

เอกสารประกอบการบรรยาย วิชา คม333 เคมีอินทรีย์ 2

สมมาตรของโมเลกุล และการประยุกต์ใช้ (Molecular symmetry and applications)

อาจารย์ ดร. วีรินทร์ดา 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.

สมมาตรมูลฐาน และ การกระทำสมมาตร

(Symmetry elements & Symmetry operations)

Element	Symbol	Operation
แกนหมุนสมมาตร (Proper axis)	C_n	การหมุนรอบแกนหมุน $360/n$ องศา
ระนาบสมมาตร (Symmetry plane)	σ	การสะท้อนผ่านระนาบ
แกนหมุนสะท้อน (Improper axis)	S_n	1. การหมุนรอบแกนหมุน $360/n$ องศา 2. แล้วสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน
จุดศูนย์กลางสมมาตร (Inversion center)	i	ย้ายทุกจุด (x,y,z) ไปยัง $(-x,-y,-z)$
เอกลักษณ์ (Identity)	E	การไม่กระทำการใดๆ เลย

การหาพอยท์กรุปของโมเลกุล

1. กรุปพิเศษ

- Linear: ไม่มี i ($C_{\infty v}$), มี i ($D_{\infty h}$)
- 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 ,...

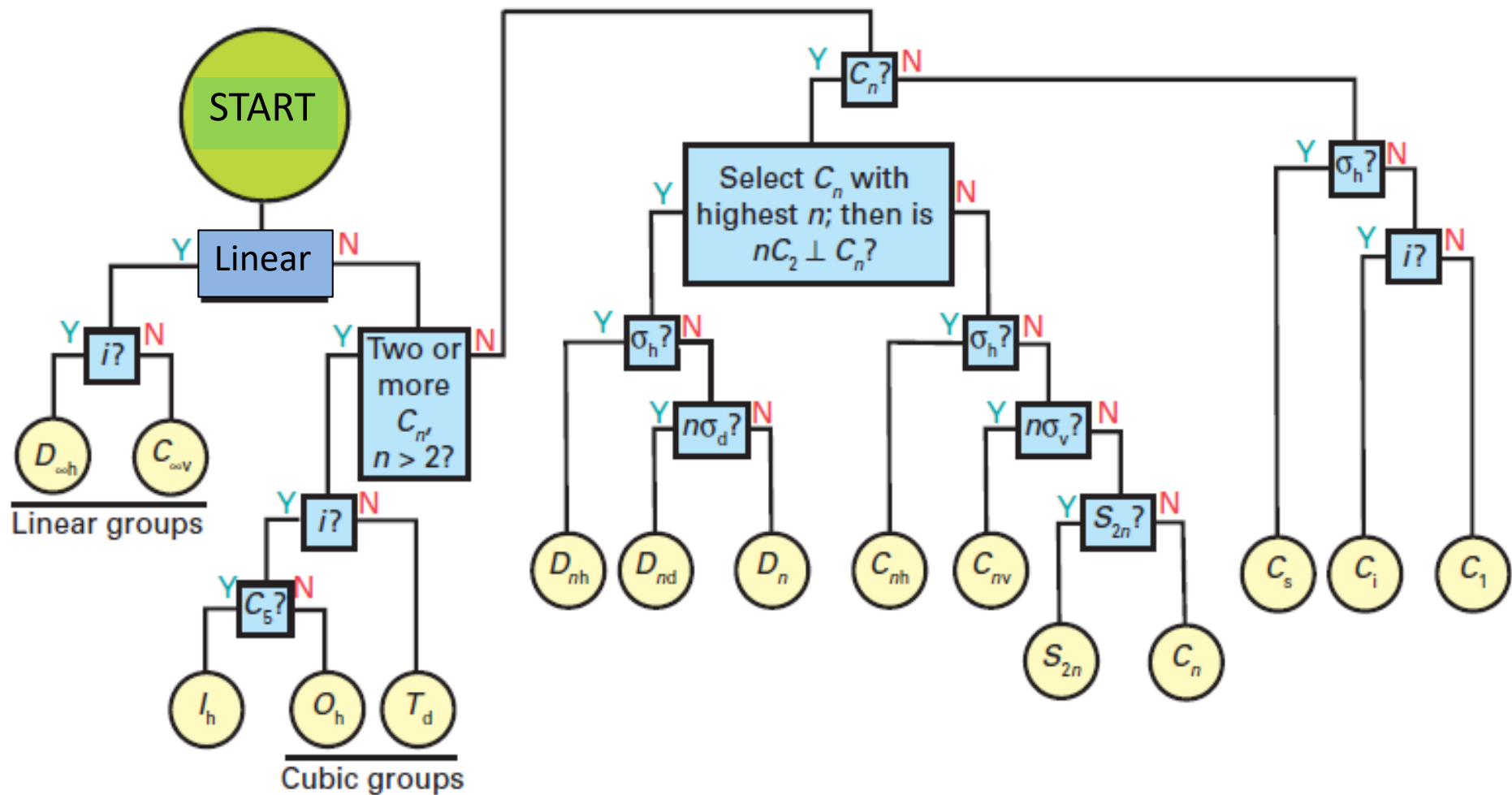
4. มี C_n แต่ไม่มี $nC_2 \perp C_n$

- ไม่มี σ (C_n)
- σ_h (C_{nh})
- $n\sigma_v$ (C_{nv})

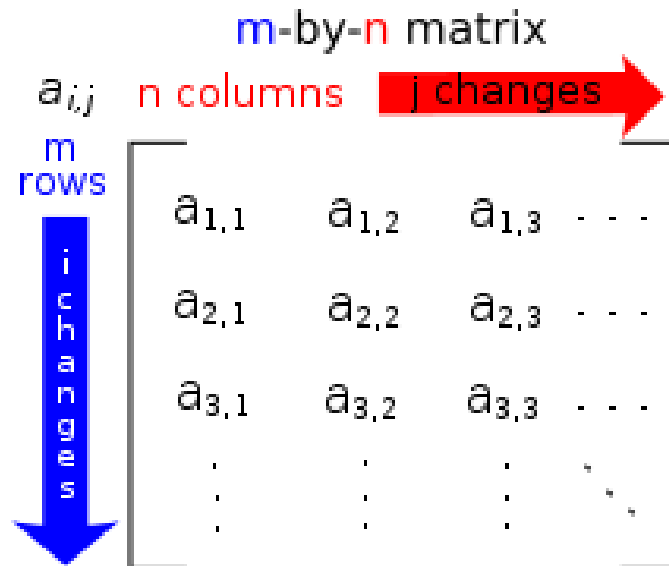
5. มี C_n และมี $nC_2 \perp C_n$

- ไม่มีกลุ่ม σ (D_n)
- σ_h (D_{nh})
- $n\sigma_d$ (D_{nd})

การหาพอยท์กรุปโดยใช้ “Decision tree”



