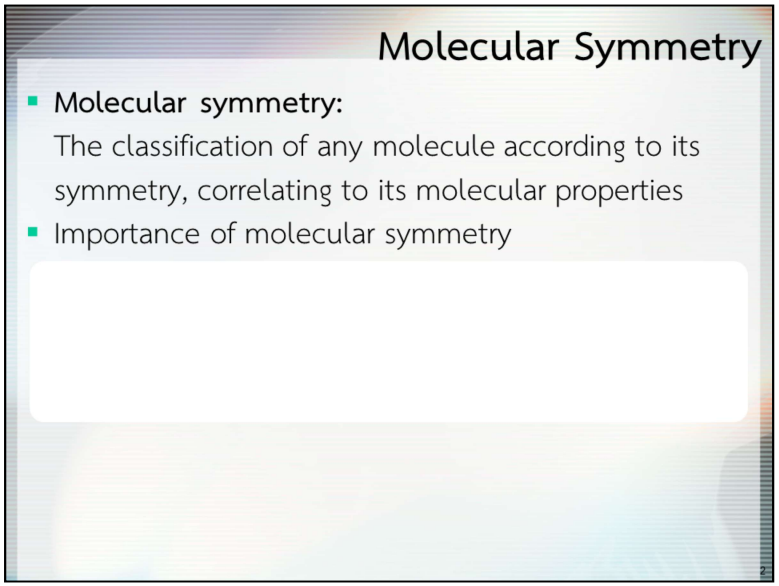
Physical Chemistry III (728342)

Chapter 5: Molecular Symmetry

Piti Treesukol
Kasetsart University
Kamphaeng Saen Campus



สมดุลของโมเลกุล เป็นการจำแนกชนิดของโมเลกุลตามสมมาตรของโมลกุลนั้น ๆ

ประโยชน์

1) ใช้ในการสร้างฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุล (LCAO-MO) โดยใช้หาค่า c

2) ใช้ในการพิจารณาว่าเทอมอินทิเกรตเทอมใดที่เป็นศูนย์ (จะได้ไม่ต้องคำนวณให้เสียเวลา)

3) ใช้ในการจำแนกออร์บิทัลที่เกิดจากการซ้อนเหลื่อมของออร์บิทัลเชิงอะตอม

4) ทำให้เกิดกฎการเลือกที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนสถานะในสเปกโทรสโคปี (IR, UV ฯลฯ)

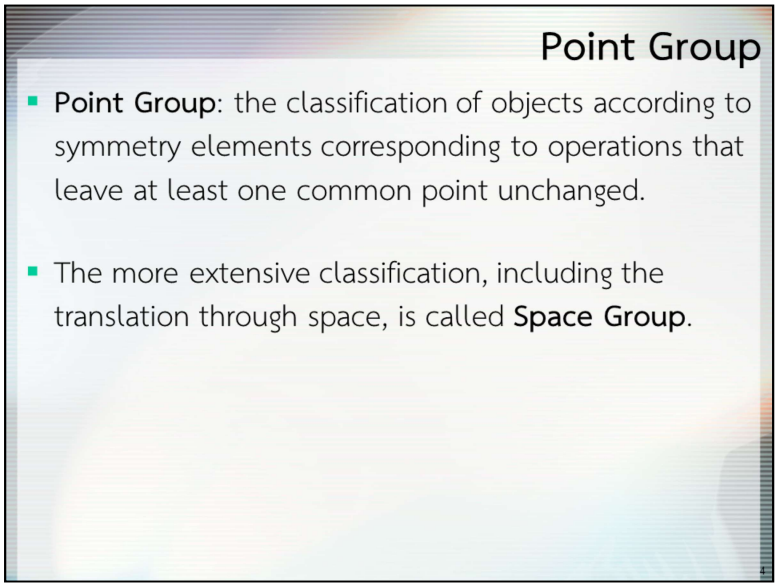
Group Theory

- The systematic discussion of symmetry is called **Group Theory.**
- The symmetry elements of objects
  - **Symmetry operation:** an action that leaves an object looking the same after it has been carried out
  - **Symmetry element:** an element (plane, line, point) that correlates to the specific symmetry operator (unchanged)

Symmetry Operation	Symmetry Elements
Rotation	Line (axis of rotation)
Reflection	Plane
Inversion	Point

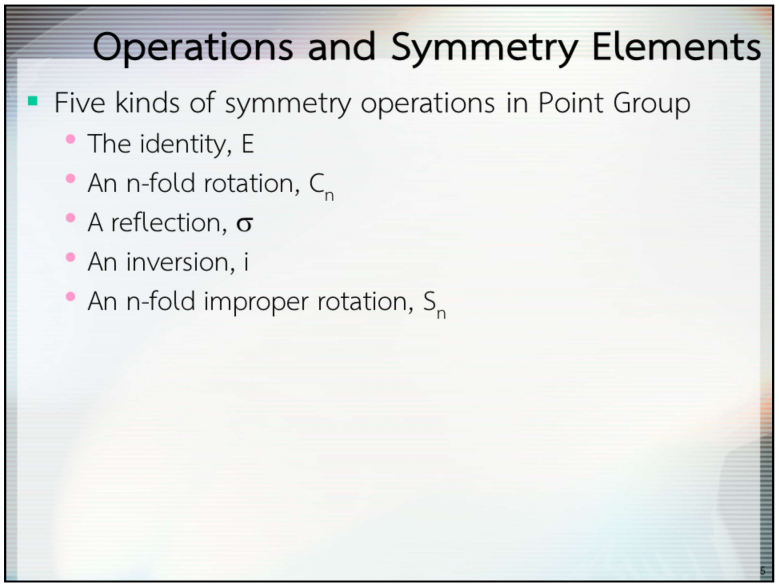
ทฤษฎีกลุ่ม เป็นการศึกษาเกี่ยวกับสมมาตรของโมเลกุล ในทฤษฎีกลุ่มจะมองสมมาตรของโมเลกุลว่าประกอบด้วย 2 ส่วน คือ

1) **การกระทำ โดยการกระทำที่ทำกับโมเลกุลแล้วทำให้โมเลกุลดูไม่เปลี่ยนแปลง ได้แก่ การหมุน การกลับด้าน(สะท้อนผ่านระนาบ) การสะท้อนผ่านจุด แต่ถ้าหมุนแล้วทำให้วัตถุเปลี่ยนแปลงไปเราจะไม่พิจารณาการกระทำนั้น**
2) **องค์ประกอบ คือสิ่งที่สัมพันธ์กับการกระทำ เช่นถ้าต้องการหมุน ต้องมีแกนหมุน การสะท้อนต้องมีระนาบสะท้อน (คล้ายกระจกเงา) การสะท้อนผ่านจุดต้องมีจุดศูนย์กลาง**



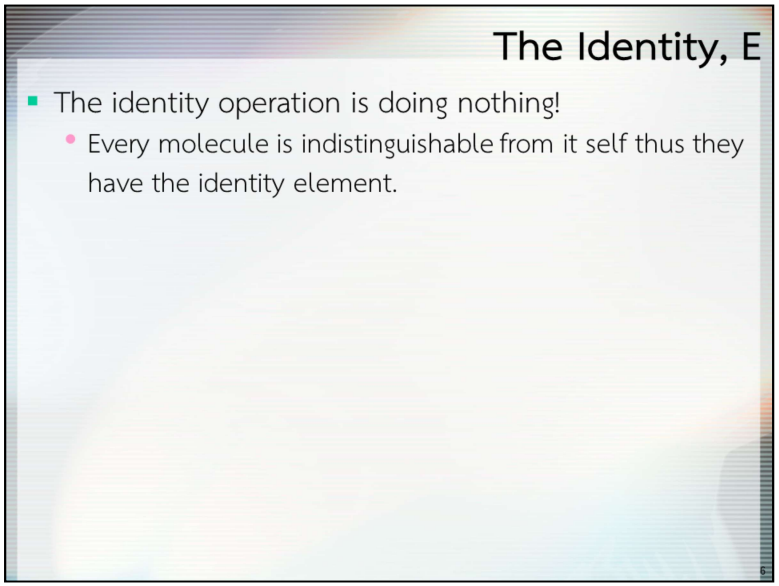
Point group คือการจำแนกวัตถุโดยใช้การกระทำที่ต้องมีอย่างน้อย 1 จุดของวัตถุที่ไม่เปลี่ยนแปลง (อยู่ที่เดิม) เช่นการหมุนจุดบนแกนจะคงที่ การสะท้อน จุดบนระนาบจะคงที่ การสะท้อนผ่านจุด จุดศูนย์กลางจะคงที่ ใช้สำหรับโมเลกุล หรือสารประกอบเชิงซ้อน

การพิจารณาวัตถุอีกแบบคือ Space group จะมีการกระทำที่จะมีการเลื่อนวัตถุ ทำให้ทุกจุดเปลี่ยนไป ใช้สำหรับการพิจารณาผลึก หรือการเกิดโพลิเมอร์



การกระทำ ที่สนใจใน point group มี 5 แบบ

1) **E ปล่อยไว้เฉย ๆ (ไม่ทำอะไร)**
2) **Cn การหมุน 1/n รอบ (C3 คือการหมุนโมเลกุล 1/3 รอบ หรือ หมุนโมเลกุล 120 องศา)**
3) **Sigma การสะท้อน**
4) **i การสะท้อนผ่านจุด**
5) **Sn การหมุน1/n รอบและสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกับแกนหมุน**

