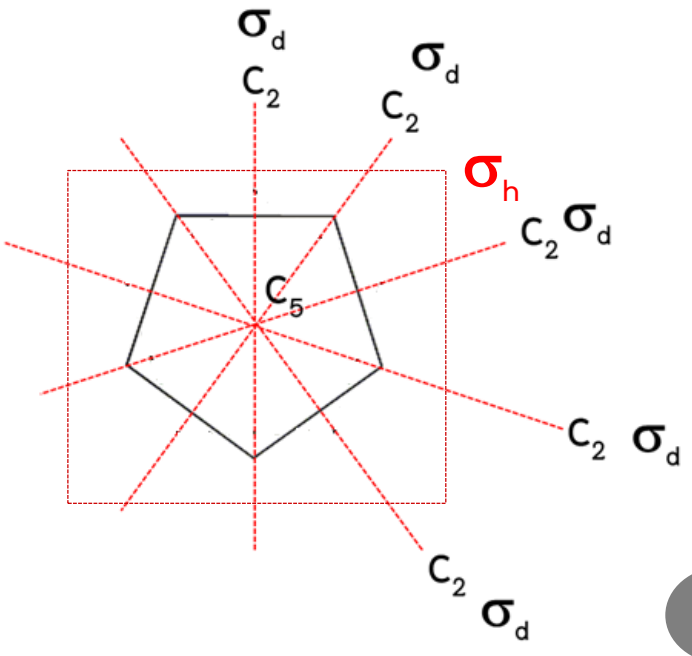
D_{5d}



"Eclipsed"

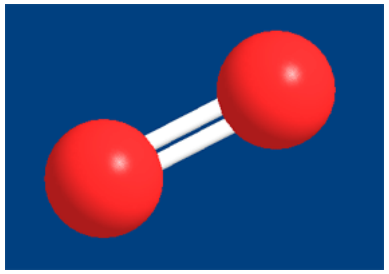
D_{5h}



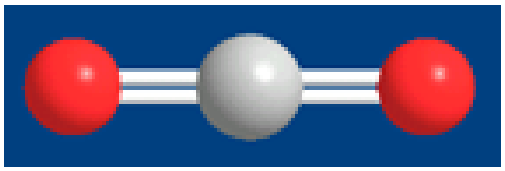


$C_{\infty v}$ & $D_{\infty h}$ Point group

"linear molecule"

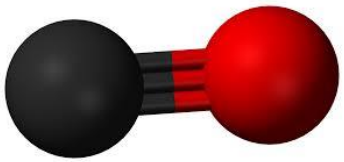


O_2; $D_{\infty h}$

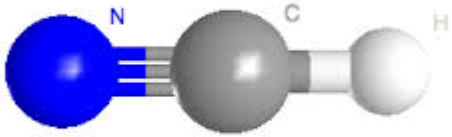


CO_2; $D_{\infty h}$

" มี i "



CO; $C_{\infty v}$



HCN; $C_{\infty v}$

" ไม่มี i "

การหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุล

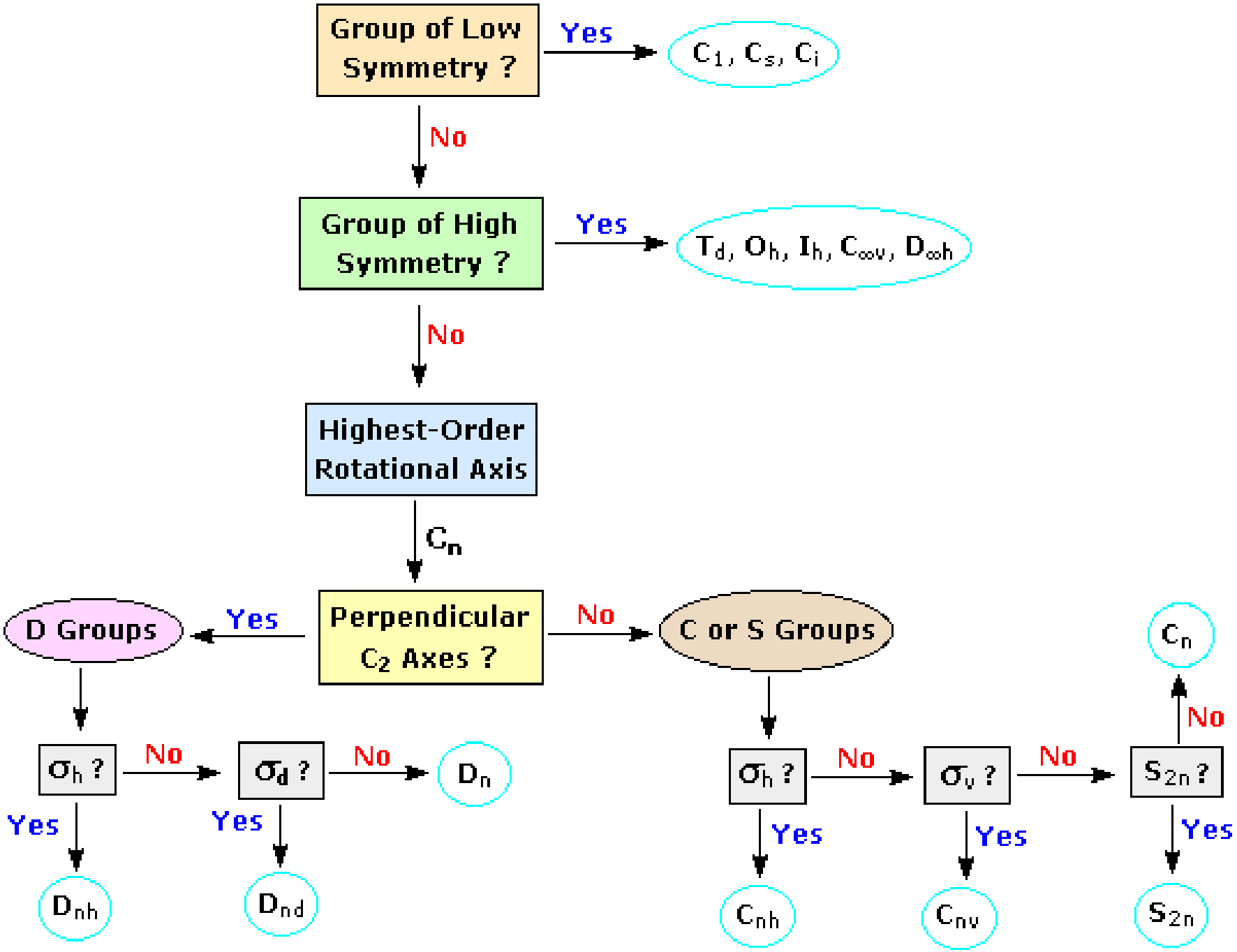
1. กรุ๊ปพิเศษ
   - Linear: $C_{\infty v}$, $D_{\infty h}$
   - Tetrahedral (T_d), Octahedral (O_h), Icosahedral (I_h)