การใช้เมทริกซ์เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตร



การคูณ matrix

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

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

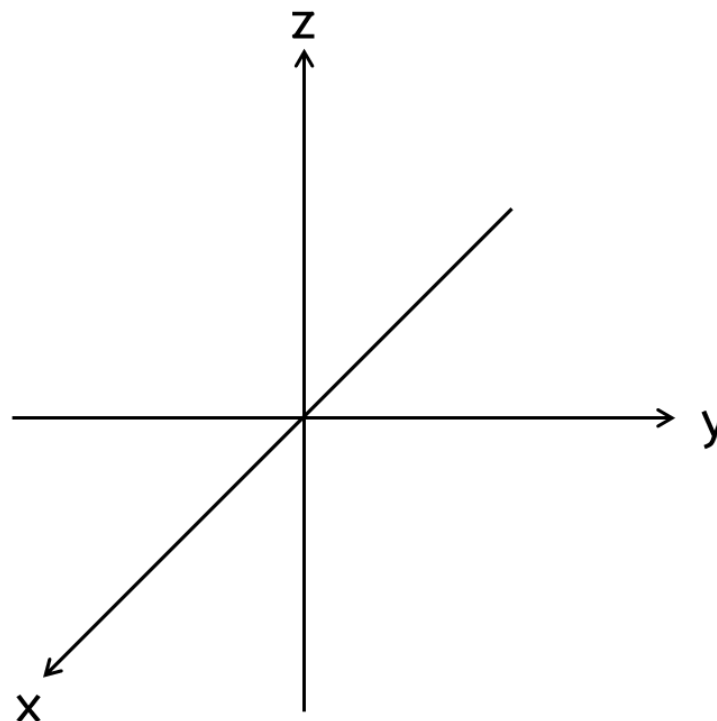
A_{ik} = initial matrix, with i rows and k columns

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

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

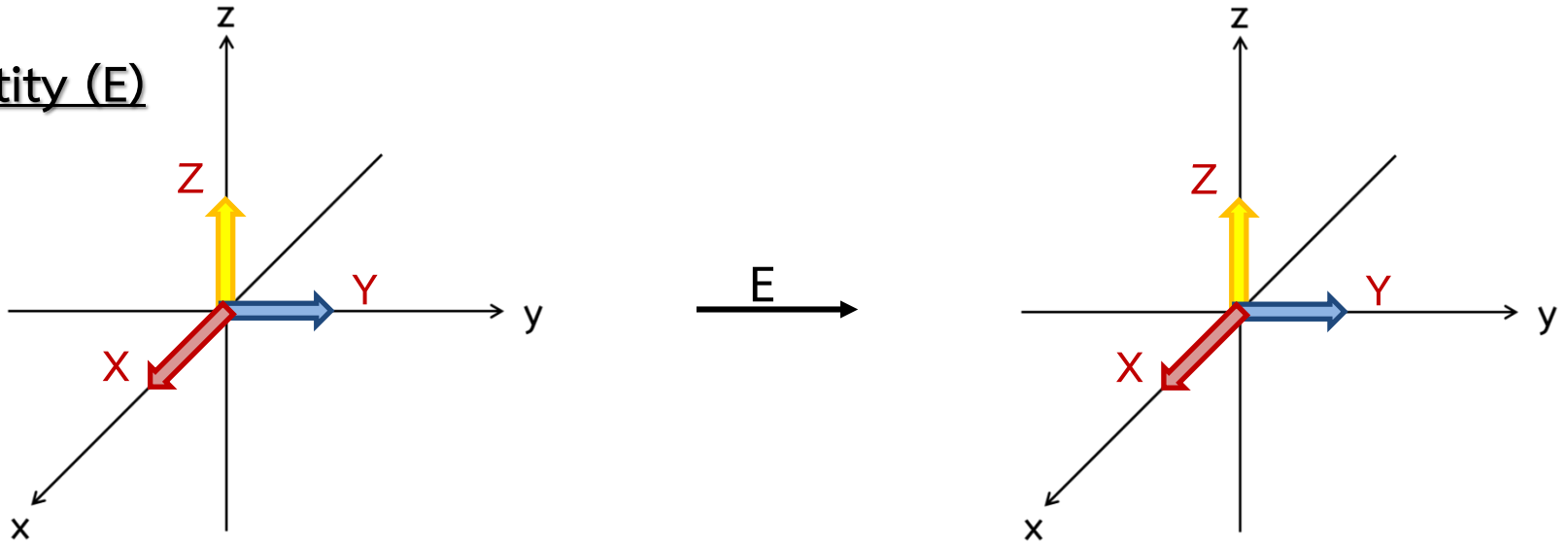
การใช้ matrix อธิบายการกระทำสมมาตรของโมเลกุล

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



แกนคาร์ทีเซียน (cartesian coordinate)

1) Identity (E)



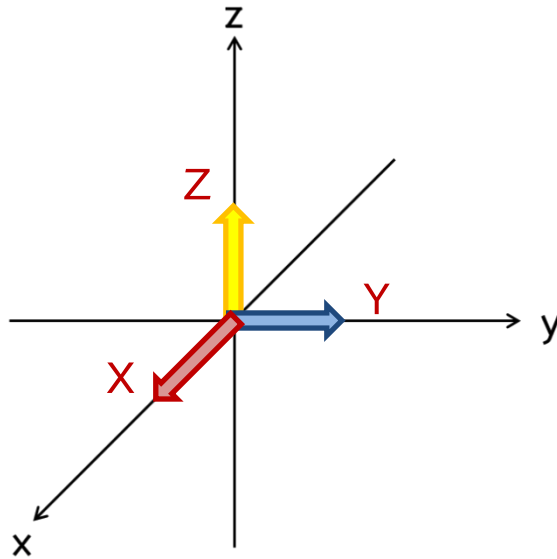
$$\begin{bmatrix} ??? \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

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

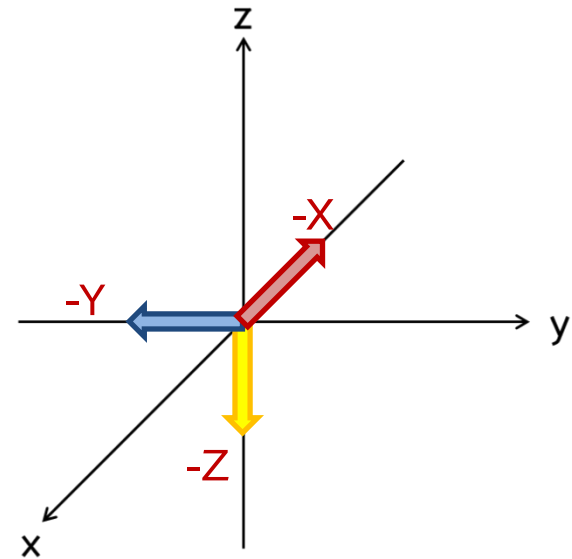
แคแรคเตอร์ของ matrix (χ) = 3

(ผลบวกของสมาชิกในเส้นทแยงมุม)

2) Inversion (i)



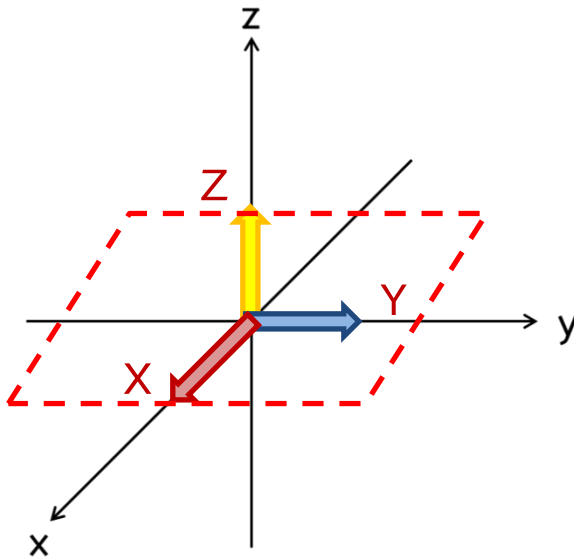
$\xrightarrow{i}$



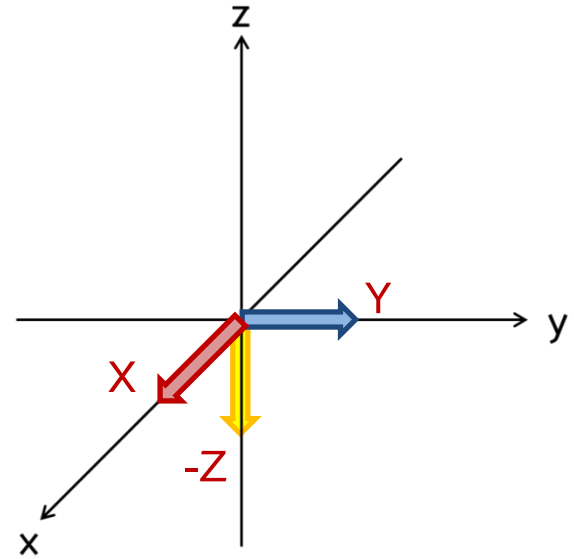
$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

$$\chi(i) = -3$$

3) Reflection (σ)