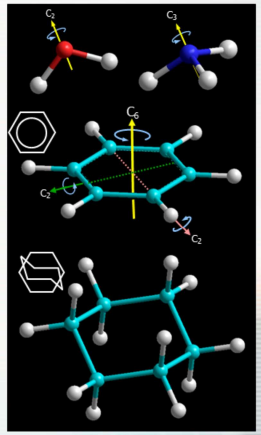


E ไม่ต้องทำอะไร

การกระทำแบบอื่นอาจได้ผลเหมือน E เช่น การหมุน C2 ถ้าหมุนต่อกัน 2 ครั้งจะทำให้โมเลกุลกลับมาเหมือนเดิม คือ C2xC2 = E

An n-fold Rotation, C_n

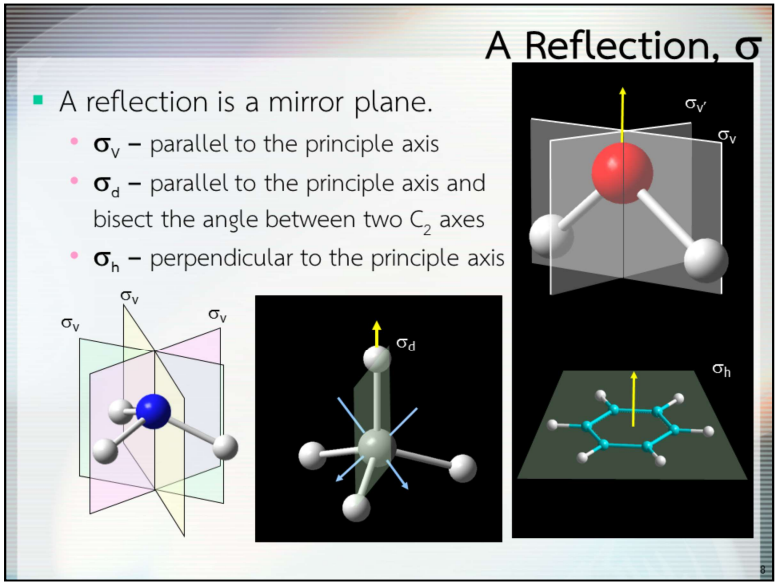
- An n-fold rotation about an n-fold axis of rotation, C_n, is a rotation through 360°/n
  - C_1 = E
  - C_2 = 180° rotation
  - C_3 = 120° rotation (C_3' and C_3")
  - C_6 = 60° rotation (C_1^1, C_1^2 ... C_1^5)
- If a molecule possesses several rotational axis, the one with the greatest value of n is called **the principal axis (Z)**.



Cn คือการหมุนรอบแกน 1/n รอบ ดังนั้นจะต้องมีแกนหมุน และเมื่อหมุนแล้วโมเลกุลจะต้องมีลักษณะคล้ายเดิม (ตำแหน่งอะตอมอาจจะสลับกันได้ เช่น H1 สลับกับ H2 แต่ต้องเป็นอะตอมชนิดเดียวกันเท่านั้น)

การหมุน Cn จะทำได้ n ครั้ง เช่น C4 จะทำได้ 4 ครั้ง คือ C4 (90 องศา) C4' (90+90 องศา) C4"(180+90 องศา) C4"' (270+90 องศา = 360 = E)

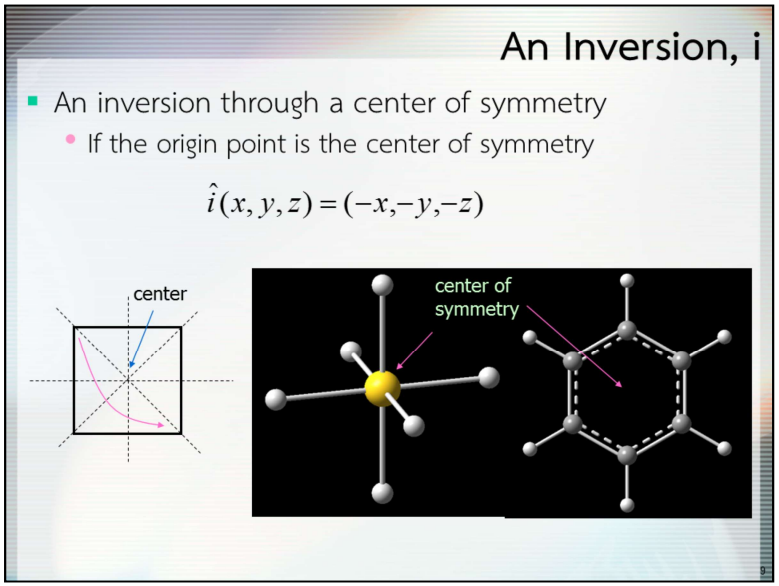
โมเลกุลบางโมเลกุลจะมีแกนหมุนหลายแกน ให้พิจารณาว่าแกนไหนมีค่า n มากสุดจะเรียกว่าแกนหลัก (principal axis : Z)



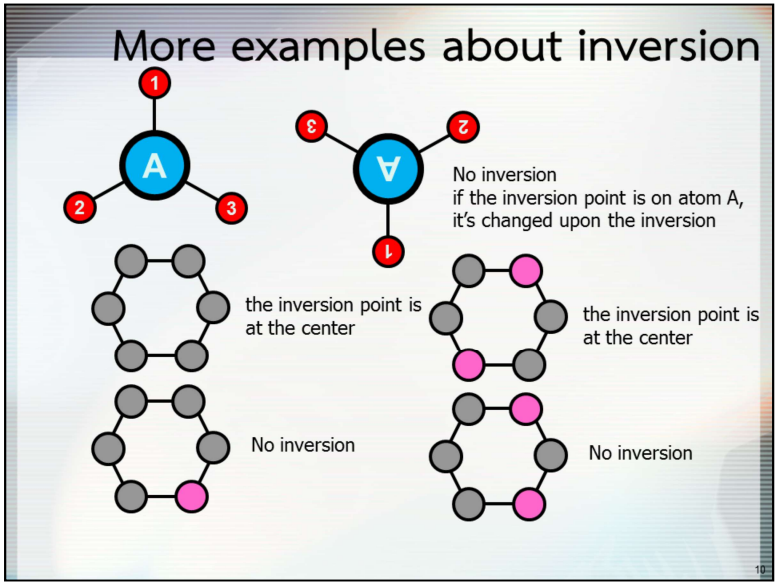
Sigma คือการสะท้อนผ่านระนาบ ดังนั้นต้องมีระนาบสะท้อน (ทำหน้าที่คล้ายกระจก) วัตถุทีอยู่บนระนาบจะไม่เปลี่ยนแปลง วัตถุที่ไม่ได้อยู่บนระนาบจะถูกสะท้อนไปยังฝั่งตรงข้าม

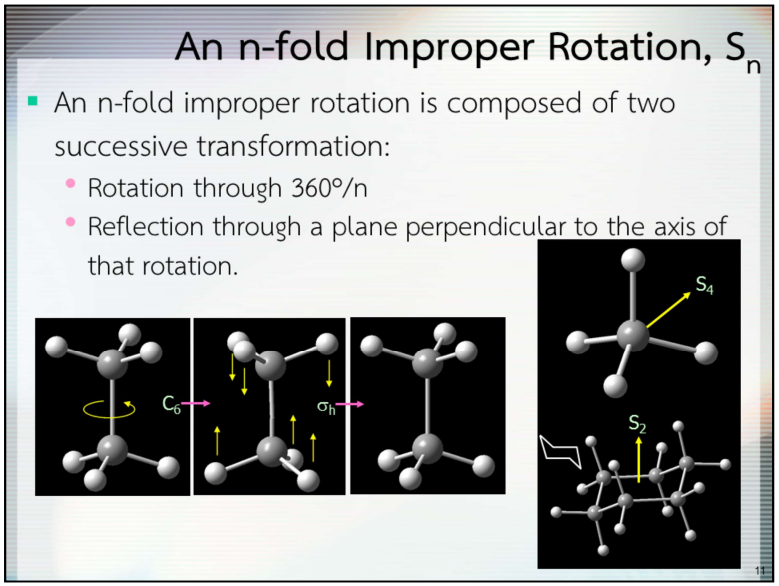
ระนาบสะท้อนที่เป็นไปได้ คือสะท้อนแล้วต้องได้โมเลกุลคล้ายเดิม ดังนั้นโมเลกุลอาจมีระนาบสะท้อน อันเดียว หลายอัน หรือไม่มีเลย กรณีที่มีระนาบสะท้อนที่เป็นไปได้หลายอันจะจำแนกเป็นชนิดต่าง ๆ คือ

1) Sigma v ระนาบนี้จะวางตัวขนานกับแนวของแกนหมุนหลัก (Z)
2) Sigma h ระนาบนี้จะวางตัวตั้งฉากกับแนวของแกนหมุนหลัก (Z)
3) Sigma d ระนาบนี้จะวางตัวขนานกับแนวของแกนหมุนหลัก (Z) และอยู่ระหว่างแกนหมุน C2 อื่น 2 แกน