2. ไม่มีทั้งแกน C_n และ S_n
   - E (C_1), σ (C_s), I (C_i)

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})

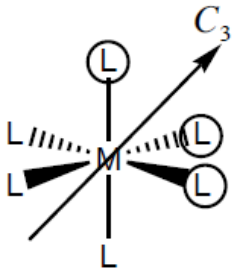
5. มี C_n และมี $nC_2 \perp C_n$
   - ไม่มีกลุ่ม σ (D_n)
   - σ_h (D_{nh})
   - $n\sigma_d$ (D_{nd})

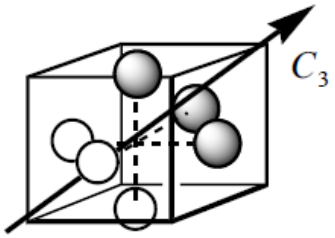

Group of Low Symmetry ?
Yes
C1, Cs, Ci
No
Group of High Symmetry ?
Yes
Td, Oh, Ih, C∞v, D∞h
No
Highest-Order Rotational Axis
Cn
Perpendicular C2 Axes ?
Yes
D Groups
No
C or S Groups
σh ?
No
σd ?
No
Dn
Yes
Dnh
Yes
Dnd
σh ?
No
σv ?
No
S2n ?
No
Cn
Yes
Cnh
Yes
Cnv
Yes
S2n

O_h point group

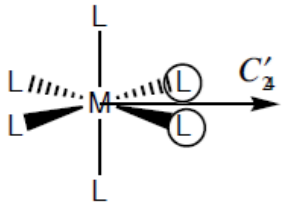
Symmetry elements

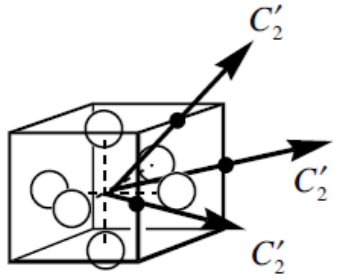
- E
- $4C_3$
- $3C_2$
- $3C_4$
- $6C_2'$
- $3S_4$
- $4S_6$
- i
- $3\sigma_h$
- $3\sigma_d$