σ_{xy}



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

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

Matrix ที่ใช้อธิบาย σ_{xy} คือ

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

Matrix ของ $\sigma_{xz} \Rightarrow$

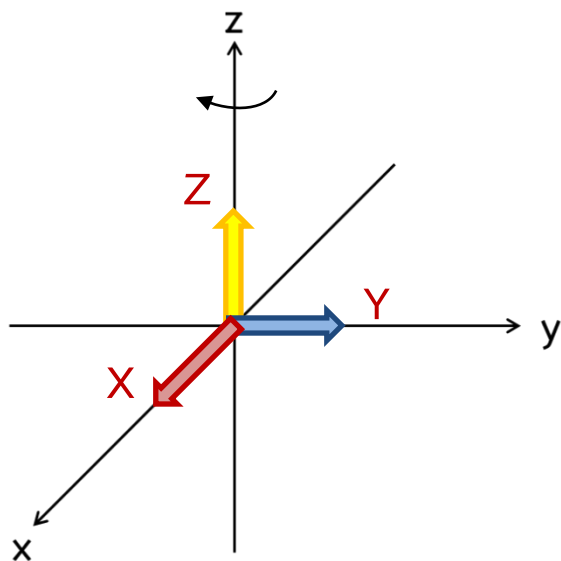
$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Matrix ของ $\sigma_{yz} \Rightarrow$

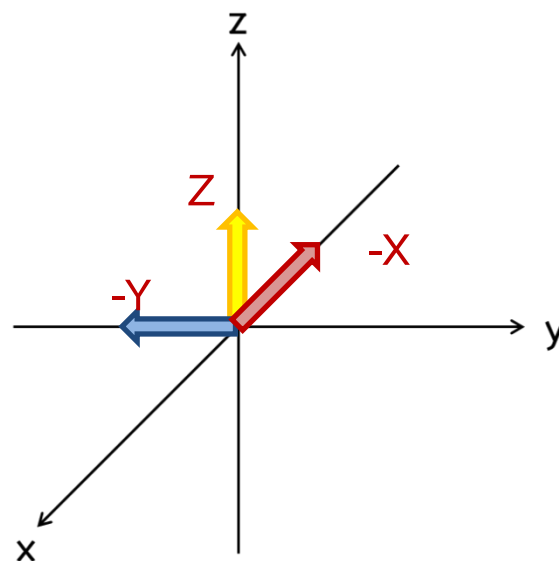
$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\chi(\sigma) = 1$$

4) Rotation (C_n)

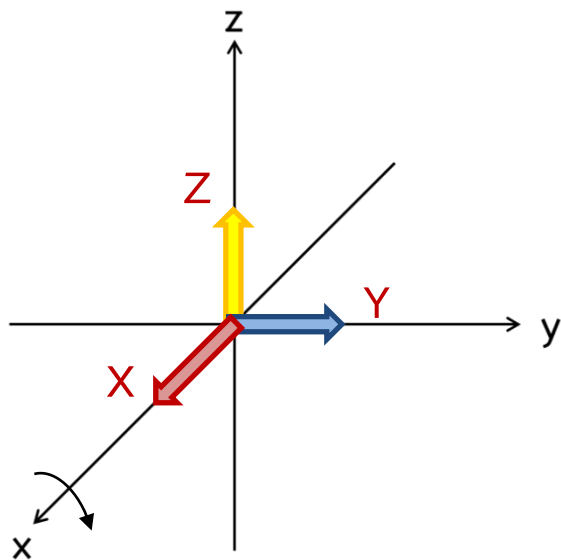


C_2^1

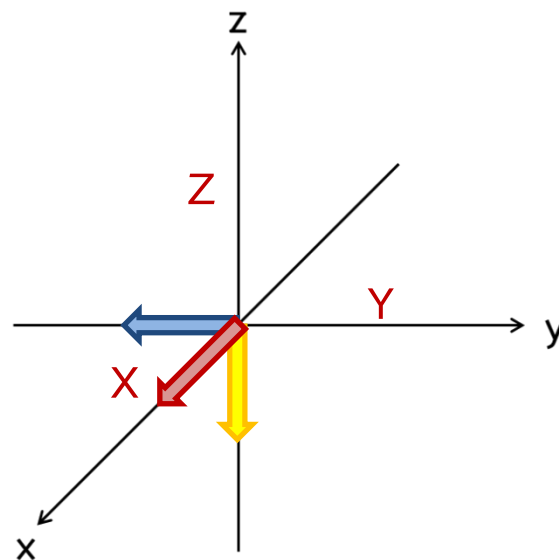


$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -X \\ -Y \\ Z \end{bmatrix}$$