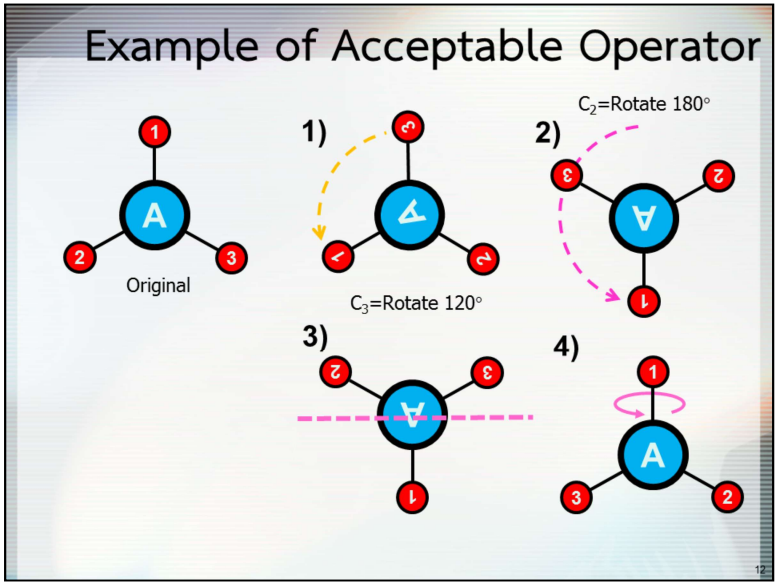


Inversion การสะท้อนผ่านจุด อะตอมทุกอะตอมที่ไม่ได้อยู่บนจุดสะท้อน จะถูกสะท้อนให้ไปอยู่อีกฟากของจุด (ขึ้นกับตำแหน่งของอะตอมแต่ละอะตอม)


More examples about inversion
1
A
2
3
3
A
2
1
No inversion
if the inversion point is on atom A,
it's changed upon the inversion
the inversion point is
at the center
No inversion
the inversion point is
at the center
No inversion
10

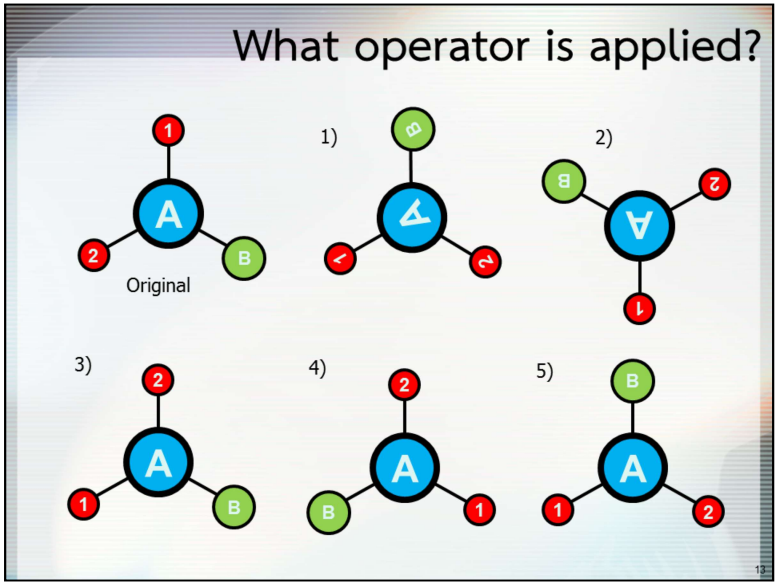


Sn ประกอบด้วยการกระทำ 2 อย่างร่วมกัน คือหมุนรอบแกน จากนั้นสะท้อนผ่านระนาบที่ตั้งฉากกันแกนหมุนนั้น



พิจารณาการกระทำต่อโมเลกุล AX_3 (สามเหลี่ยมระนาบ)

1) C3 (หมุน 120° รอบแกนที่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล ที่อะตอม A) ได้รูปคล้ายเดิม (จากอะตอม 1, 2, 3 สลับที่กัน แต่เนื่องจากทั้งสามอะตอมเป็นอะตอมชนิดเดียวกันจึงแยกความแตกต่างไม่ได้) การกระทำนี้ใช้ได้
2) C2 (หมุน 180° รอบแกนที่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล ที่อะตอม A) ได้ตำแหน่งอะตอมที่ต่างไป (ไม่ซ้อนกับของเดิมพอดี) การกระทำนี้ใช้ไม่ได้
3) สะท้อนผ่านระนาบที่แสดงด้วยเส้นสีชมพู ได้ตำแหน่งอะตอมที่ต่างไป การกระทำนี้ใช้ไม่ได้
4) หมุนรอบแกน 1-A เป็นมุม 180° จะได้รูปคล้ายเดิม การกระทำนี้ใช้ได้
หรือ สะท้อนผ่านระบาบที่อยู่ในแนว 1-Aและตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล การกระทำนี้ใช้ได้



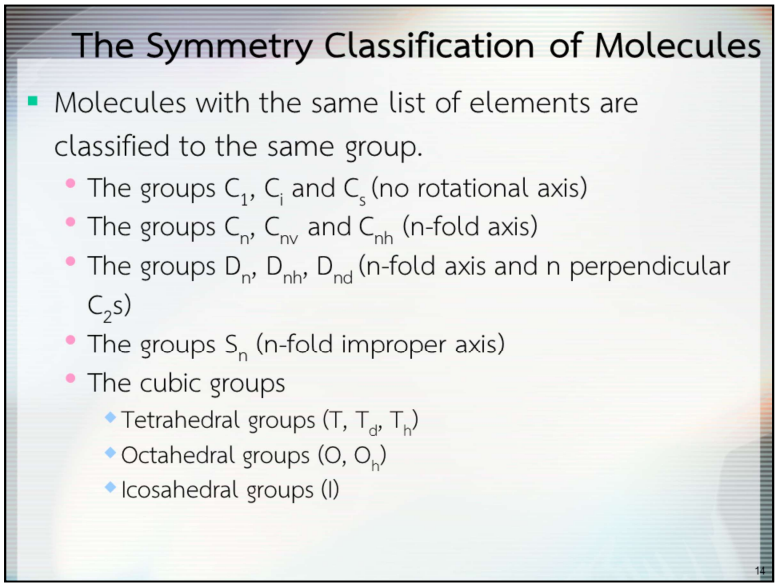
โมเลกุล ABX_2 เมื่อถูกกระทำด้วยวิธีต่าง ๆ จะได้รูปร่างต่าง ๆ ที่อาจเหมือนหรือต่างจากต้นฉบับ

ต้องพิจารณาว่าโมเลกุลที่ได้แต่ละรูปเกิดจากการทำอะไรกับต้นฉบับ (หมุน สะท้อน ฯลฯ) และองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องคืออะไร (แกนหมุน ระนาบสะท้อน จุดสะท้อน ฯลฯ)

การกระทำใดที่ยอมรับ (สมมาตร) ได้บ้าง

เช่น รูปที่ 1) ได้จากการหมุน 120° (ทวนเข็มนาฬิกา) รอบแกนที่ผ่านอะตอม A และตั้งฉากกับระนาบ และจะเห็นว่าได้ตำแหน่งที่ได้ต่างจากเดิม (อะตอมสีเขียวย้ายขึ้นไปอยู่ข้างบนแทนที่จะอยู่ด้านขวาเหมือนตอนเริ่มต้น) แสดงว่าการกระทำนี้ไม่สอดคล้องกับสมมาตรของโมเลกุลนี้

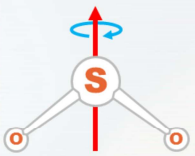
รูปที่ 2) ได้จากการสะท้อนผ่านจุด (inversion) เมื่อจุดสะท้อนอยู่ที่ตำแหน่งอะตอม A การกระทำนี้ไม่สอดคล้องกับสมมาตรของโมเลกุลนี้



การระบุชนิดของสมมาตร (point group) สำหรับโมเลกุล กำหนดโดยสัญลักษณ์เช่น C_X, D_X, S_X หากทราบชนิดสมมาตรของโมเลกุล จะสามารถทราบข้อมูลอื่น ๆ เช่นกระทำใดที่ทำแล้วโมเลกุลยังเหมือนเดิม โดยดูจากตารางของแต่ละสมมาตร ที่เรียกว่า character table

Example of Character Table

- The characters of all representations are tabulated in a character table.



C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	h=4	
A_1	1	1	1	1	Z	z^2, y^2, x^2
A_2	1	1	-1	-1		xy
B_1	1	-1	1	-1	X	xz
B_2	1	-1	-1	1	y	yx

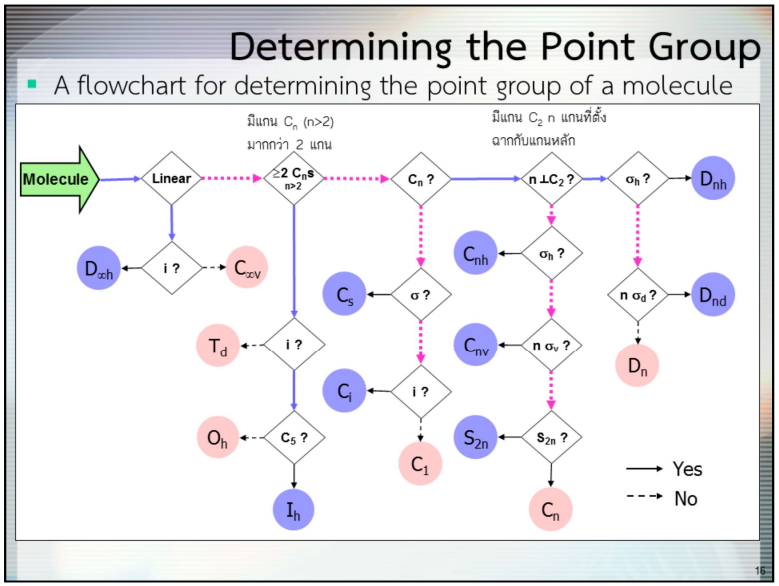
15

ตัวอย่างตารางของสมมาตร C2v

โมเลกุล SO_2 มีสมมาตรแบบ C_{2v} และจากตาราง character table ของสมมาตรแบบ C_{2V} ระบุว่าจะมีการกระทำ 4 อย่างที่ทำให้ได้โมเลกุลรูปร่างเหมือนเดิม คือ E, C_2v, σ_V, σ'_V