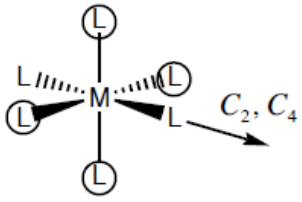


C_3 axes

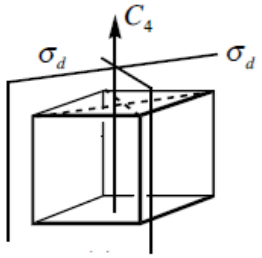




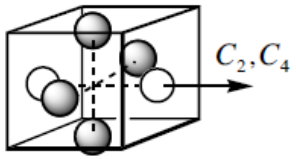
C'2 axes

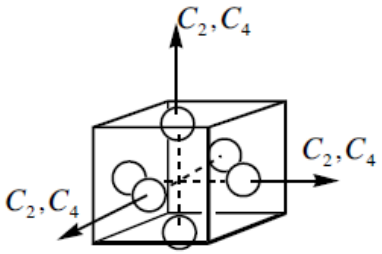


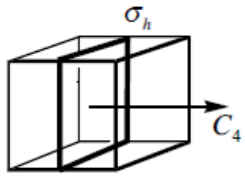
C_2 and C_4 axes

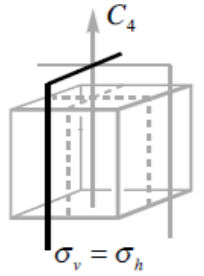


σ_d and σ_h planes

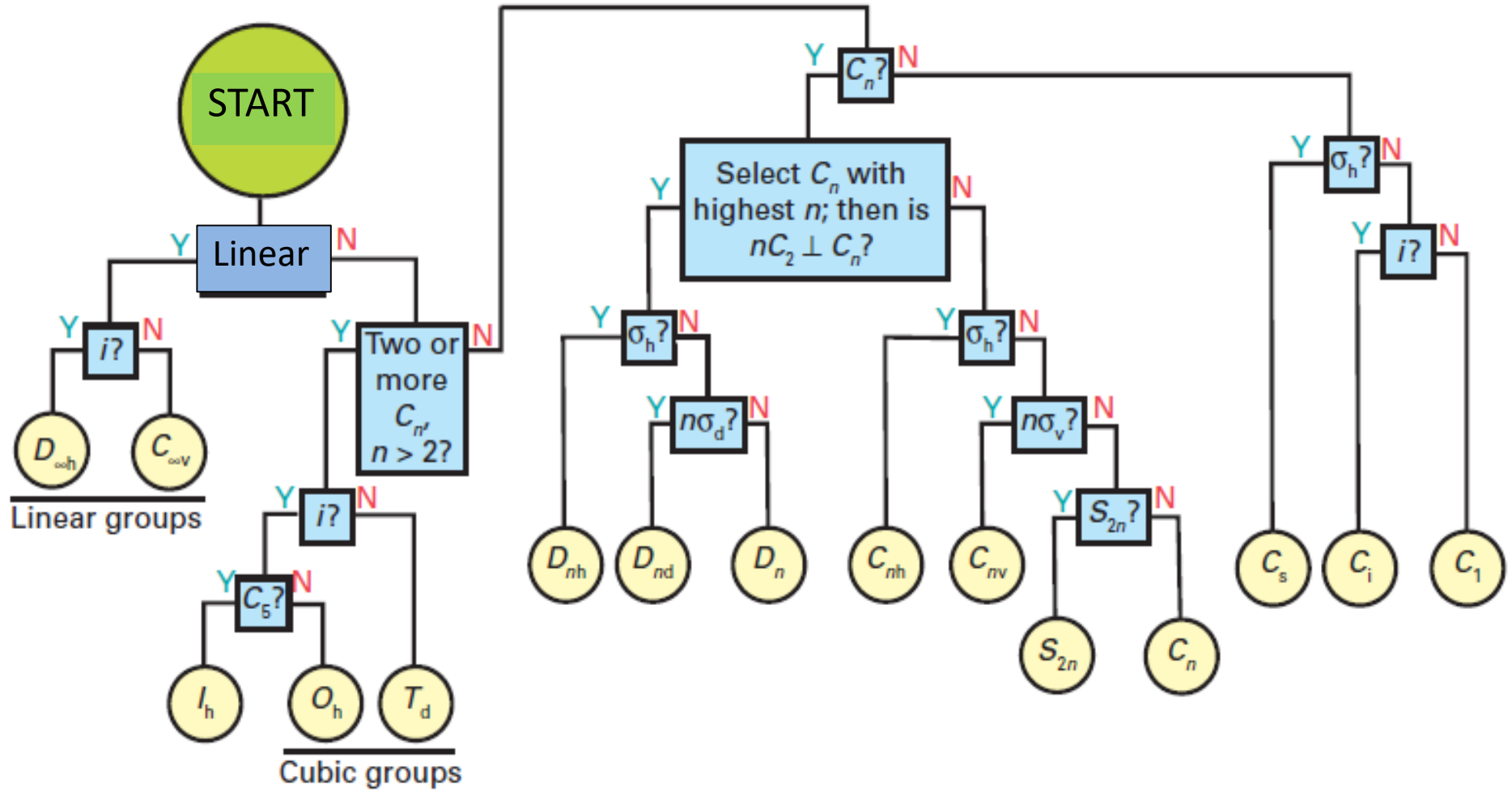








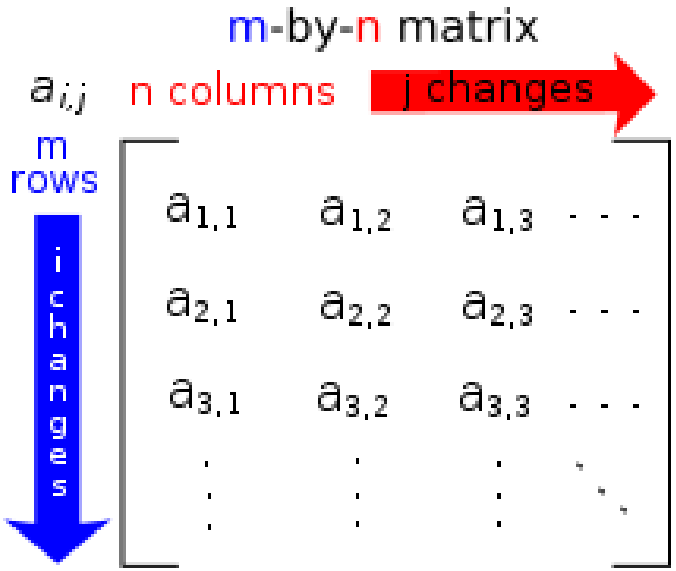
การหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุลโดยใช้ “Decision tree”



<u>ตัวอย่าง</u> จงหาพอยท์กรุ๊ปของโมเลกุลต่อไปนี้

1. HCN
2. H_2S
3. BeF_2
4. C_6H_6
5. BF_3
6. $SiCl_4$
7. PCl_5
8. XeF_4
9. CH_4
10. CH_3Cl
11. CH_2Cl_2
12. SF_4
13. SF_6
14. SF_5Cl
15. *trans*-SF_4Cl_2
16. 1,2-dimethylcyclopentane
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>

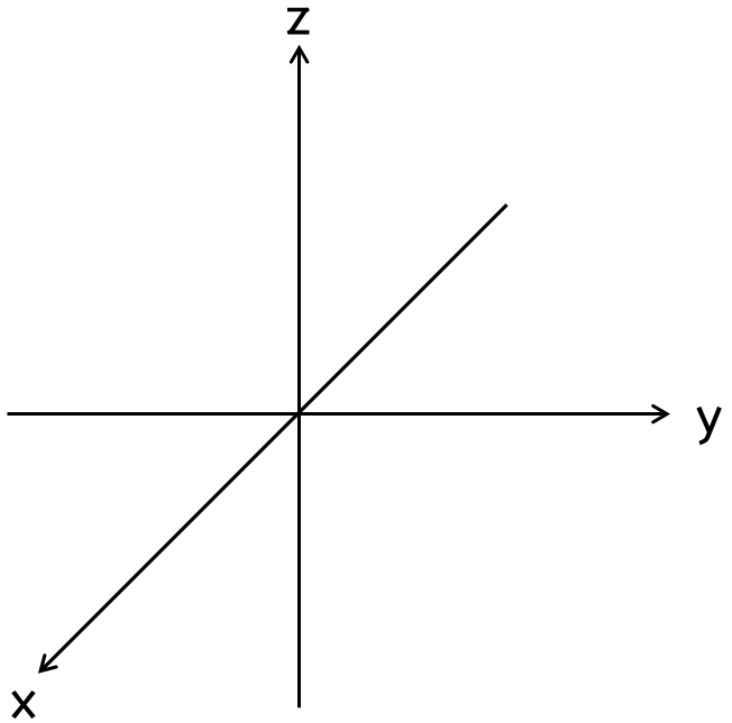
$$C_{ij} = \Sigma A_{ik} \times B_{kj}$$

