

Bab 12: Simetri Molekuler

Diterjemahkan dan Disusun dari Materi Sumber

3 November 2025

Daftar Isi

1	Unsur dan Operasi Simetri	2
1.1	Unsur dan Operasi Simetri	2
1.2	Produk Operasi Simetri	4
1.3	Simetri dan Momen Dipol	4
1.4	Simetri dan Aktivitas Optik	5
1.5	Operasi Simetri dan Mekanika Kuantum	5
1.6	Matriks dan Operasi Simetri	6
2	Grup Titik Simetri	7
2.1	I. Grup tanpa sumbu C_n : C_1, C_s, C_i	8
2.2	II. Grup dengan satu sumbu C_n : $C_n, C_{nh}, C_{nv}, S_{2n}$	8
2.3	III. Grup dengan satu sumbu C_n dan n sumbu C_2 : D_n, D_{nh}, D_{nd}	9
2.4	IV. Grup dengan lebih dari satu sumbu $C_n, n > 2$: $T_d, T, T_h, O_h, O, I_h, I, K_h$	9
2.5	Grup untuk Molekul Linear	9
2.6	Cara Menentukan Grup Titik Molekul	10
3	Ringkasan	10
4	Soal Latihan	11

1 Unsur dan Operasi Simetri

Informasi kualitatif tentang fungsi gelombang dan sifat molekuler sering kali dapat diperoleh dari simetri molekul. Yang dimaksud dengan simetri molekul adalah simetri dari kerangka yang dibentuk oleh inti-inti yang terfiksasi pada posisi kesetimbangan mereka. (Titik awal kita untuk mekanika kuantum molekuler adalah pendekatan Born-Oppenheimer, yang menganggap inti sebagai tetap ketika menyelesaikan fungsi gelombang elektronik; lihat Bagian 13.1.) Simetri sebuah molekul dapat berbeda dalam keadaan elektronik yang berbeda. Sebagai contoh, HCN adalah linear dalam keadaan elektronik dasarnya, tetapi non-linear dalam keadaan tereksitasi tertentu. Kecuali ditentukan lain, kita akan mempertimbangkan simetri dari keadaan elektronik dasar.

1.1 Unsur dan Operasi Simetri

Sebuah **operasi simetri** adalah transformasi dari suatu benda sedemikian rupa sehingga posisi akhirnya secara fisik tidak dapat dibedakan dari posisi awal, dan jarak antara semua pasangan titik dalam benda tersebut tetap terjaga. Sebagai contoh, perhatikan molekul trigonal-planar BF_3 (Gambar 12.1a), di mana untuk kenyamanan kita telah menomori inti fluor. Jika kita memutar molekul searah jarum jam sebesar 120° mengelilingi sumbu yang melalui inti boron dan tegak lurus terhadap bidang molekul, posisi baru akan seperti pada Gambar 12.1b. Karena pada kenyataannya inti fluor secara fisik tidak dapat dibedakan satu sama lain, kita telah melakukan operasi simetri. Sumbu tempat kita memutar molekul adalah contoh dari sebuah **unsur simetri**.

Unsur simetri dan operasi simetri adalah hal yang terkait tetapi berbeda, yang seringkali membingungkan. Sebuah **unsur simetri** adalah entitas geometris (titik, garis, atau bidang) yang terhadapnya operasi simetri dilakukan.

Kita mengatakan bahwa suatu benda memiliki **sumbu simetri n-lipat** (juga disebut sumbu rotasi n-lipat) jika rotasi mengelilingi sumbu ini sebesar $360/n$ derajat (di mana n adalah bilangan bulat) memberikan konfigurasi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari posisi asli; n disebut **orde** sumbu tersebut. Sebagai contoh, BF_3 memiliki sumbu simetri tiga kali lipat yang tegak lurus terhadap bidang molekuler. Simbol untuk sumbu rotasi n-lipat adalah C_n . Sumbu tiga kali lipat di BF_3 adalah sumbu C_3 . Untuk menunjukkan operasi rotasi berlawanan arah jarum jam sebesar $(360/n)^\circ$, kita menggunakan simbol $\hat{C}_n$. Tanda "topi" (hat) membedakan operasi simetri dari unsur simetri.

BF_3 memiliki tiga sumbu rotasi lagi; setiap ikatan B-F adalah sumbu simetri dua kali lipat (C_2) (Gambar 12.2).