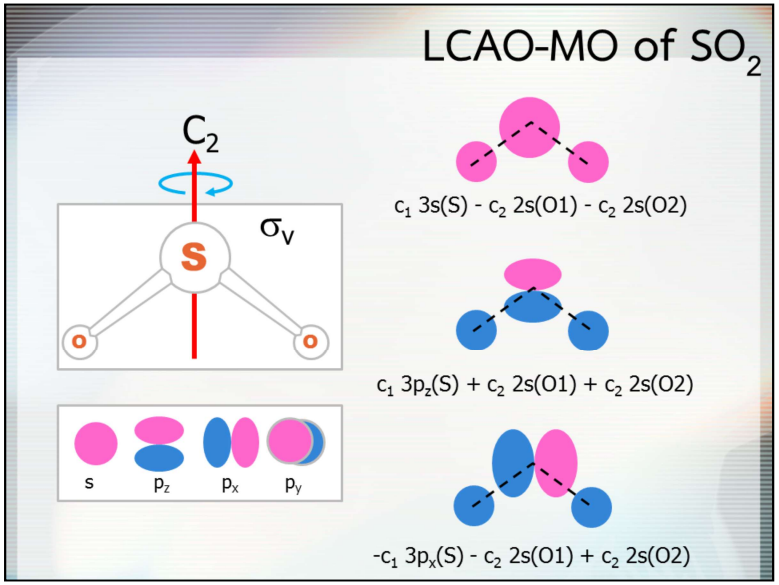
หากโมเลกุลมีสมมาตรแบบ SO_2 MO จะมีสมมาตรย่อยได้ 4 แบบ คือ A1, A2, B1, B2 ส่วนจะเป็นแบบใดขึ้นกับโมเลกุลและรูปแบบของ MO

ถ้า MO ใดไม่ได้มีสมมาตรย่อยเป็นแบบในแบบหนึ่งใน 4 แบบ จะถือว่าเป็น MO ที่ไม่สามารถเอาไปใช้ได้



การระบุชนิดสมมาตรของโมเลกุลหาได้จากการพิจารณาโมเลกุลว่ามีสมบัติอะไรบ้างตามแผนผัง

ให้เริ่มจากลูกศรเขียว พิจารณาว่าโมเลกุลเป็นเส้นตรงหรือไม่ ถ้าไม่ใช่ ให้ตามลูกศรที่เป็นเส้นประ คือพิจารณาว่ามีแกน Cn เมื่อ n>2 หรือไม่ แต่ถ้าเป็นเส้นตรงให้ตามลูกศรทึบ (สีฟ้า) โดยพิจารณาว่ามี inversion หรือไม่ ถ้ามีจะตรงกับ point group แบบ $D_{\infty h}$ แต่ถ้าไม่มี inversion จะเป็น point group แบบ $C_{\infty h}$ และเมื่อทราบชนิดของ point group ของโมเลกุลที่สนใจแล้ว เราจะหาข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับสมมาตรของโมเลกุลนั้นได้จากตารางเฉพาะของ point group ที่เรียกว่า character table สำหรับสมมาตรชนิดนั้น ๆ ต่อไป



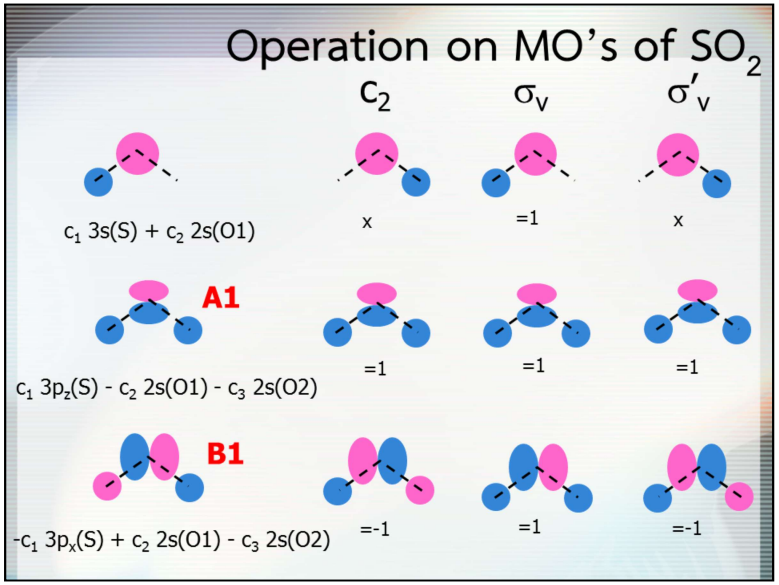
ประโยชน์ ของ point group ในวิชานี้คือการหาฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุล โดยวิธี LCAO-MO

พิจารณาโมเลกุล SO_2 โดยจะมี AO ประกอบด้วย 1s(S), 2s(S), 2px(S), 2py(S), 2pz(S), **3s(S), 3px(S), 3py(S), 3pz(S)**, 1s(O1), **2s(O1), 2px(O1), 2py(O1), 2pz(O1)**, 1s(O2), **2s(O2), 2px(O2), 2py(O2), 2pz(O2)** แต่เราอาจพิจารณาเฉพาะ AO สำหรับวาเลนซ์อิเล็กตรอนเท่านั้น (เฉพาะที่เป็นตัวหนา)

หากกำหนดให้แกน C2 คือลูกศรสีแดงที่แสดงในภาพ p_z คือ ออร์บิทัลที่วางตัวในแนวลูกศร p_x วางตัวในแนวขวาง และ p_y ยื่นเข้า-ออก จากหน้าจอ

ดังนั้นหากต้องการสร้าง MO จาก AO สามารถลองสร้างได้ง่าย ๆ (แต่ใช้ได้หรือเปล่าต้องพิจารณาอีก)

เช่น MO = c_1 3s(S) + c_2 2s(O1) + c_2 2s(O2) หรือ c_1 3p_z(S) - c_2 2s(O1) - c_2 2s(O2) โดยหากกำหนดให้ c เป็นค่าบวก ถ้า c มาก AO จะมีขนาดใหญ่ ถ้าหน้า c เป็นลบ สีจะสลับไป (ชมพูเป็นฟ้า และฟ้าเป็นชมพู)



การพิจารณาว่า MO ที่สร้างขึ้นมาใช้ได้หรือไม่ ต้องพิจารณาจากสมมาตรของออร์บิทัล (ดูรูปร่างออร์บิทัล) เทียบกับสมมาตรของอะตอม (ดูรูปร่างโมเลกุล)

การพิจารณาสมมาตรของออร์บิทัลต้องพิจารณาเครื่องหมาย +/- หรือสีของออร์บิทัล (มี 2 สีที่ต่างกัน)

ตัวอย่าง โมเลกุล SO2 มีสมมาตรเป็น C2V หากลองเขียน MO มา 3 แบบ มีรูปร่างดังภาพ ต้องพิจารณาว่า MO ทั้ง 3 แบบนั้นมีสมมาตรแบบเดียวกับโมเลกุลหรือไม่

สมมาตร C2V มีการกระทำอยู่ 4 อย่าง (ทราบจากตาราง character table) คือ

- E (ไม่ต้องทำอะไร)
- C_2 คือการหมุนรอบแกน C_2
- σ_v คือการสะท้อนผ่านระนาบของโมเลกุล
- σ_v คือการสะท้อนผ่านระนาบที่ขนานกับ C_2 แต่ตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล

หากกระทำการใด ๆ กับออร์บิทัลแล้วได้ออร์บิทัลรูปร่างเหมือนเดิมและสีเหมือนเดิม จะกำหนดให้เป็น 1 หากได้ออร์บิทัลรูปร่างเหมือนเดิม แต่สีสลับกันจะกำหนดให้เป็น -1 หากรูปร่างไม่เหมือนกัน หรือรูปร่างเหมือนกันแต่สีผิดเพี้ยนไปบางส่วน จะถือว่า MO นั้นผิดกฎและใช้ไม่ได้ทันที

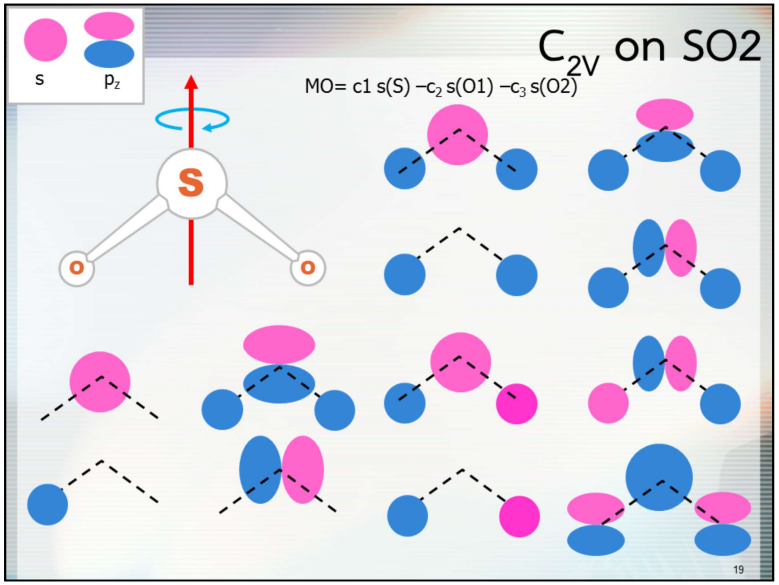
การกระทำ E จะให้ผลเป็น 1 เสมอ (เพราะไม่ได้ทำอะไร ก็จะได้รูปร่างออร์บิทัลเหมือนเดิมและสีเหมือนเดิม) ในขณะที่การ