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

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

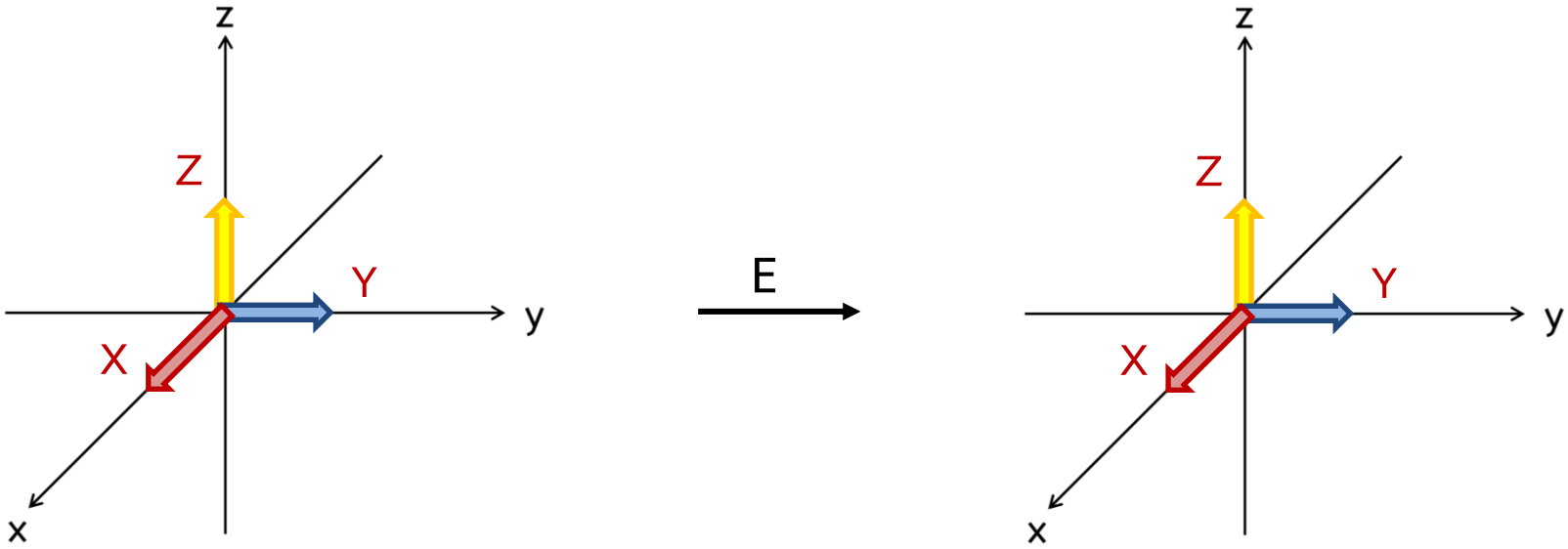
การใช้ matrix อธิบายการกระทำสมมาตรของโมเลกุล

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



แกนคาร์ทีเชียน (cartesian coordinate)

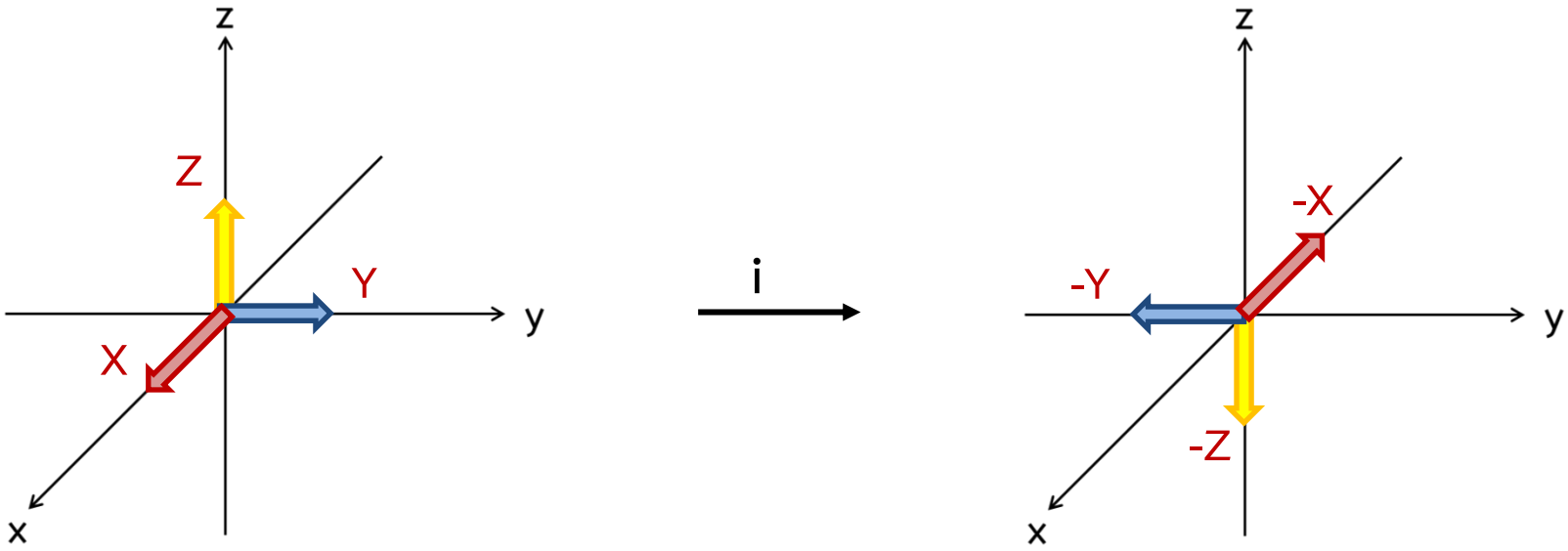
1) Identity (E)



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

แคแรคเตอร์ของ matrix (χ) = 3

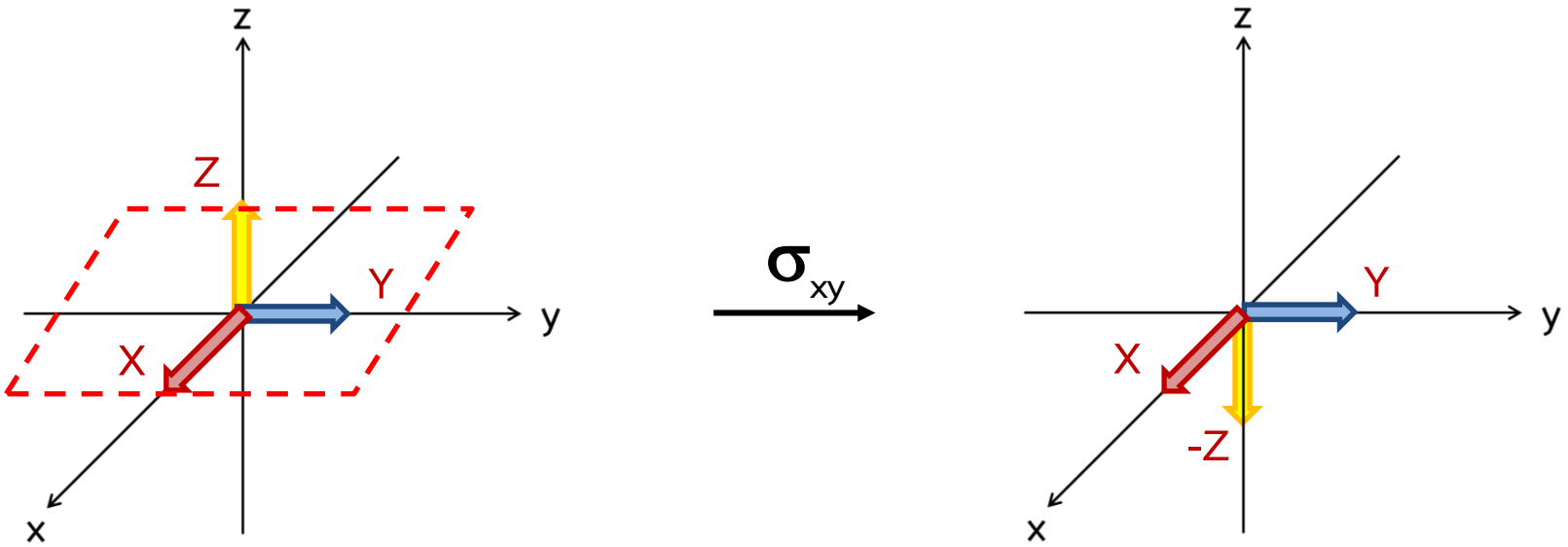
2) Inversion (i)