$$\chi(C_2) = -1$$



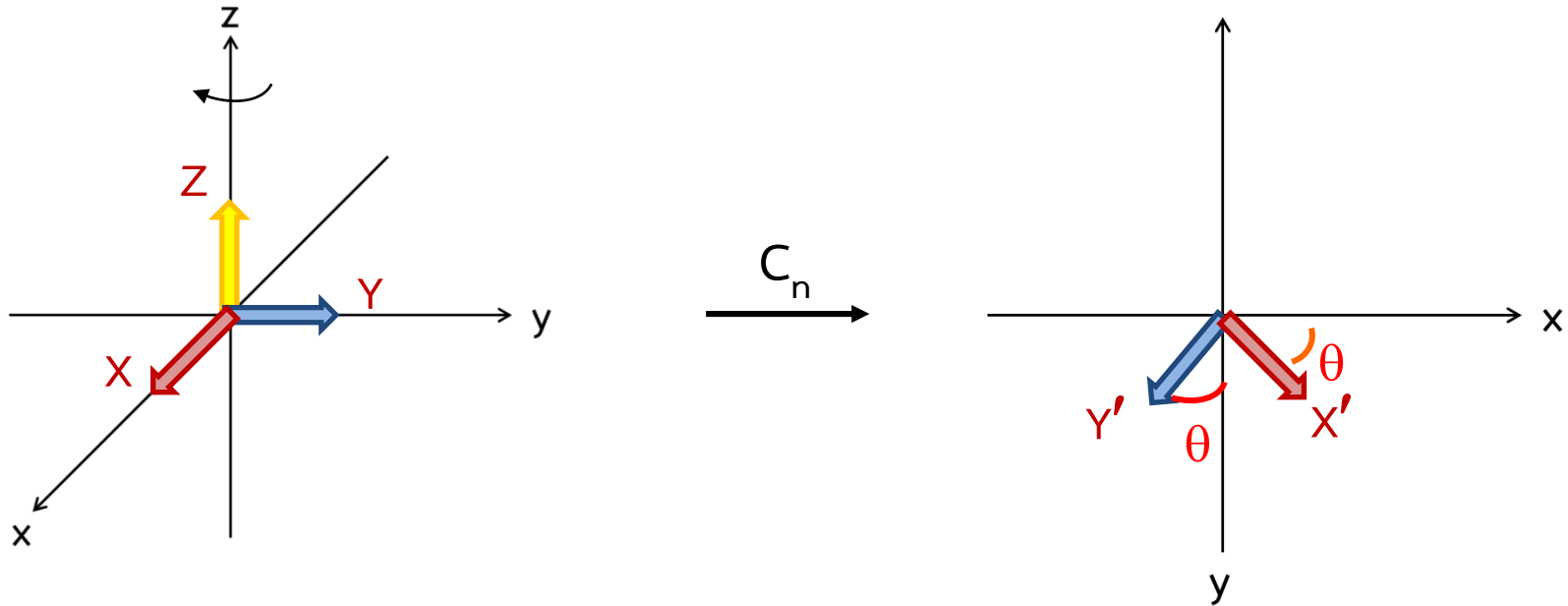
C_2^1

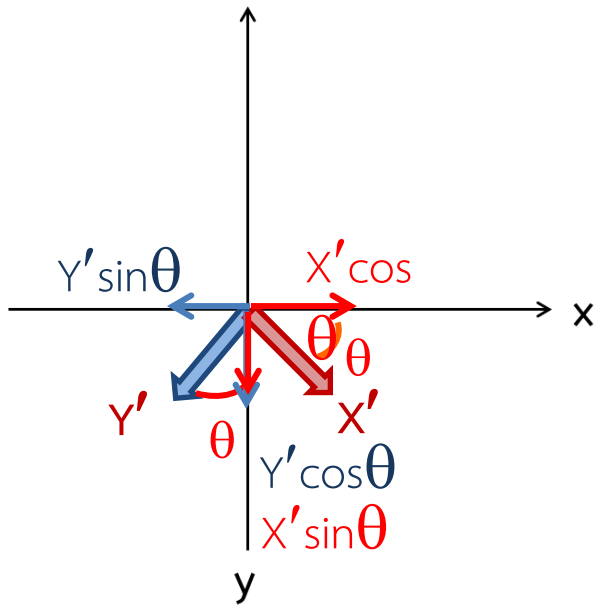


$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X \\ -Y \\ -Z \end{bmatrix}$$

$$\chi(C_2) = -1$$

จงหา matrix ที่เป็นตัวแทนแสดงผลของการหมุนรอบแกนหมุน C_n ในแนวแกน z เป็นมุม θ





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

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

ตัวอย่าง $\theta = 180^\circ$

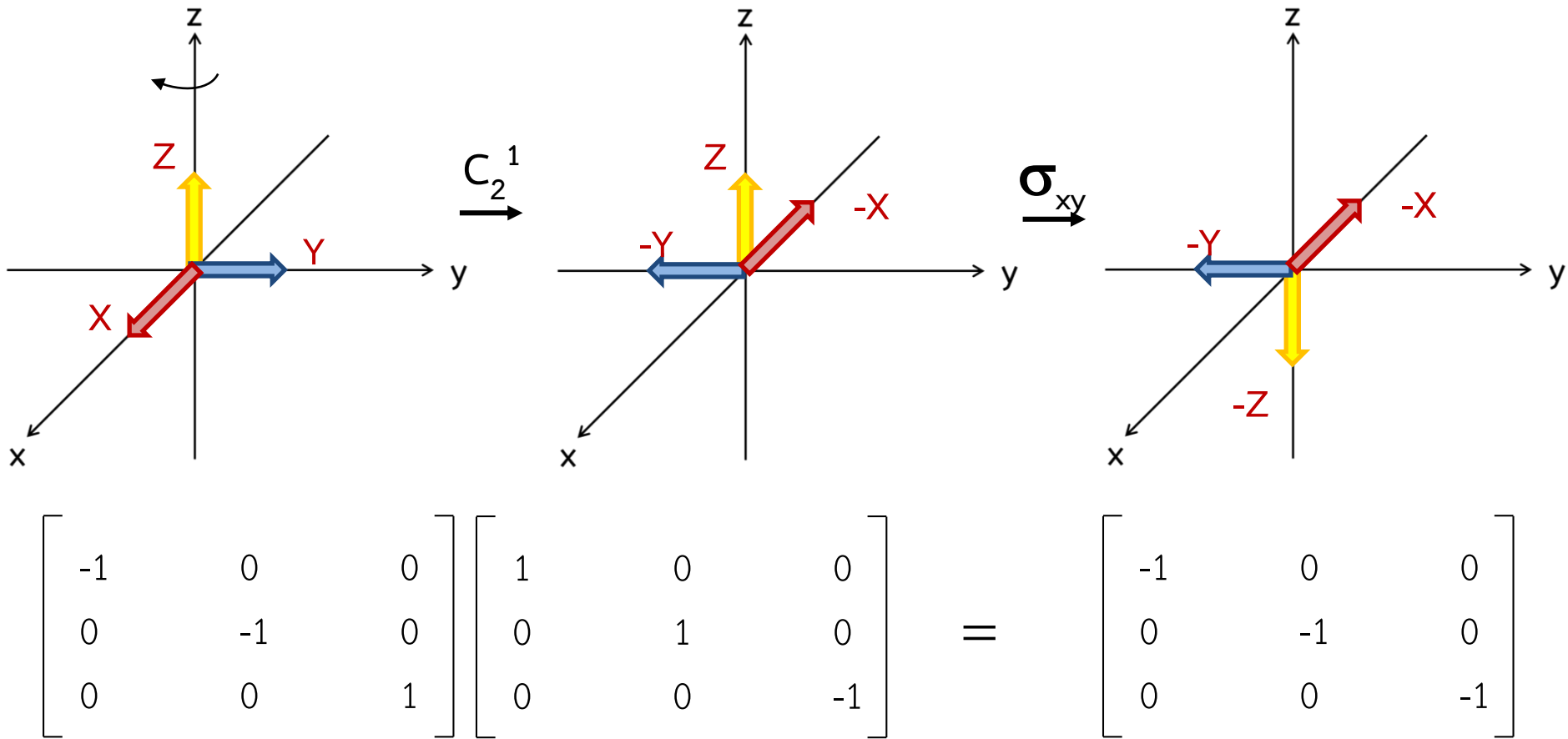
$$\begin{aligned} X &= X'\cos\theta - Y'\sin\theta \\ Y &= X'\sin\theta + Y'\cos\theta \\ Z &= Z \end{aligned}$$

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

$$\chi(C_2) = -1$$

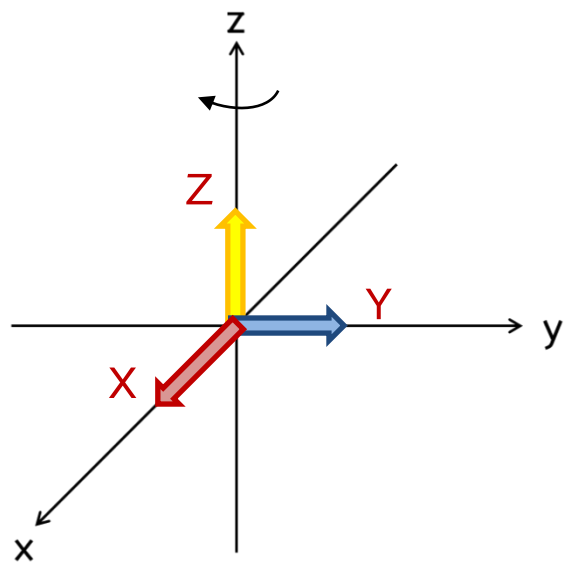
5) Rotation-Reflection (S_n)