กระทำอื่น จะให้ผลเป็น +1 -1 หรือใช้ไม่ได้

ดังนั้นจากตัวอย่างในสไลด์ MO อันบนสุดใช้ไม่ได้ เพราะการกระทำ C_2 และ σ'_V ไม่ได้ให้ผลที่เหมือน (1) **หรือตรงข้ามกับอันเดิม** (-1) **ในขณะที่ MO ที่เหลือ ให้ผลเป็น 1 หรือ -1**

MO : c1 $3p_z$(S) - c2 2s(O1) - c3 2s(O2) **จะให้ผลเป็น** 1(E) 1(C_2) 1(σ_V) 1(σ'_V) **เมื่อนำไปเทียบกับตาราง** character table **จะพบว่าตรงกับ สมมาตรย่อยแบบ** A1

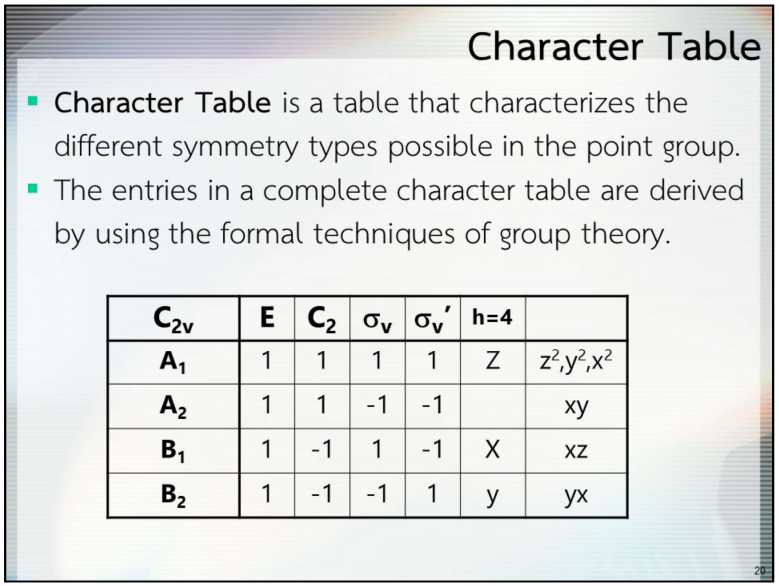
MO : c1 $3p_x$(S) + c2 2s(O1) - c3 2s(O2) **จะให้ผลเป็น** 1(E) -1(C_2) 1(σ_V) -1(σ'_V) **เมื่อนำไปเทียบกับตาราง** character table **จะพบว่าตรงกับ สมมาตรย่อยแบบ** B1



พิจารณา MO ต่อไปนี้ว่าเกิดจาก AO ใด และควรมีรูปแบบ LCAO-MO อย่างไร

จากนั้นพิจารณาว่าเมื่อกระทำแต่ละอย่างกับ MO แต่ละแบบแล้ว ได้รูปร่างและสีที่เหมือนเดิม (1) หรือ รูปร่างเหมือนเดิมแต่สลับสี (-1) จึงจะถือว่า MO นั้นใช้ได้ แต่ถ้ากระทำแล้วไม่เหมือนเดิม หรือสีเพี้ยนไปแม้แต่การกระทำเดียว ออร์บิทัลนั้นจะใช้ไม่ได้

จากนั้นระบุชนิดของสมมาตรย่อยของแต่ละ MO และระบุว่า MO นั้นใช้ได้หรือไม่

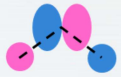


Character table **คือตารางที่ให้ข้อมูลสมบัติต่าง ๆ ของแต่ละ** point group

เช่น $C_{2V}(E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v)$ **หมายความว่าถ้าโมเลกุลมี** Point group **เป็น** C2V **จะมีการกระทำอยู่ 4 แบบที่กระทำแล้วยังได้โมเลกุลที่คล้ายเดิม**

Operation & Matrix

$-c_1\ 3p_x(S) + c_2\ 2s(O1) - c_3\ 2s(O2)$

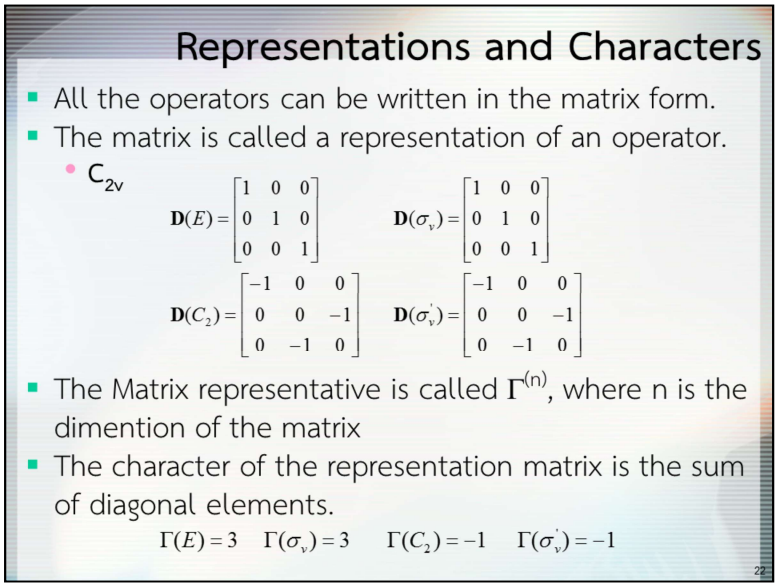


B1

$$\hat{C}_2(3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2}) = (3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2}) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} = (-3p_S, -2s_{O2}, -2s_{O1})$$

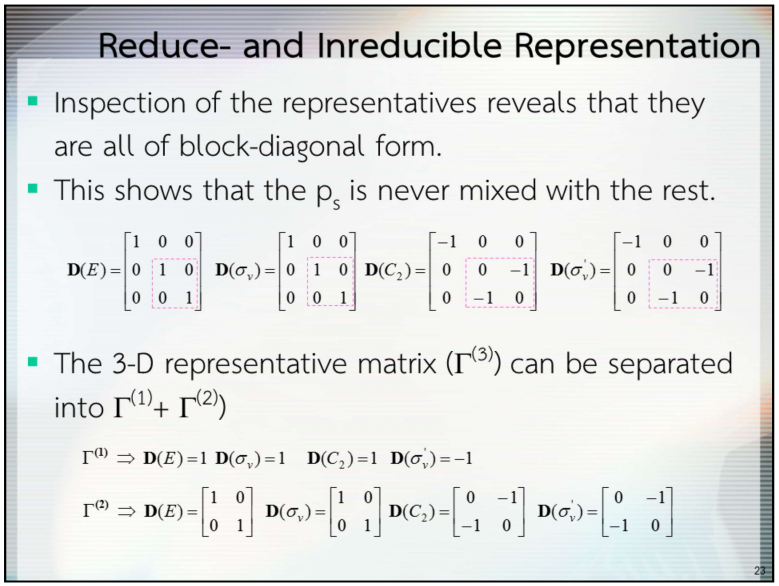
$$\hat{\sigma}_v(3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2}) = (3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2}) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2})$$

$$\hat{\sigma}'_v(3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2}) = (3p_S, 2s_{O1}, 2s_{O2}) \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} = (-3p_S, -2s_{O2}, -2s_{O1})$$



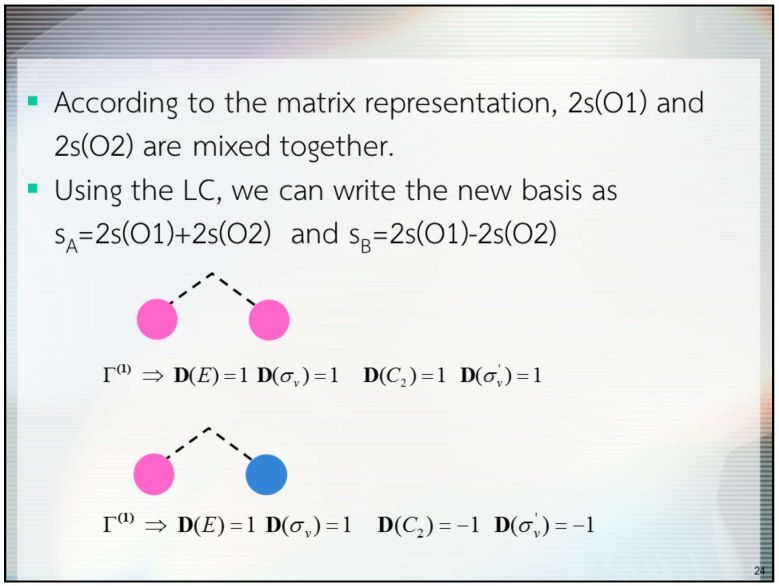
การกระทำ ที่ทำกับโมเลกุลสามารถแทนได้โดยใช้เมตริกซ์ ที่เรียกว่า ตัวแทน (representation) ของตัวกระทำ เมตริกซ์นั้นจะเรียกว่า Matrix representative ซึ่งจะมีมิติ (n) แตกต่างกันได้ขึ้นกับจำนวน AO ที่ใช้ในการสร้าง MO และเมื่อเอาตัวเลขในแนวแทยง(บนซ้ายไปล่างขวา)ของเมตริกซ์มาบวกกัน ตัวเลขที่ได้จะเรียกว่า character