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

χ (i) = -3

3) Reflection (σ)



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

$\chi\ (\sigma_{xy}) = 1$

Matrix ที่ใช้อธิบาย σ_{xy} คือ

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

Matrix ของ σ_{xz} $\Rightarrow$

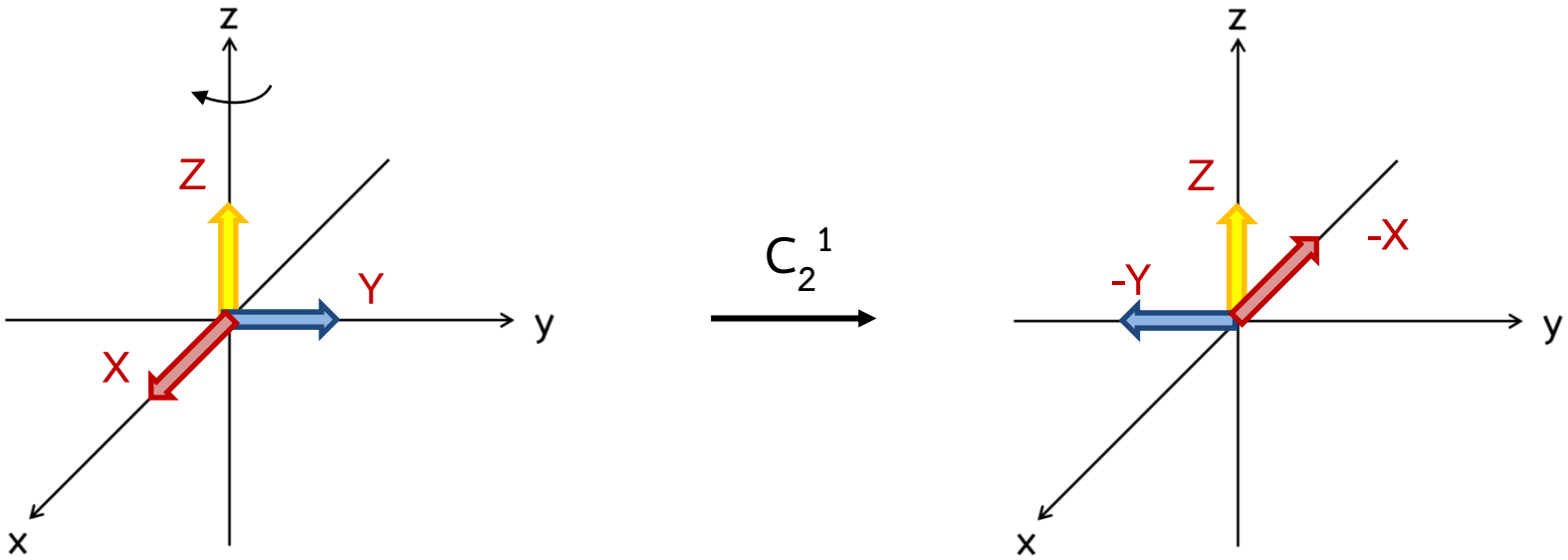
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Matrix ของ σ_{yz} $\Rightarrow$