ตัวอย่าง การกระทำ S_2 ตามแกน Z

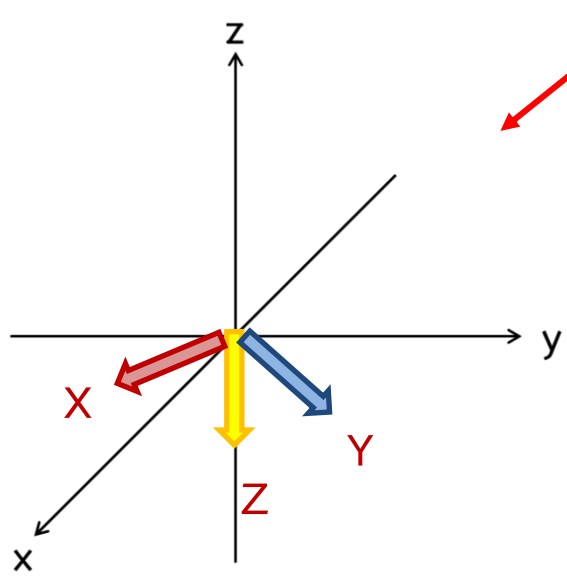
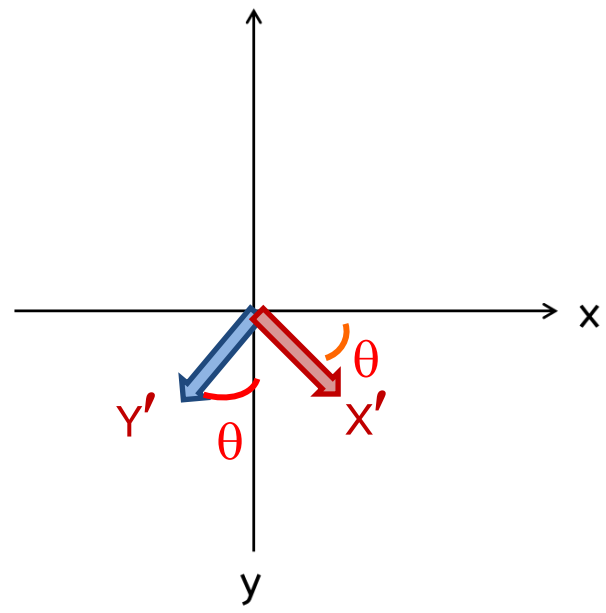


$$\chi(S_2) = -3$$

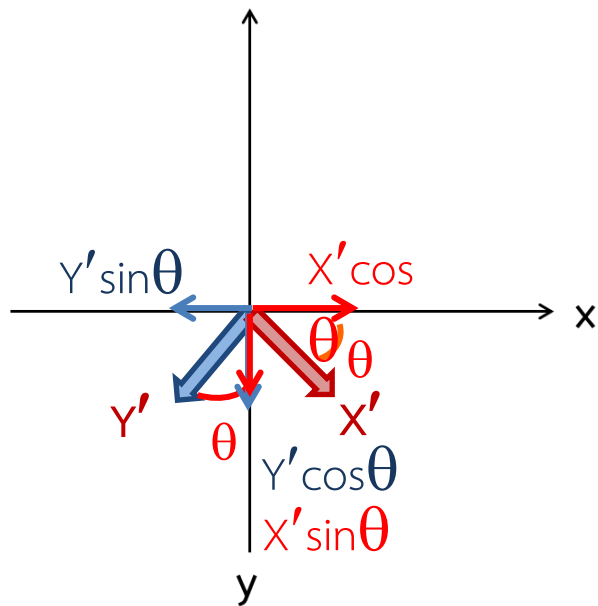
matrix ที่เป็นตัวแทนแสดงผลของ S_n ในแนวแกน z เป็นมุม θ



Rotate (z)



Reflect (xy)



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

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

$$Z = -Z$$

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

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

สรุป: แคลแรกเตอร์ของ matrix (χ)

$$\diamond \chi(E) = 3$$

$$\diamond \chi(i) = -3$$

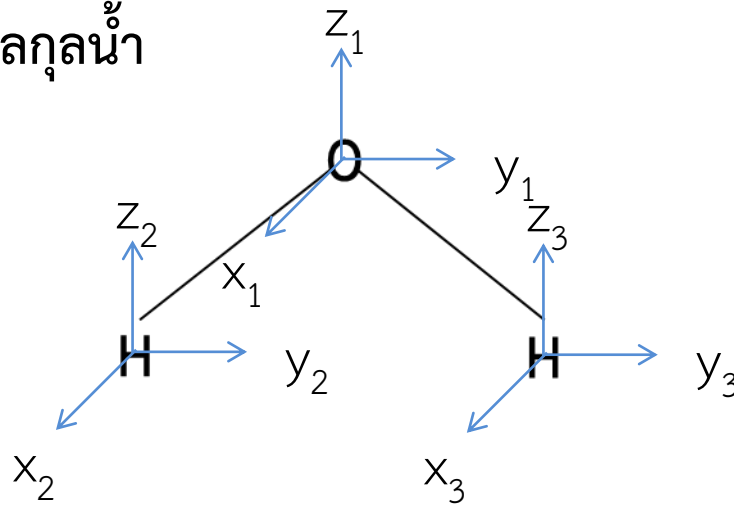
$$\diamond \chi(\sigma) = 1$$

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

$$\diamond \chi(S_n) = -1 + 2\cos\theta$$

$$\theta = 360/n^\circ$$

ตัวอย่าง จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



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

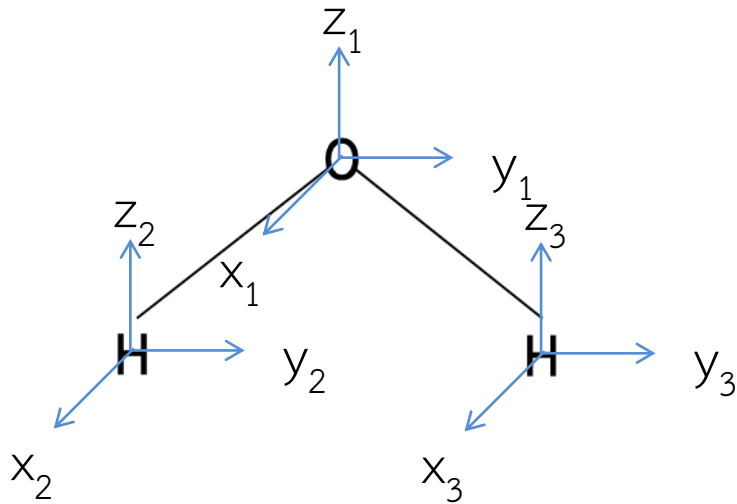
E :

$$\begin{bmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

???