Matrix ที่ใช้เป็นตัวแทนการกระทำนี้อาจมีค่าแตกต่างกันได้ขึ้นกับลำดับของ AO ที่ใช้และชนิดของ AO ที่ใช้ในการสร้าง MO สัญลักษณ์ Γ เรียกว่า reducible representation



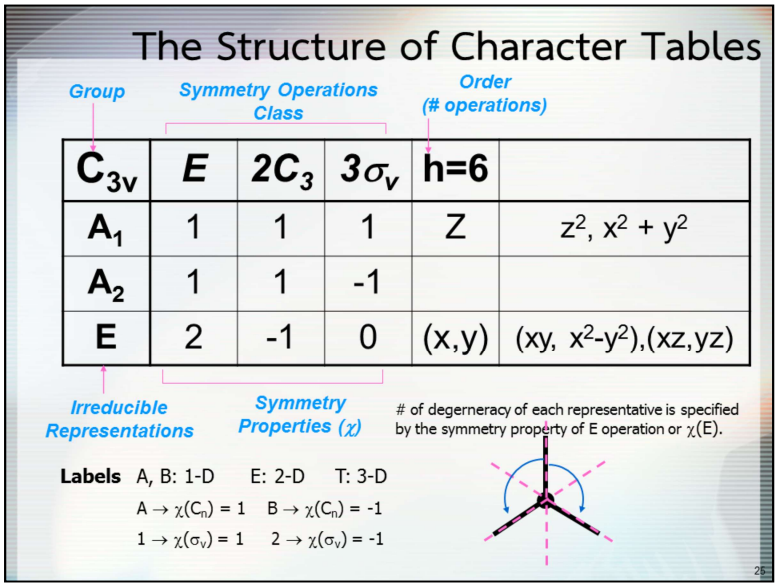
เมื่อพิจารณา MO ที่ประกอบด้วย 3 AO จะได้เมตริกซ์ที่มีขนาด 3x3 และค่า Γ จะมีค่ามากสุดคือ 3 เมื่อพิจารณา เมตริกซ์จะพบว่าการกระทำทั้ง 4 อย่างอาจจะสลับระหว่าง AO 2s (O1) และ 2s (O2) แต่จะไม่ยุ่งกับ $3p_x$ (S) นั่นหมายความว่าเราสามารถแยกออร์บิทัลสองกลุ่มนี้ออกจากกันได้ โดยกลุ่มแรกมี1AO คือ $-3p_x$(s) (1มิติ Γ^1) และกลุ่มที่สองมี 2 AO คือ 2s(O1)-2s(O2) (2 มิติ Γ^2)

Reducible representation สามารถแตกออกเป็น Irreducible representation หลายอันได้



หากพิจารณาว่า MO ประกอบด้วย 2AO จะทำให้ได้เมตริกซ์ที่มีขนาด 2x2

แต่หากพิจารณาว่า MO ประกอบด้วย 1 orbital ซึ่งเป็นผลรวมของ 2 AO จะทำให้ได้เมตริกซ์ขนาด 1x1



องค์ประกอบของ character tables

หัวตาราง ประกอบด้วย ชนิดและจำนวน operator ที่ต่างกัน

- E คือ identity มี 1 อัน
- $2C_3$ หมายถึงการกระทำ C_3 มี 2 อัน (อันแรกคือ หมุน 120 $^{\circ}$ และอันที่สองคือหมุนอีก 120 $^{\circ}$ เป็น 240°)
- $3\sigma_V$ หมายถึงมีระนาบที่ขนานกับแกน C_3 รวม 3 ระนาบ
- h6 หมายถึงมี operator รวม 6 อัน

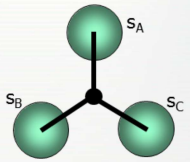
ตัวอักษร(+ตัวเลข) เช่น A1, E ฯลฯ แทนชนิดของสมมาตรย่อยหรือ irreducible representations

ตัวเลขในตารางแทนผลรวมแนวแทยงของเมตริกซ์ เรียกว่า χ

The Classification of LC of Orbitals

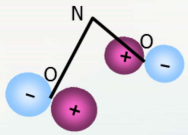
- NH_3
  - LCAO: $\psi_1 = \psi_A + \psi_B + \psi_C$

    $\chi(E) = 1 \quad \chi(C_3) = 1 \quad \chi(\sigma_v) = 1$



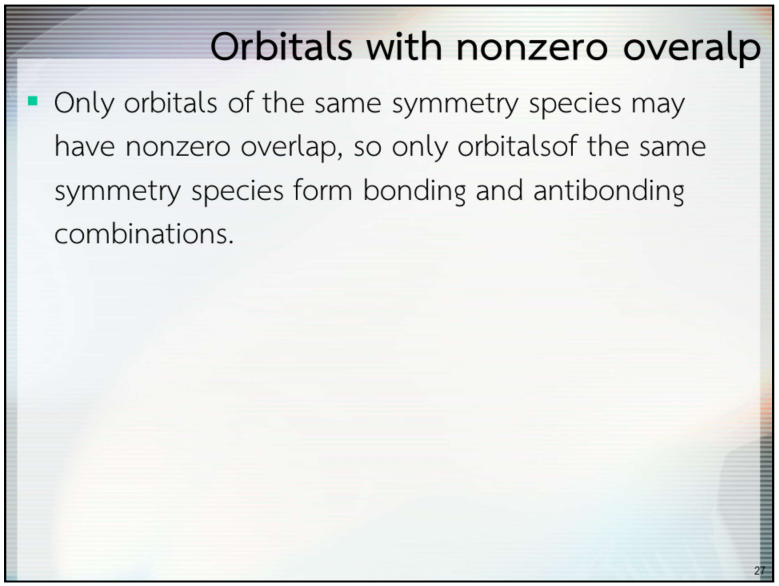
    this orbital is of symmetry species A1 and it contributes to a_1 MO in NH_3.

- NO_2 $\psi_1 = \psi_A - \psi_B$
  - LCAO: $\chi(E) = ? \quad \chi(C_2) = ? \quad \chi(\sigma_v) = ? \quad \chi(\sigma_v') = ?$



26

พิจารณา MO ของ NH3 ซึ่งประกอบด้วย 2s(H) 3 AO รวมกัน (ไม่แยกเป็น H1, H2, H3) เมตริกซ์ที่ได้จะเป็นขนาด 1x1



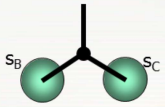
ออร์บิทัลที่มีสมมาตร(ย่อย)เหมือนกัน จะมี overlap integral ที่ไม่เป็นศูนย์
นั้นหมายความว่าออร์บิทัลที่จะสร้าง bonding หรือ antibonding ได้ จะต้องมีสมมาตรเหมือนกัน

Vanishing Integrals & Orbital Overlap

- The value of integrals and orbital overlap is independent of the orientation of the molecule.

$$I = \int f_1 f_2 d\tau$$

  - I is invariant under any symmetry operation of the molecule, otherwise it must be zero.
  - For I not to be zero, the integrand $f_1 f_2$ must have symmetry species A_1.
- Example: f_1 = s_B and f_2 = s_C of NH_3



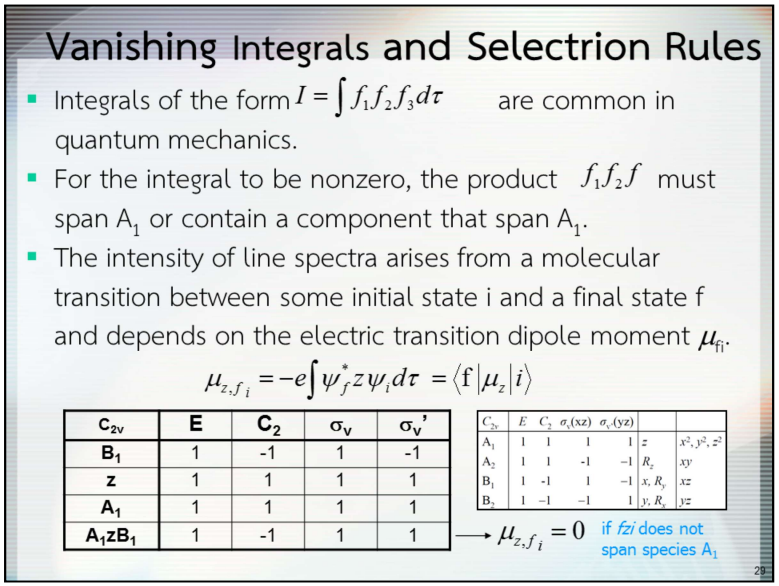
f_1:	1	1	1
f_2:	2	−1	1
$f_1 f_2$:	2	−1	1