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

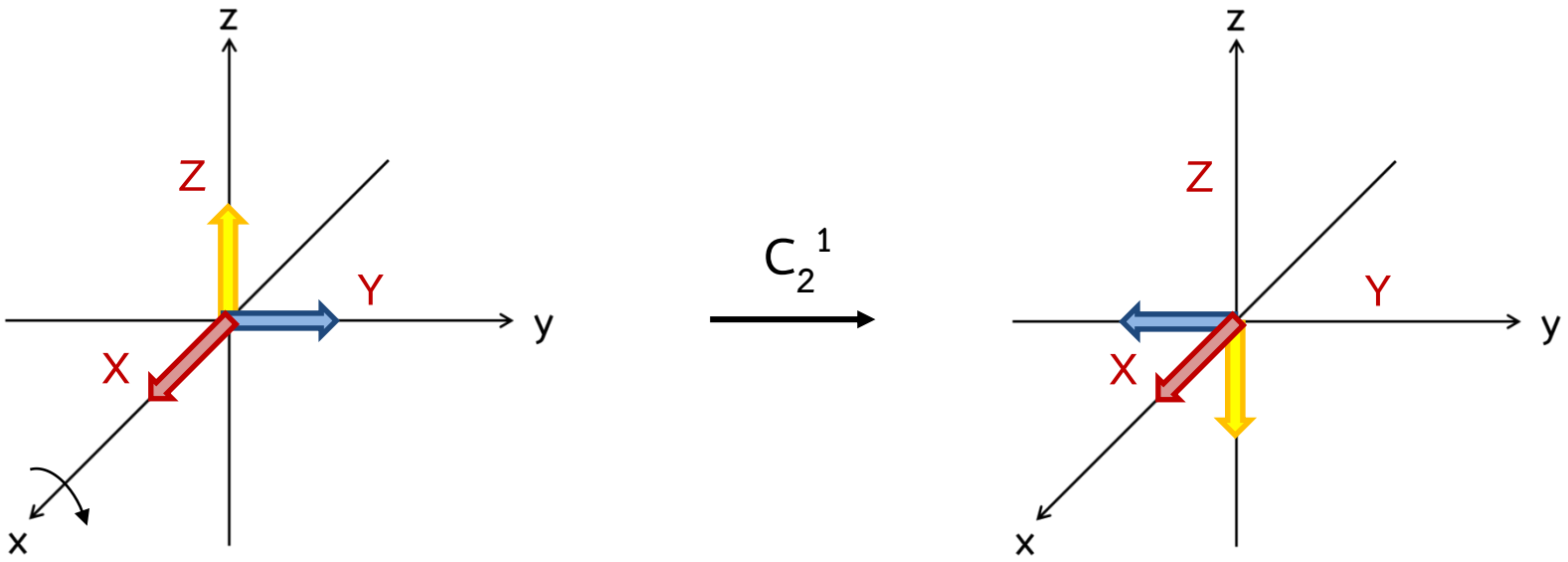
χ (σ) = 1

4) Rotation (C_n)