Jenis unsur simetri kedua adalah **bidang simetri**. Sebuah molekul memiliki bidang simetri jika refleksi semua inti melalui bidang tersebut memberikan konfigurasi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari yang asli. Simbol untuk bidang simetri adalah σ (sigma huruf kecil). (Spiegel adalah kata Jerman untuk cermin.) Simbol untuk operasi refleksi adalah $\hat{\sigma}$. BF_3 memiliki empat bidang simetri. Bidang molekul itu sendiri adalah bidang simetri, karena inti yang terletak di bidang refleksi tidak bergerak ketika refleksi dilakukan. Bidang yang melewati inti B dan F_1 dan tegak lurus terhadap bidang molekul adalah bidang simetri, karena refleksi di bidang ini hanya menukar F_2 dan F_3 . Mungkin terpicik bahwa refleksi ini adalah operasi simetri yang sama dengan rotasi 180° mengelilingi sumbu C_2 yang melewati B dan F_1 , yang juga menukar F_2 dan F_3 . Ini tidak benar. Refleksi membawa titik-titik yang terletak di atas bidang molekul ke titik-titik

yang juga terletak di atas bidang molekuler, sedangkan rotasi $\hat{C}_2$ membawa titik-titik yang terletak di atas bidang molekuler ke titik-titik di bawah bidang molekuler. Dua operasi simetri sama hanya jika mereka mewakili transformasi ruang tiga dimensi yang sama. Dua bidang simetri yang tersisa di BF_3 melewati $B - F_2$ dan $B - F_3$ dan tegak lurus terhadap bidang molekuler.

Jenis unsur simetri ketiga adalah **pusat simetri**, disimbolkan dengan i . Sebuah molekul memiliki pusat simetri jika operasi inversi semua inti melalui pusat tersebut memberikan konfigurasi yang tidak dapat dibedakan dari yang asli. Jika kita mengatur sistem koordinat Kartesius, operasi inversi melalui titik asal (disimbolkan dengan $\hat{i}$) membawa inti yang awalnya di (x, y, z) ke $(-x, -y, -z)$. Apakah BF_3 memiliki pusat simetri? Dengan titik asal di inti boron, inversi memberikan hasil yang ditunjukkan pada Gambar 12.3. Karena kita mendapatkan konfigurasi yang secara fisik dapat dibedakan dari yang asli, BF_3 tidak memiliki pusat simetri. Untuk SF_6 , inversi melalui inti sulfur ditunjukkan pada Gambar 12.4, dan jelas bahwa SF_6 memiliki pusat simetri. (Operasi seperti $\hat{i}$ atau $\hat{C}_n$ mungkin atau mungkin bukan operasi simetri. Jadi, $\hat{i}$ adalah operasi simetri di SF_6 tetapi tidak di BF_3 .)

Jenis unsur simetri keempat dan terakhir adalah **sumbu rotasi-refleksi n-lipat** (juga disebut sumbu tak-wajar atau sumbu bolak-balik), disimbolkan dengan S_n . Suatu benda memiliki sumbu S_n jika rotasi sebesar $(360/n)^\circ$ (n integral) mengelilingi sumbu, diikuti oleh refleksi pada bidang yang tegak lurus terhadap sumbu ini, membawa benda ke posisi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari yang asli.

Jelas, jika suatu benda memiliki sumbu C_n dan juga memiliki bidang simetri yang tegak lurus terhadap sumbu ini, maka sumbu C_n juga merupakan sumbu S_n . Jadi sumbu C_3 di BF_3 juga merupakan sumbu S_3 . Mungkin saja ada sumbu S_n yang bukan sumbu C_n . Contohnya adalah CH_4 . Pada Gambar 12.5 kita pertama-tama melakukan rotasi wajar 90° ($\hat{C}_4$) mengelilingi apa yang kita tegaskan sebagai sumbu S_4 . Seperti yang terlihat, operasi ini tidak menghasilkan konfigurasi yang ekuivalen. Ketika kita mengikuti operasi $\hat{C}_4$ dengan refleksi pada bidang yang tegak lurus terhadap sumbu dan melewati atom karbon, kita mendapatkan konfigurasi yang tidak dapat dibedakan dari yang ada sebelum kita melakukan rotasi dan refleksi. Oleh karena itu CH_4 memiliki sumbu S_4 . Sumbu S_4 bukan sumbu C_4 , meskipun itu adalah sumbu C_2 . Ada dua sumbu S_4 lain di metana, masing-masing tegak lurus terhadap sepasang sisi kubus tempat molekul tetrahedral itu tertulis.