→ not A_1 $\quad I = \int s_B s_C d\tau = 0$

- Problem: f_1 = s_N and f_2 = $s_A + s_B + s_C$ of NH_3

$$I = \int f_1 f_2 d\tau = 0 \quad ?$$

การพิจารณาว่าการอินทิเกรตออร์บิทัลสองออร์บิทัลจะเป็นศูนย์หรือไม่ ต้องพิจารณาสมมาตรย่อยของแต่ละออร์บิทัล (ดูค่า χ) หากเอา χ แต่ละตัวของทั้งสองฟังก์ชันคูณกันแล้วได้สมมาตรแบบ A1 (ได้ 1 ทุกตัว) แสดงว่าไม่เป็นศูนย์



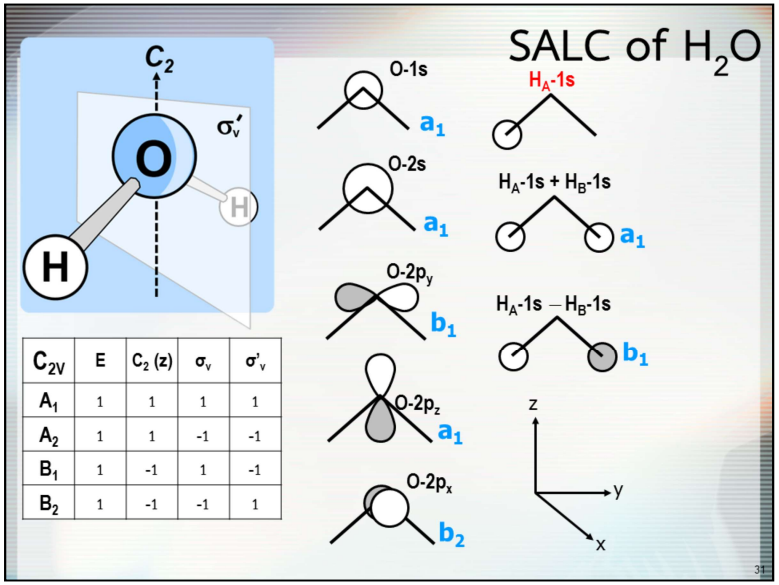
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
B_1	1	-1	1	-1
z	1	1	1	1
A_1	1	1	1	1
$A_1 z B_1$	1	-1	1	1

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
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	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

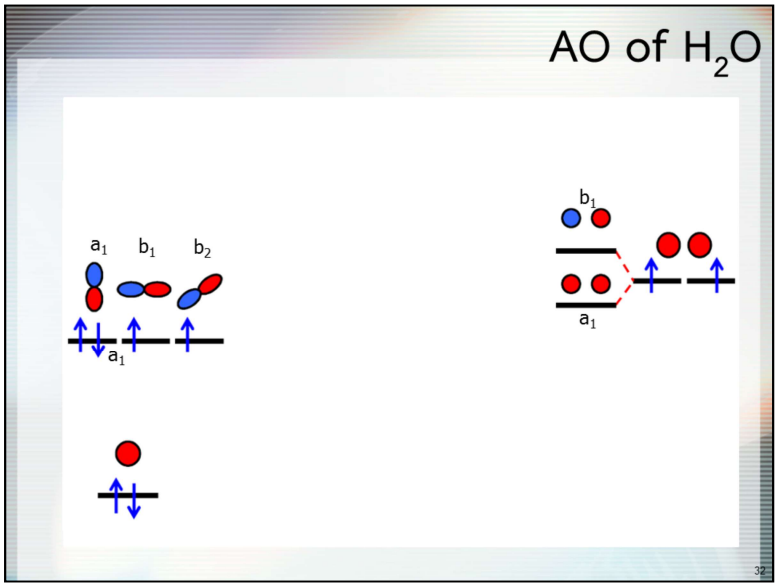
หากมีการอินทิเกรทฟังก์ชันมากกว่า 2 ฟังก์ชัน ค่า χ ของทุกฟังก์ชันคูณกันต้องมีค่าเป็น +1 ทุกตัว (A1) ผลอินทิเกรตจึงจะไม่เป็นศูนย์

- In many cases, the product of functions f_1 and f_2 spans a sum of irreducible representations.
- In these cases, we have to decompose the reducible representation into irreducible representations

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
A_2+B_1	2	0	0	-2



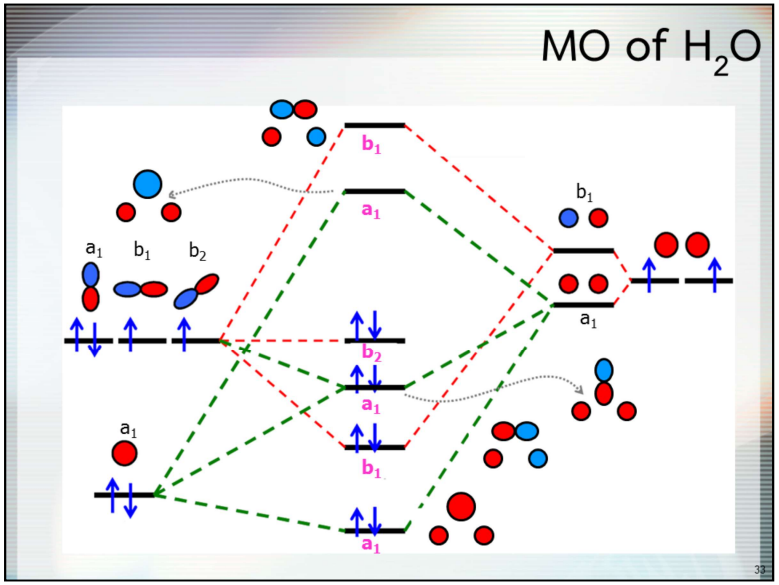
C_{2V}	E	C_2 (z)	σ_v	σ'_v
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1



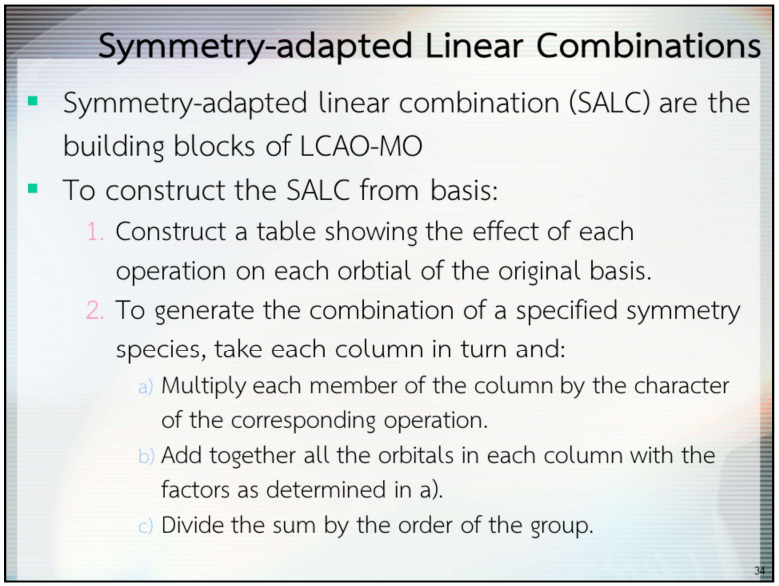
AO ของน้ำ ประกอบด้วย AO ของ O และ AO ของ 2 H

เราจะรวม AO ของ H2 ตัวเข้าด้วยกัน เป็น 1s(H1)+1s(H2) ซึ่งมีสมมาตรแบบ A1 และ 1s(H1)-1s(H2) มีสมมาตรแบบ B1

ในขณะที่ AO ของ O ซึ่งมี 4 ออร์บิทัลคือ 2s, 2px, 2py, 2pz ซึ่งจะมีสมมาตรย่อยแตกต่างกันไป



เมื่อนำ AO(O) มารวมกันกับ AO(H2) ผลรวมที่ได้จะต้องมีสมมาตรย่อยที่สอดคล้องกับสมมาตรของโมเลกุล



ขั้นตอนการสร้าง LCAO-MO โดยใช้สมมาตร

กำหนด basis function

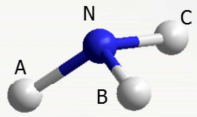
1) **สร้างตารางแสดงผลที่เกิดขึ้นกับแต่ละเบซิสฟังก์ชัน เมื่อถูกกระทำโดยการกระทำต่าง ๆ**
2) **ในแต่ละคอลัมน์**
   - **คูณสมาชิกแต่ตัวในคอลัมน์ด้วยค่า character ของการกระทำนั้น (ดูจากตาราง character table)**
   - **รวมทุกออร์บิทัลในคอลมันเดียวกัน**
   - **หารผลรวมด้วย อันดับของกลุ่ม (h)**

Example of building SALC

- s-orbitals of NH_3
  - Original basis are s_N, s_A, s_B, s_C

NH_3	Original basis			
	s_N	s_A	s_B	s_C
E	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^+	s_N	s_B	s_C	s_A
C_3^-	s_N	s_C	s_A	s_B
σ_v	s_N	s_A	s_C	s_B
σ_v'	s_N	s_B	s_A	s_C
σ_v''	s_N	s_C	s_B	s_A

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0



For A_1 combination (1,1,1,1,1,1)

$$\psi_1 = \tfrac{1}{6}\left(s_N + s_N + \ldots s_N\right) = s_N$$

$$\psi_2 = \psi_3 = \psi_4 = \tfrac{1}{6}\left(s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C\right) = \tfrac{1}{3}\left(s_A + s_B + s_C\right)$$