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

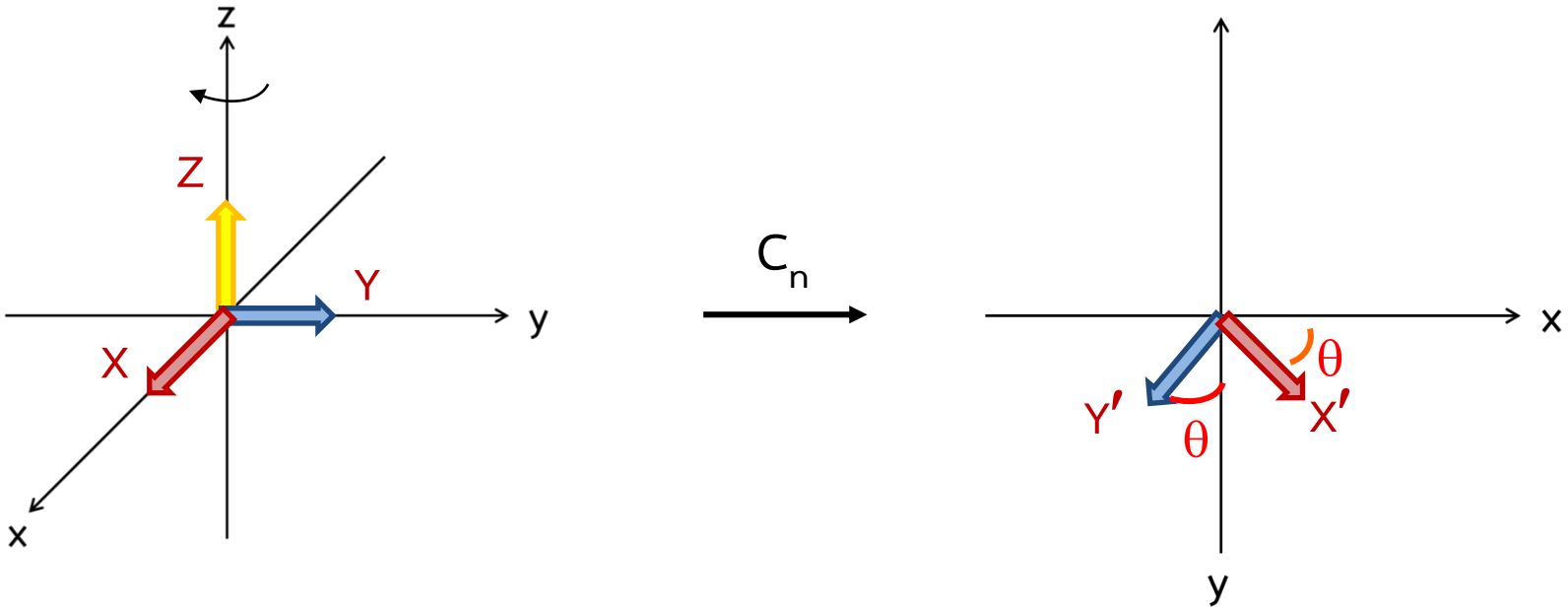
$\chi\ (C^2_1) = -1$

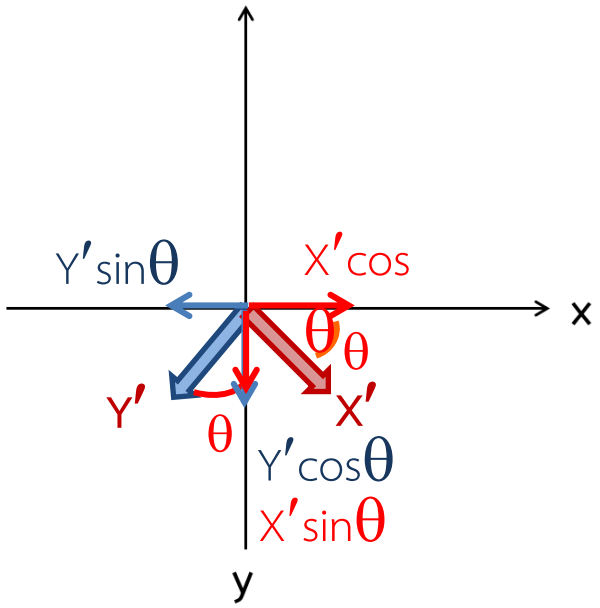


$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

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

จงหา matrix ที่เป็นตัวแทนแสดงผลของการหมุนเป็นมุม θ รอบแกนหมุน C_n





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

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

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

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

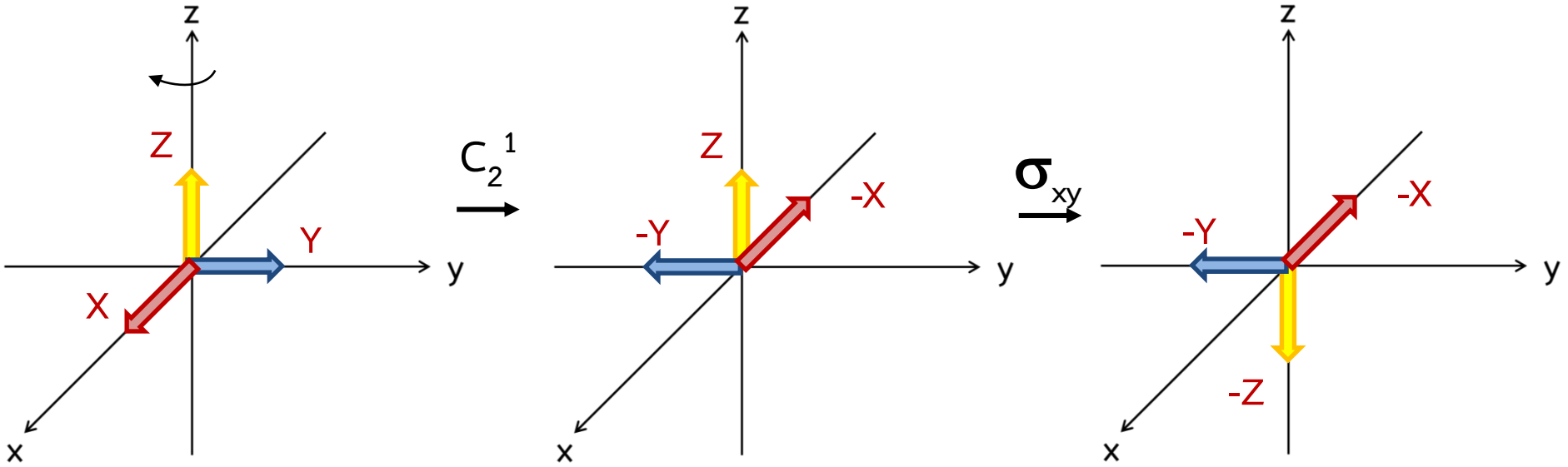
$Z = Z$

ตัวอย่าง $\theta = 180°$

$$\begin{bmatrix} \cos180 & -\sin180 & 0 \\ \sin180 & \cos180 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

5) Rotation-Reflection (S_n)

ตัวอย่าง การกระทำ S_2 ตามแกน Z



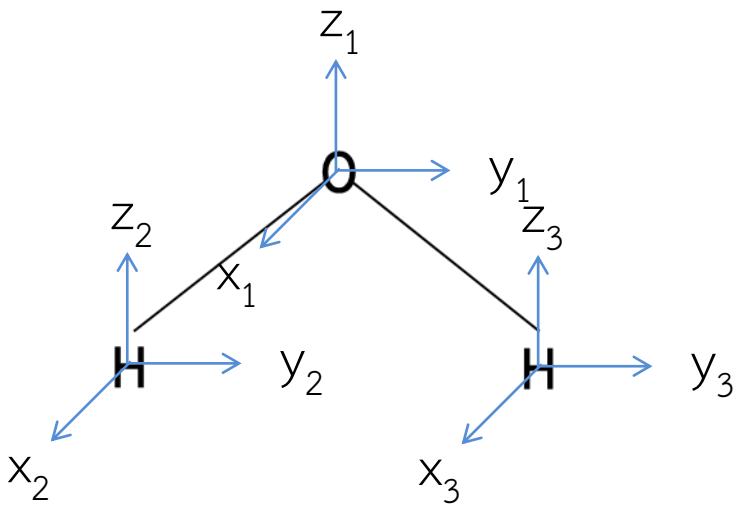
$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

สรุป: แคแรคเตอร์ของ matrix (χ)

- χ (E) = 3
- χ (i) = -3
- χ (σ) = 1
- χ (C_n) = $1 + 2\cos\theta$
- χ (S_n) = $-1 + 2\cos\theta$

$\theta = 360/n$ °

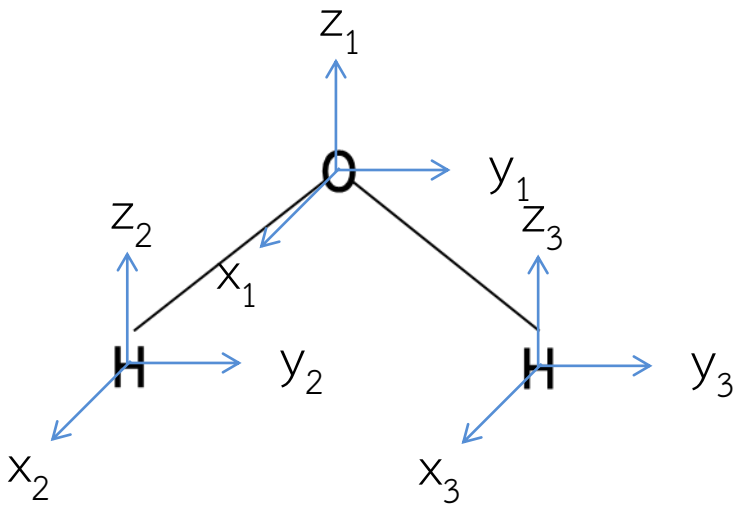
ตัวอย่าง จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



$C_2^1(z)$:

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

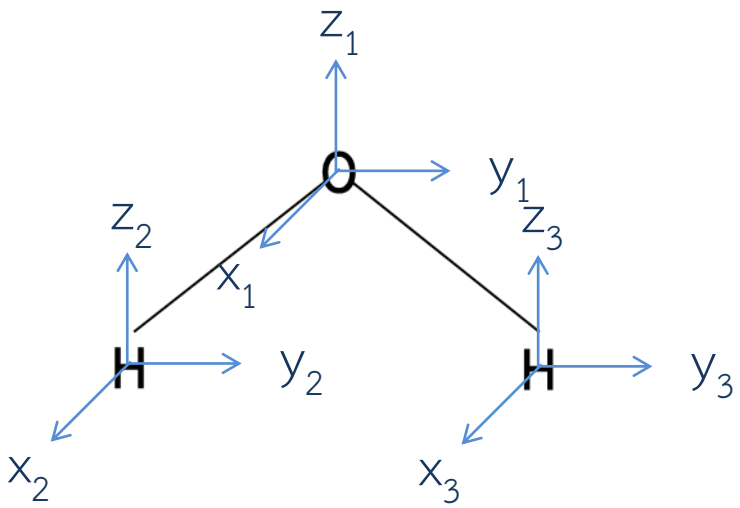
$\chi = -1$



σ_{xz} :

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

$\chi = 1$

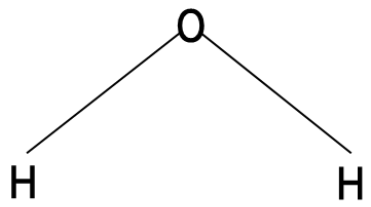


σ_{yz} :