χ = 9

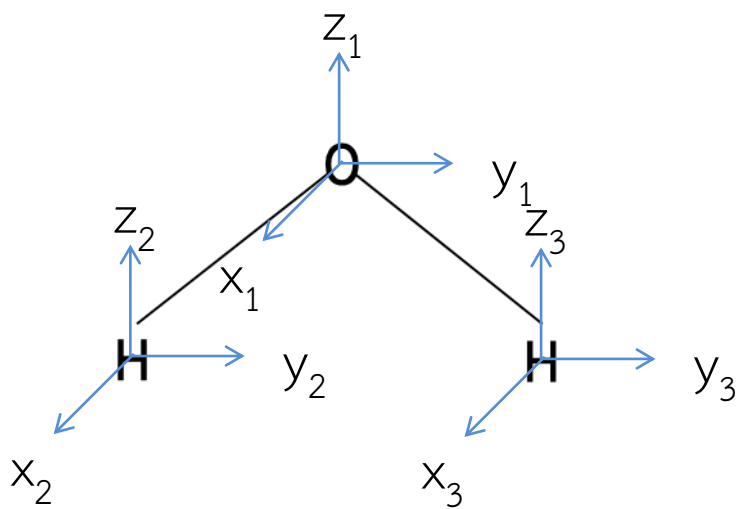
ตัวอย่าง จงหา matrix เพื่อเป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมในโมเลกุลน้ำ



$C_2^1(z)$:

-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	-1	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	-1	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0

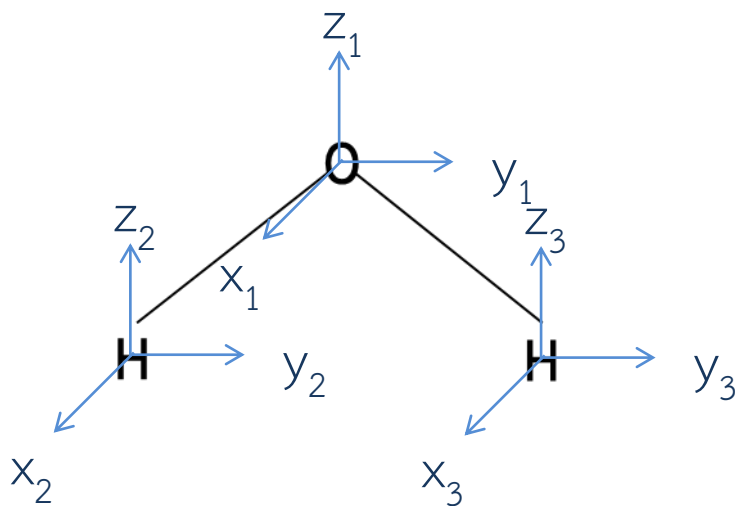
$\chi = -1$



σ_{xz} :

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

$\chi = 1$

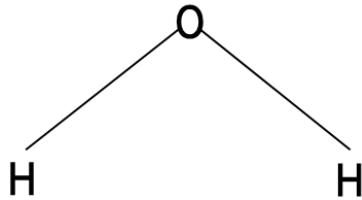


$\sigma_{yz} :$

-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

$$\chi = 3$$

ตัวอย่าง จงหาตัวแทนชนิดลดทอนได้ที่เป็นตัวแทนการกระทำสมมาตรที่มีต่อการกระจัดของแต่ละอะตอมโมเลกุลของน้ำ (τ_{3N})



$C_{2v} (2mm)$	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}
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	3	1	1	3
ชนิดของอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	0	0	0	0, 2H
χ / atom	3	-1	1	1
τ_{3N}	3×3	1×-1	1×1	3×1
	9	-1	1	3

ตัวแทนที่ลดทอนได้ (Reducible representation)

ตารางแคแรคเตอร์ (Character table)

Point group		Class of symmetry operations				Order of group	
$C_{2v} (2mm)$		E	C_2	$\sigma_v (xz)$	$\sigma'_v (yz)$	$h = 4$	
Mulliken symbols	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

ตัวแทนที่ลดทอนไม่ได้

base

(Irreducible representations)

สูตรลดทอน

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

f = จำนวนครั้ง

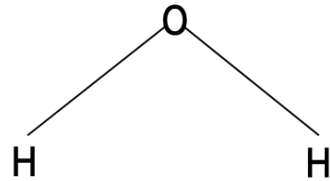
h = order

χ_R = แคแรคเตอร์ชนิดลดทอนได้

χ_I = แคแรคเตอร์ชนิดลดทอนไม่ได้ (ดูจากตาราง)

N = จำนวนการกระทำสมมาตรแต่ละคลาส

ตัวอย่าง จาก τ_{3N} จงลดทอนให้อยู่ในรูปผลบวกของตัวแทนที่ลดทอนไม่ได้ (Irreducible representation)



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

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

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

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

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

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

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

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

ตัวอย่าง จงลดทอนตัวแทนสมมาตรที่ลดทอนได้ต่อไปนี้

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
τ_{3N}	5	2	1

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

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

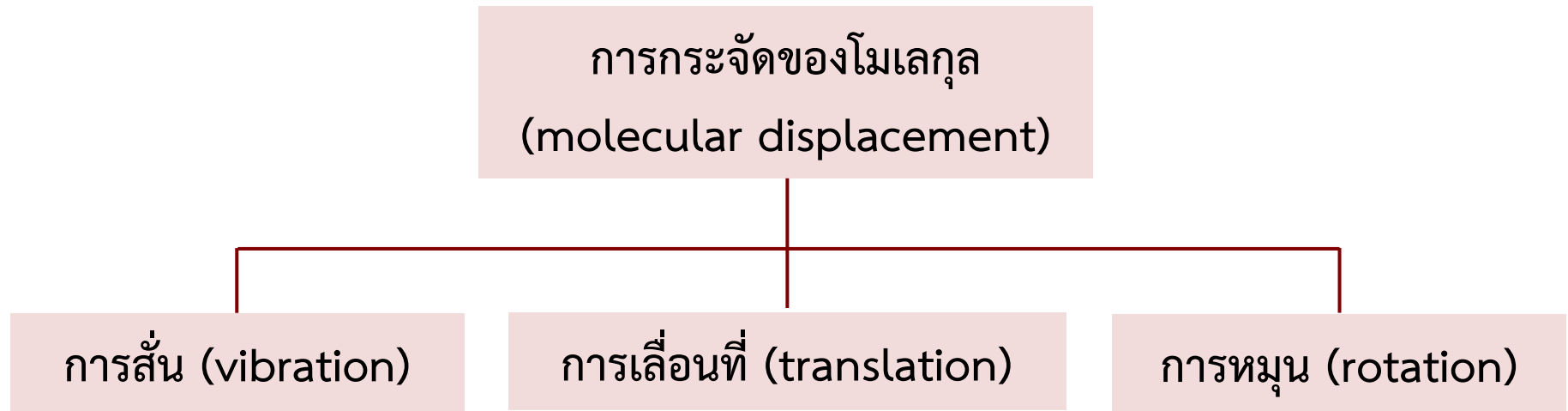
$$f(A_1) = (1/6) \sum (5 \times 1 \times 1) + (2 \times 1 \times 2) + (1 \times 1 \times 3) = 1/6(5+4+3) = 2$$

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

$$f(E) = (1/6) \sum (5 \times 2 \times 1) + (2 \times -1 \times 2) + (1 \times 0 \times 3) = 1/6(10-4+0) = 1$$

$$\therefore \tau_{3N} = 2A_1 + A_2 + E$$

สมมาตรโมเลกุลกับการสั่นของโมเลกุล $\Rightarrow$ IR / Raman



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

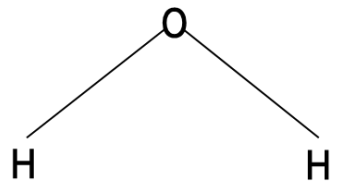
$$\tau_{3N} = \tau_{\text{vibration}} + \tau_{\text{translation}} + \tau_{\text{rotation}}$$

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

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

= $3N - 5$ (*linear molecule*)

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{\text{vibration}}$ ของน้ำ $\Rightarrow C_{2v} \rightarrow \tau_{3N} \rightarrow \tau_{\text{translation}} \rightarrow \tau_{\text{rotation}} \rightarrow \tau_{\text{vibration}}$



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

C_{2v}	E	$C_{2(z)}$	σ_{xz}	σ_{yz}
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	3	1	1	3
ชนิดของอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	0	0	0	0, 2H
χ / atom	3	-1	1	1
τ_{3N}	3×3	1×-1	1×1	3×1
	9	-1	1	3