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + c_4\psi_4 = c_N s_N + c_H s_H$$

when $s_H = \left(s_A + s_B + s_C\right)$

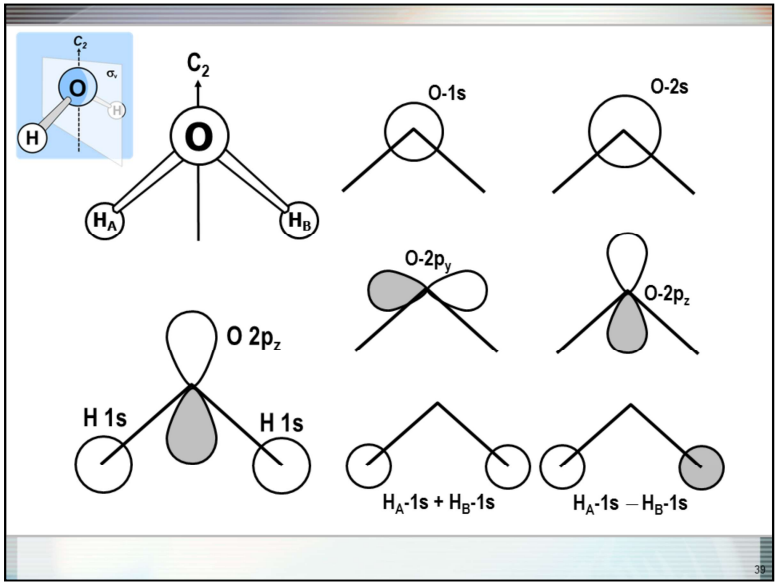
C_2	E	C_2	linear, rotations	quadratic
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

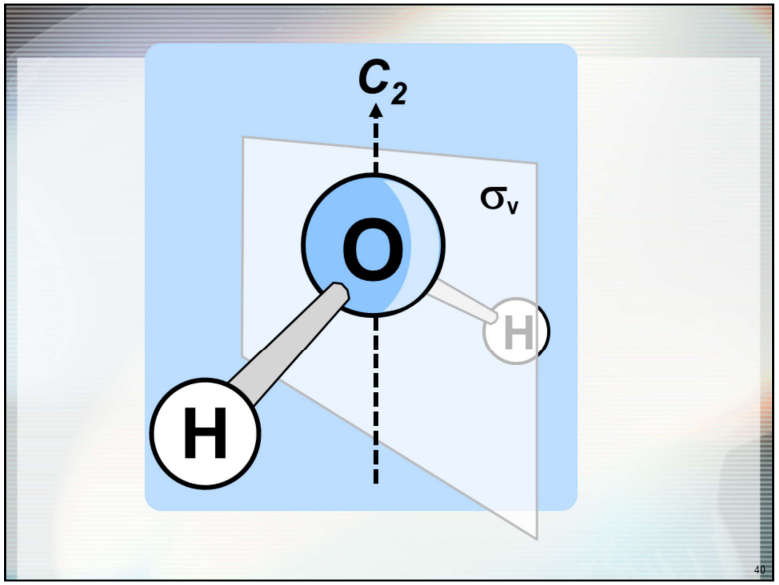
C_{2h}	E	C_2 (z)	i	σ_h	linear, rotations	quadratic
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

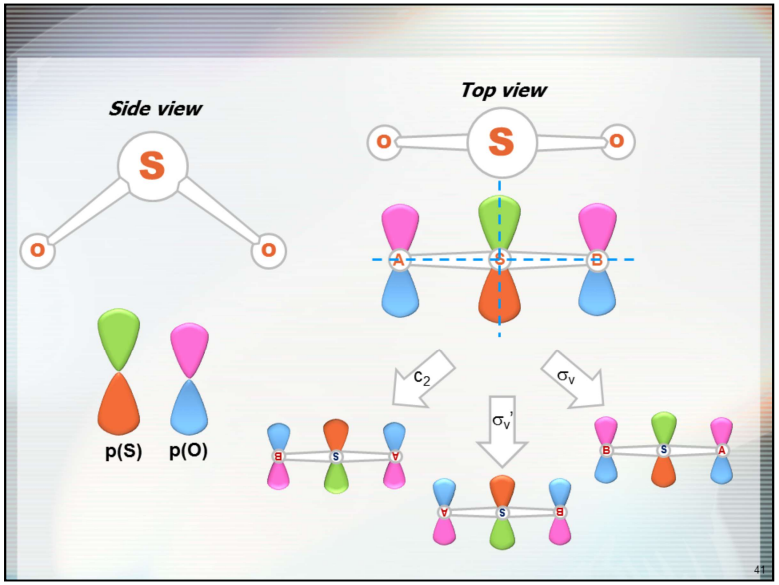
C_{2V}	E	C_2 (z)	σ_v	σ'_v	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3V}	E	$2C_3$ (z)	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
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) (xz, yz)

	E	C_2 (z)	i	σ_h	linear, rotations	quadratic
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

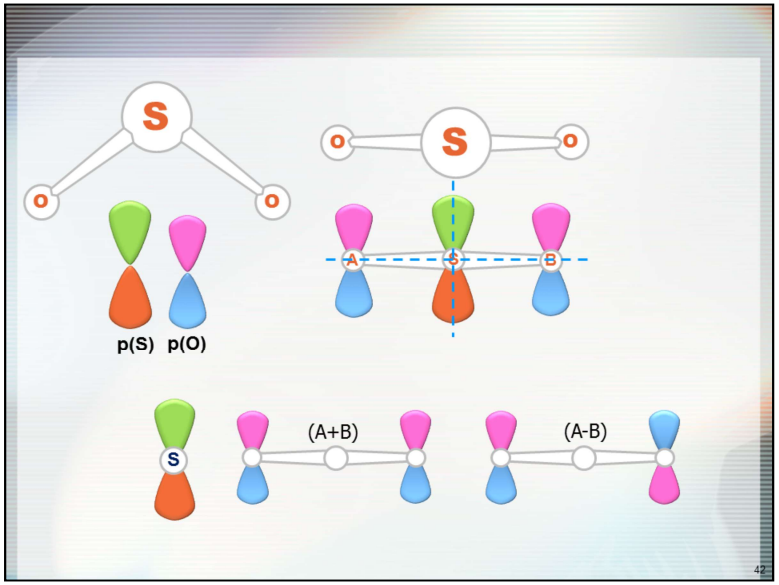

C2
σv
O
H
H
C2
O
HA
HB
O-1s
O-2s
O-2py
O-2pz
O 2pz
H 1s
H 1s
HA-1s + HB-1s
HA-1s – HB-1s


C_2
σ_v
O
H
H



ตัวอย่าง หากพิจารณา p-orbital ของอะตอมในโมเลกุล SO2 โดยพิจารณาเฉพาะ p-orbital ที่วางตัวในแนวตั้งฉากกับระนาบของโมเลกุล (แสดงในรูป) จะพบว่าการกระทำที่สนใจคือการกระทำแล้วทำให้ได้โมเลกุล SO2 ที่วางตัวแบบเดิม (แต่อะตอม O อาจจะสลับที่กันได้ เพราะแยกไม่ออก) ซึ่งมี 4 ชนิด (ดูได้จาก character table ของ C2V ซึ่งเป็น point group ของ SO2)

แต่เมื่อเราพิจารณาออร์บิทัลจะพบว่า หากเรามองไปที่ออร์บิทัล การกระทำบางอย่างแม้ว่าจะทำให้ได้รูปร่างโมเลกุลคล้ายเดิม แต่ส่งผลต่อออร์บิทัลต่างไป โดยอาจทำให้ออร์บิทัลเปลี่ยนเครื่องหมายไปได้



ดังนั้นหากเราสนใจออร์บิทัลเชิงโมเลกุล ของ SO2 โดยพิจารณาว่าเกิดจากวิธี LCAO-MO คือออร์บิทัลเชิงโมเลกุลคือผลรวมเชิงเส้นของออร์บิทัลเชิงอะตอม ดังนั้น โมเลกุล SO2 ซึ่งเกิดจากอะตอม S (มีออร์บิทัล Core:1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, Valence: 3s, 3px, 3py, 3pz) และ O (มีออร์บิทัล Core:1s, Valence: 2s, 2px, 2py, 2pz) หากพิจารณาเฉพาะ valence electrons ออร์บิทัลของโมเลกุล SO2 จะเขียนได้ในรูปของผลรวมเชิงเส้นของ S(3s), S(3px), S(3py), S(3pz) O1(2s) O1(2px) O1(2py) O1(2pz) O2(2s) O2(2px) O2(2py) O2(2pz) โดยออร์บิทัลเชิงโมเลกุลที่ได้ จะต้องมีสมมาตรที่สอดคล้องกับโมเลกุลนั้น ๆ ด้วย

Atomic orbital	Mulliken labels				
	C_{2v}	D_{3h}	D_{4h}	T_d	O_h
s	a_1	a_1'	a_{1g}	a_1	a_{1g}
$\mathbf{p_x}$	b_1	e'	e_u	t_2	t_{1u}
$\mathbf{p_y}$	b_2	e'	e_u	t_2	t_{1u}
$\mathbf{p_z}$	a_1	a_2''	a_{2u}	t_2	t_{1u}
$\mathbf{d_{z2}}$	a_1	a_1'	a_{1g}	e	e_g
$\mathbf{d_{x2-y2}}$	a_1	e'	b_{1g}	e	e_g
$\mathbf{d_{xy}}$	a_2	e'	b_{2g}	t_2	t_{2g}
$\mathbf{d_{xz}}$	b_1	e''	e_g	t_2	t_{2g}
$\mathbf{d_{yz}}$	b_2	e''	e_g	t_2	t_{2g}