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

$\chi = 3$

ตัวอย่าง จงหาตัวแทนชนิดลดทอนได้ที่เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมโมเลกุลของน้ำ (τ_{H2O})



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 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} $(2mm)$	E	C_2	σ_v (xz)	σ_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

สูตรลดทอน

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

f = จำนวนครั้ง

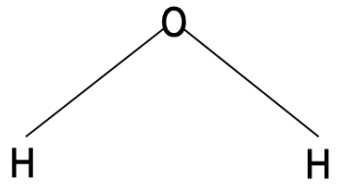
h = order

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

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

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

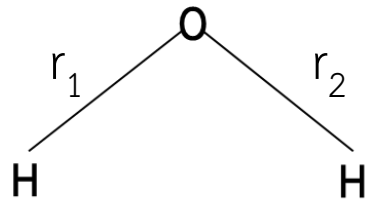
$f(A_2) = (1/4)\sum(9\times1\times1)+(-1\times1\times1)+(1\times-1\times1)+(3\times-1\times1) = 1/4(9-1-1-3) = 1$

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

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

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

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



C_{2v} (2mm)	E	C_2	σ_v (xz)	σ_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 $$f = \frac{1}{h} \Sigma \chi_R \chi_I N$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

การสั่นของโมเลกุล ⇒ IR

การกระจัดของโมเลกุล
(molecular displacement)

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

โมเลกุลที่ประกอบด้วย N อะตอม ⇒ Degree of freedom = 3N

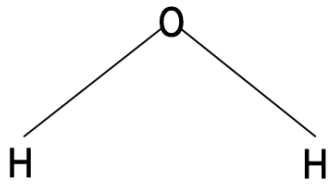
Degree of freedom สำหรับการสั่นของโมเลกุล = 3N – 6 *(non-linear molecule)*

= 3N – 5 *(linear molecule)*

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

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

ตัวอย่าง



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)*

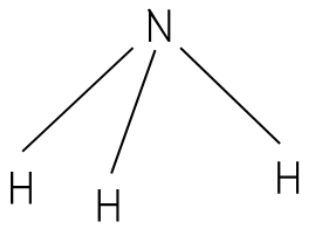
$\tau_{rotation} = A_2 + B_1 + B_2$ *(degree of freedom = 3)*

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

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

ตัวอย่าง 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)	$(x^2 - y^2, xy)(zx, yz)$

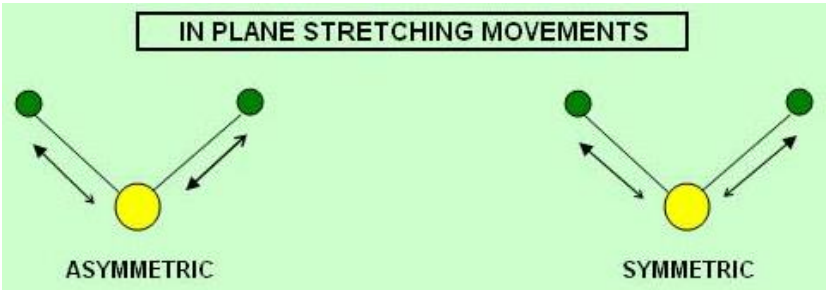
C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
No. of unshifted atom	4	1	2
Type of unshifted atom	N,3H	N	N,H
Contribution/atom (χ)	3	0	1
τ_{3N}	12	0	2

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{vibration}$ ของ (1) XeF_4 และ (2) CH_4

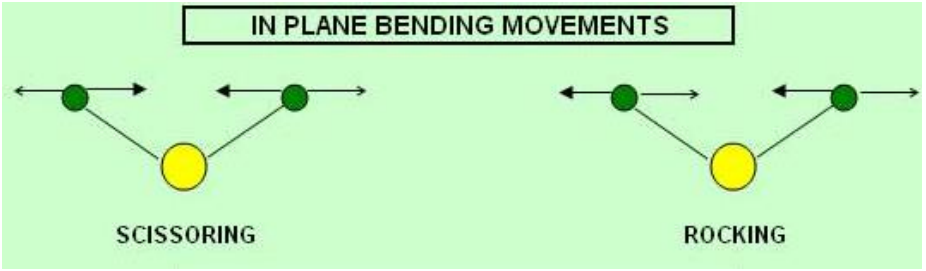
การสั่นแบบต่างๆในโมเลกุล

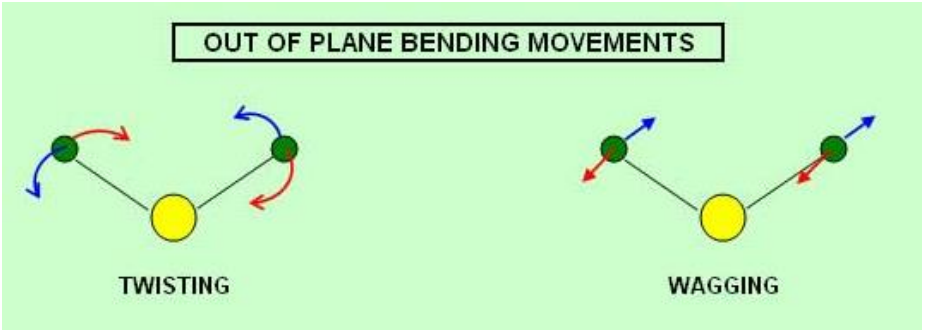
แบบการสั่นของโมเลกุล
(mode of molecular vibration)

การสั่นแบบยืดหด (stretching)



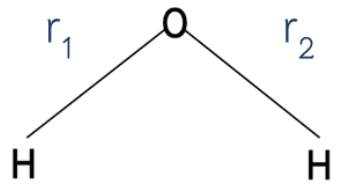
การสั่นแบบโก่งงอ (bending)





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

ตัวอย่าง พิจารณาพันธะ O—H เพื่อหา $\tau_{stretching}$ ของน้ำ



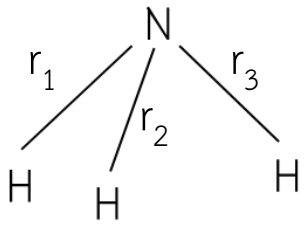
C_{2v} (2mm)	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	$h = 4$	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	zx
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

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

ตัวอย่าง 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 bond	3	0	1
Contribution/atom (χ)	1	1	1
τ_{N-H}	3	0	1

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

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