Operasi rotasi berlawanan arah jarum jam sebesar $(360/n)^\circ$ mengelilingi sumbu, diikuti oleh refleksi pada bidang yang tegak lurus terhadap sumbu, dilambangkan dengan $\hat{S}_n$. Operasi $\hat{S}_1$ adalah rotasi 360° mengelilingi sumbu, diikuti oleh refleksi pada bidang yang tegak lurus terhadap sumbu. Karena rotasi 360° mengembalikan benda ke posisi aslinya, operasi $\hat{S}_1$ sama dengan refleksi pada bidang: $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$. Sebuah bidang simetri memiliki sumbu S_1 yang tegak lurus terhadapnya.

Pertimbangkan sekarang operasi $\hat{S}_2$. Biarkan sumbu S_2 menjadi sumbu z (Gambar 12.6). Rotasi sebesar 180° mengelilingi sumbu S_2 mengubah koordinat x dan y dari suatu titik menjadi $-x$ dan $-y$, dan membiarkan koordinat z tidak terpengaruh. Refleksi pada bidang xy kemudian mengubah koordinat z menjadi $-z$. Efek bersih dari operasi $\hat{S}_2$ adalah membawa titik yang awalnya di (x, y, z) ke $(-x, -y, -z)$, yang sama dengan inversi melalui titik asal: $\hat{S}_2 = \hat{i}$. Sumbu apa pun yang melewati pusat simetri adalah sumbu S_2 . Refleksi pada bidang dan inversi adalah kasus khusus dari operasi $\hat{S}_n$.

Operasi $\hat{S}_n$ mungkin tampak sebagai jenis operasi yang sewenang-wenang, tetapi harus dimasukkan sebagai salah satu jenis operasi simetri. Sebagai contoh, transformasi dari

konfigurasi CH_4 pertama ke ketiga pada Gambar 12.5 tentu memenuhi definisi operasi simetri, tetapi itu bukan rotasi wajar, bukan refleksi, dan bukan inversi.

Melakukan operasi simetri pada molekul memberikan konfigurasi inti yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari yang asli. Oleh karena itu, pusat massa harus memiliki posisi yang sama di ruang sebelum dan sesudah operasi simetri. Untuk operasi $\hat{C}_n$, satu-satunya titik yang tidak bergerak adalah yang ada di sumbu C_n . Oleh karena itu, sumbu simetri C_n harus melewati pusat massa molekuler. Demikian pula, pusat simetri harus bertepatan dengan pusat massa; bidang simetri dan sumbu simetri S_n harus melewati pusat massa. Pusat massa adalah perpotongan umum dari semua unsur simetri molekuler.

Dalam membahas simetri molekul, kita sering menempatkannya dalam sistem koordinat Kartesius dengan pusat massa molekuler di titik asal. Sumbu rotasi orde tertinggi dijadikan sumbu z. Bidang simetri yang mengandung sumbu ini ditetapkan sebagai σ_v (untuk vertikal); bidang simetri yang tegak lurus terhadap sumbu ini ditetapkan sebagai σ_h (untuk horizontal).

1.2 Produk Operasi Simetri

Operasi simetri adalah operator yang mentransformasikan ruang tiga dimensi, dan (seperti operator apa pun) kita mendefinisikan produk dari dua operator tersebut sebagai aplikasi berurutan dari operator, dengan operator di sebelah kanan produk diterapkan terlebih dahulu. Jelas, produk dari dua operasi simetri molekul harus merupakan operasi simetri.

Sebagai contoh, perhatikan BF_3 . Produk dari operator $\hat{C}_3$ dengan dirinya sendiri, $\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^2$, memutar molekul 240° berlawanan arah jarum jam. Jika kita mengambil $\hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^3$, kita memiliki rotasi 360° , yang mengembalikan molekul ke posisi aslinya. Kita mendefinisikan **operasi identitas** $\hat{E}$ sebagai operasi yang tidak melakukan apa-apa pada suatu benda. Kita memiliki $\hat{C}_3^3 = \hat{E}$. (Simbol E berasal dari kata Jerman *Einheit*, yang berarti kesatuan.)

Sekarang perhatikan molekul dengan sumbu simetri enam kali lipat, misalnya, C_6H_6 . Operasi $\hat{C}_6$ adalah rotasi 60° , dan $\hat{C}_6^2$ adalah rotasi 120° ; oleh karena itu $\hat{C}_6^2 = \hat{C}_3$. Juga $\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2$. Oleh karena itu, sumbu simetri C_6 juga merupakan sumbu C_3 dan C_2 .