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

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

$C_{2v} (2mm)$	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

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

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

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

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

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

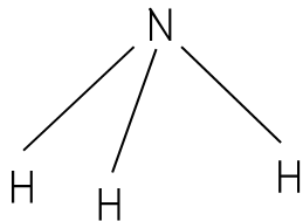
$$\tau_{\text{translation}} = A_1 + B_1 + B_2 \text{ (degree of freedom = 3)}$$

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

$$\begin{aligned} \therefore \tau_{\text{vibration}} &= [3A_1 + A_2 + 2B_1 + 3B_2] - [A_1 + B_1 + B_2] - [A_2 + B_1 + B_2] \\ &= 2A_1 + B_2 \text{ (degree of freedom = 3)} \end{aligned}$$

ตัวอย่าง จงหา $\tau_{\text{vibration}}$ ของแอมโมเนีย

$\text{NH}_3 \Rightarrow$ 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	$2C_3$	$3\sigma_v$
จำนวนอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	4	1	2
ชนิดของอะตอมที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	N, 3H	N	N, H
χ / atom	3	0	1
τ_{3N}	12	0	2

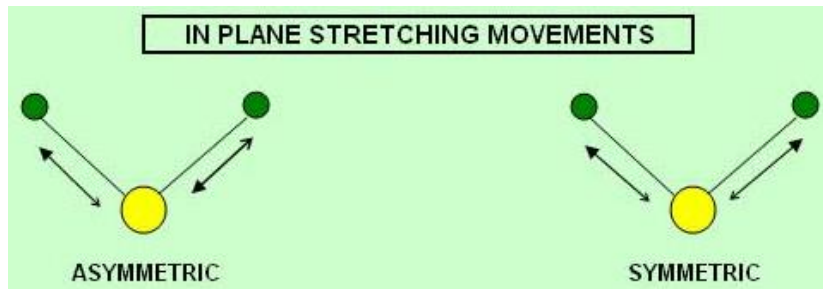
ตัวอย่าง จงหา $\tau_{\text{vibration}}$ ของแอมโมเนีย (ต่อ)

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

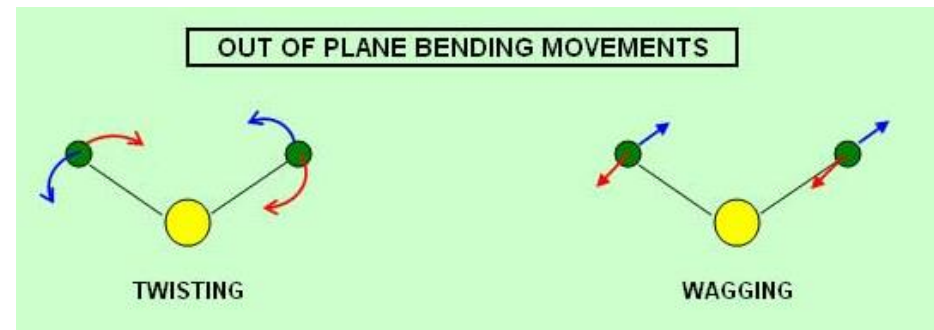
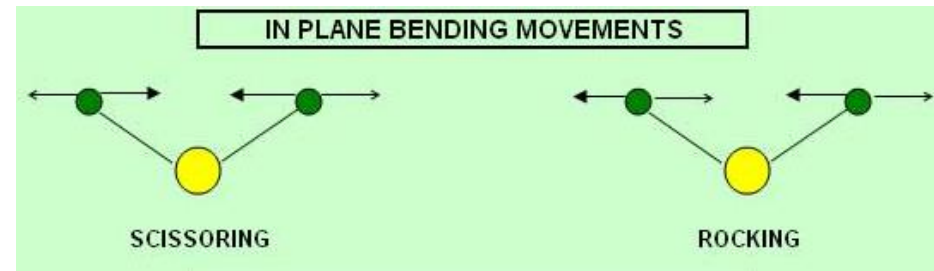
การสั่นแบบต่างๆ ในโมเลกุล

แบบการสั่นของโมเลกุล
(mode of molecular vibration)

การสั่นแบบยืดหด (stretching)

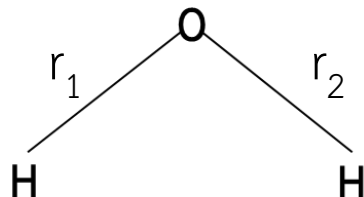


การสั่นแบบโก่งงอ (bending)



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

ตัวอย่าง พิจารณาพันธะ O—H เพื่อหา $\tau_{\text{stretching}}$ 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}
จำนวนพันธะที่ไม่เปลี่ยนตำแหน่ง	2	0	0	2
χ / bond	1	1	1	1
$\tau_{\text{O—H}}$	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

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

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

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

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

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

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

เนื่องจาก

$$\tau_{\text{vibration}} = 2A_1 + B_2$$

และ

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

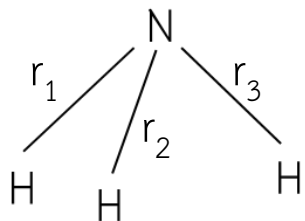
$\therefore$

$$\tau_{\text{bending}} = \tau_{\text{vibration}} - \tau_{\text{stretching}}$$

$$= [2A_1 + B_2] - [A_1 + B_2]$$

$$= A_1$$

ตัวอย่าง จงหา τ_{bending} ของแอมโมเนีย ($\tau_{\text{vibration}} = 2A_1 + 2E$)



$C_{3v} (3m)$	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	$2C_3$	$3\sigma_v$
จำนวนพันธะที่ไม่เคลื่อนที่	3	0	1
χ / bond	1	1	1
$\tau_{\text{N-H}}$	3	0	1

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

เนื่องจาก $\tau_{\text{vibration}} = 2A_1 + 2E$

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

กฎการเลือกของสเปกโทรสโกปีของการสั่น $\Rightarrow$ IR / Raman

$$\int \psi_i^T \psi_f d\tau \neq 0$$

เมื่อ	ψ_i	ฟังก์ชันคลื่นของสถานะพื้น
	T	ทรานซิชั่นโมเมนต์โอเปอเรเตอร์
	ψ_f	ฟังก์ชันคลื่นของสถานะกระตุ้น
	$d\tau$	การอินทิเกรตทั่วทั้งระบบ

IR $\Rightarrow \int \psi_i \mu \psi_f d\tau \neq 0$ เมื่อ μ = Dipole moment

Raman $\Rightarrow \int \psi_i \mu \psi_f d\tau \neq 0$ เมื่อ μ = Polarizability tensor

Infrared spectroscopy พิจารณาการสั่นในโมเลกุลน้ำ มี 3 แบบ คือ $2A_1$ และ B_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

- ∴ สถานะการสั่นของน้ำมี 3 สถานะ คือ A_1 A_1 และ B_2
- สถานะพื้นของการสั่น คือ $A_1 \Rightarrow \psi_1$
- สถานะกระตุ้น ψ_f คือ A_1 A_1 และ B_2
- μ มีสมมาตรเหมือนกับการเลื่อนที่ตามแนวแกน x, y และ $z \Rightarrow B_1$ B_2 และ A_1

$$\therefore \int A_1 \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{bmatrix} A_1 d\tau$$

$$\Rightarrow$$

$$A_1 \times B_1 \times A_1 = B_1$$

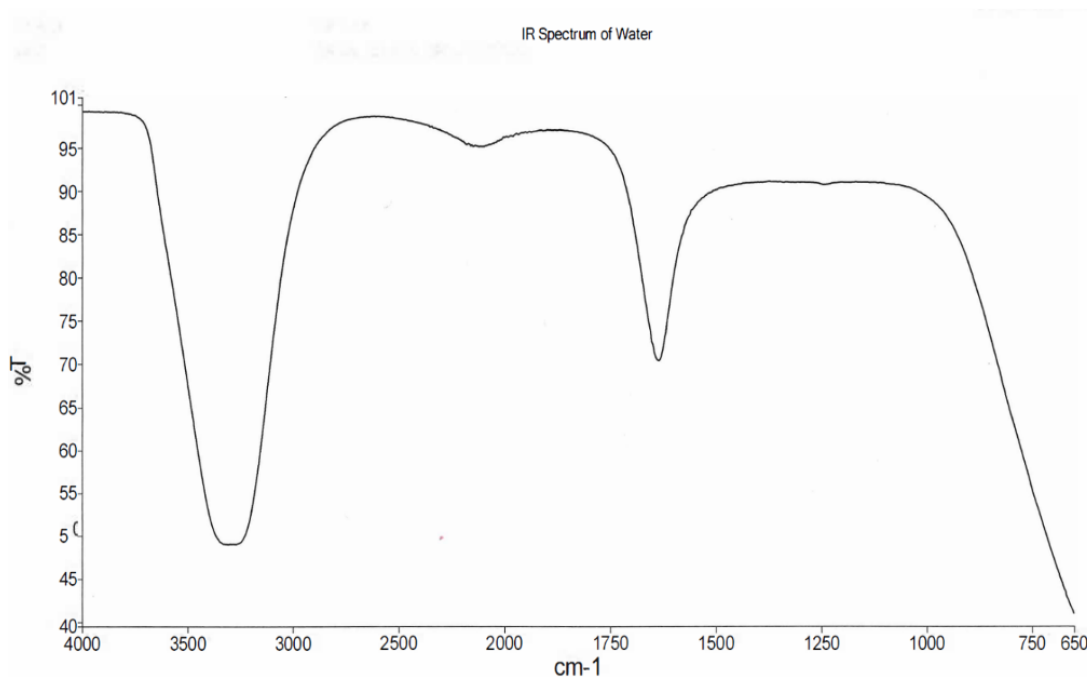
$$A_1 \times B_2 \times A_1 = B_2$$

$$A_1 \times A_1 \times A_1 = A_1$$

∴ $B_1 \leftarrow A_1$ IR active

$$\therefore \int A_1 \begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ A_1 \end{bmatrix} B_2 d\tau \Rightarrow \begin{aligned} A_1 \times B_1 \times B_2 &= A_2 \\ A_1 \times B_2 \times B_2 &= A_1 \\ A_1 \times A_1 \times B_2 &= B_2 \end{aligned}$$

$\therefore B_2 \leftarrow A_1$ IR active



20-25cm 5_201 Sample 003 By Lab User Date Wednesday, July 27 2016

Raman spectroscopy การสั่นในโมเลกุลน้ำทั้ง 3 แบบ คือ 2A₁ และ B₂

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

∴ สถานะการสั่นของน้ำ 3 สถานะ คือ A₁ A₁ และ B₂
 สถานะพื้นของการสั่น คือ A₁ ⇒ ψ_i
 สถานะกระตุ้น ψ_f คือ A₁ A₁ และ B₂
 การทรานซิชันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง Polarization มีสมมาตรเหมือนกับ x² y² z² xy xz และ yz

$$\therefore \int A_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} A_1 d\tau$$

$$\Rightarrow$$

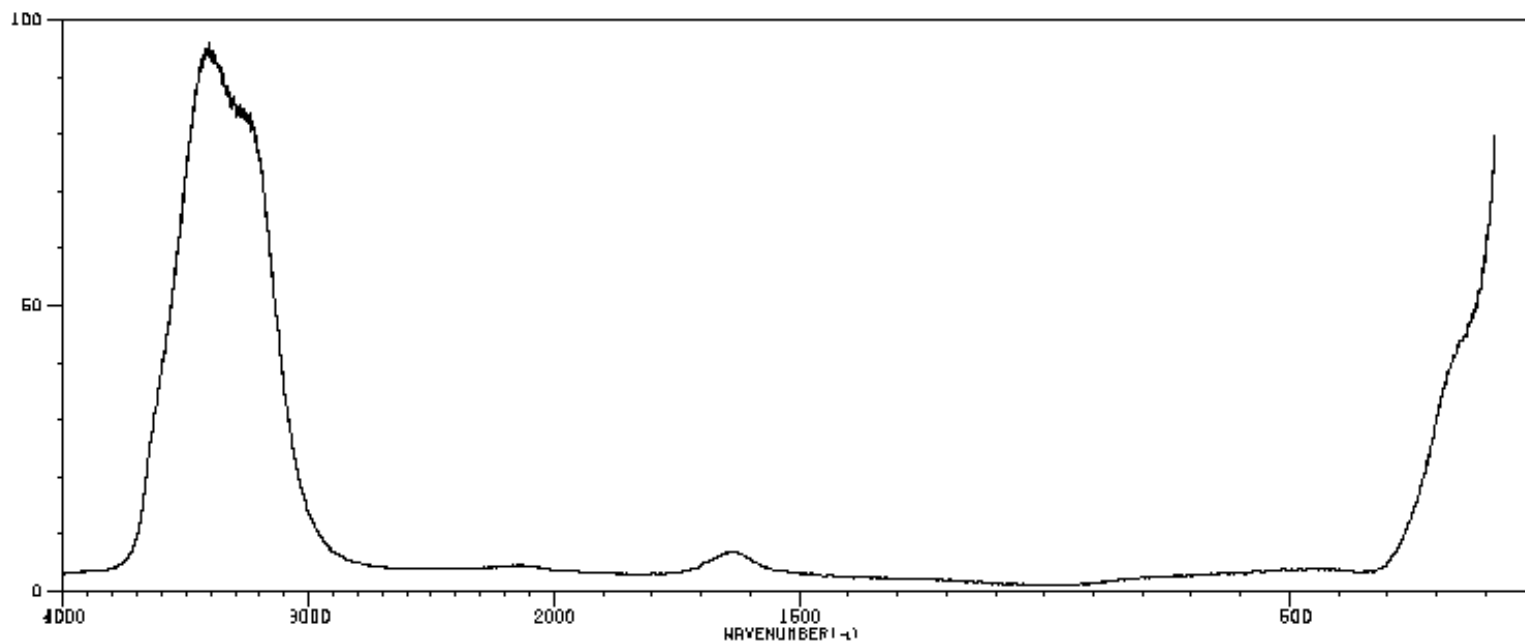
$$\begin{aligned} A_1 \times A_1 \times A_1 &= A_1 \\ A_1 \times A_2 \times A_1 &= A_2 \\ A_1 \times B_1 \times A_1 &= B_1 \\ A_1 \times B_2 \times A_1 &= B_2 \end{aligned}$$

$$\therefore A_1 \leftarrow A_1$$

 Raman active

$$\therefore \int A_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{pmatrix} B_2 d\tau \Rightarrow \begin{aligned} A_1 \times A_1 \times B_2 &= B_2 \\ A_1 \times A_2 \times B_2 &= B_1 \\ A_1 \times B_1 \times B_2 &= A_2 \\ A_1 \times B_2 \times B_2 &= A_1 \end{aligned}$$

$\therefore B_2 \leftarrow A_1$
Raman active



ตัวอย่าง จงทำนาย IR และ Raman spectrum ของไอออนซัลเฟต (SO_4^{2-})