Karena dua refleksi berturut-turut di bidang yang sama membawa semua inti kembali ke posisi aslinya, kita memiliki $\hat{\sigma}^2 = \hat{E}$. Juga, $\hat{i}^2 = \hat{E}$. Secara lebih umum, $\hat{\sigma}^n = \hat{E}$, $\hat{i}^n = \hat{E}$ untuk n genap, sementara $\hat{\sigma}^n = \hat{\sigma}$, $\hat{i}^n = \hat{i}$ untuk n ganjil.

Apakah operator simetri selalu komutatif? Perhatikan SF_6 . Kita memeriksa produk dari rotasi $\hat{C}_4$ mengelilingi sumbu z dan rotasi $\hat{C}_2$ mengelilingi sumbu x. Gambar 12.7 menunjukkan bahwa $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x) \neq \hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$. Jadi operasi simetri tidak selalu komutatif. Perhatikan bahwa kita menggambarkan operasi simetri terhadap sistem koordinat tetap yang tidak bergerak bersama molekul saat kita melakukan operasi simetri. Jadi sumbu $C_2(x)$ tidak bergerak saat kita melakukan operasi $\hat{C}_4(z)$.

1.3 Simetri dan Momen Dipol

Sebagai aplikasi simetri, kita mempertimbangkan momen dipol molekuler. Karena operasi simetri menghasilkan konfigurasi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari yang asli, arah vektor momen dipol harus tetap tidak berubah setelah operasi simetri. (Ini adalah argumen yang tidak rigor dan tidak canggih.) Oleh karena itu, jika kita memiliki sumbu simetri C_n , momen dipol harus terletak di sepanjang sumbu ini. Jika kita memiliki dua

atau lebih sumbu simetri yang tidak berimpit, molekul tidak dapat memiliki momen dipol, karena momen dipol tidak dapat terletak pada dua sumbu yang berbeda. CH_4 , yang memiliki empat sumbu C_3 yang tidak berimpit, tidak memiliki momen dipol.

Jika ada bidang simetri, momen dipol harus terletak di bidang ini. Jika ada beberapa bidang simetri, momen dipol harus terletak di sepanjang garis perpotongan bidang-bidang ini. Di H_2O , momen dipol terletak pada sumbu C_2 , yang juga merupakan perpotongan dari dua bidang simetri (Gambar 12.8). Molekul dengan pusat simetri tidak dapat memiliki momen dipol, karena inversi membalikkan arah vektor. Molekul monoatomik memiliki pusat simetri. Oleh karena itu atom tidak memiliki momen dipol. (Ada satu pengecualian untuk pernyataan ini.) Jadi kita dapat menggunakan simetri untuk menemukan apakah molekul memiliki momen dipol. Dalam banyak kasus, simetri juga memberi tahu kita di sepanjang garis mana momen dipol terletak.

1.4 Simetri dan Aktivitas Optik

Molekul tertentu memutar bidang polarisasi cahaya terpolarisasi bidang yang dilewatkan melaluinya. Bukti eksperimental dan perlakuan mekanika kuantum menunjukkan bahwa daya putar optik dari dua molekul yang merupakan bayangan cermin satu sama lain adalah sama besarnya tetapi berlawanan tanda. Oleh karena itu, jika sebuah molekul adalah bayangan cerminnya sendiri, ia tidak aktif secara optik: $\alpha = -\alpha$, $2\alpha = 0$, $\alpha = 0$, di mana α adalah daya putar optik. Jika sebuah molekul tidak dapat ditumpangkan pada bayangan cerminnya, ia mungkin aktif secara optik.

Apa hubungan antara simetri dan aktivitas optik? Pertimbangkan operasi $\hat{S}_n$. Ini terdiri dari rotasi ($\hat{C}_n$) dan refleksi ($\hat{\sigma}$). Bagian refleksi dari operasi $\hat{S}_n$ mengubah molekul menjadi bayangan cerminnya, dan jika operasi $\hat{S}_n$ adalah operasi simetri untuk molekul tersebut, maka rotasi $\hat{C}_n$ akan menumpangkan molekul dan bayangan cerminnya.

Kita menyimpulkan bahwa molekul dengan sumbu S_n tidak aktif secara optik. Jika molekul tidak memiliki sumbu S_n , ia mungkin aktif secara optik. Karena $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ dan $\hat{S}_2 = \hat{i}$, molekul dengan bidang atau pusat simetri tidak aktif secara optik. Namun, sumbu S_n dari orde apa pun menyingkirkan aktivitas optik.

Sebuah molekul dapat memiliki unsur simetri dan tetap aktif secara optik. Jika sumbu C_n ada dan tidak ada sumbu S_n , molekul tersebut dapat aktif secara optik.

1.5 Operasi Simetri dan Mekanika Kuantum

Apa hubungan antara operasi simetri molekul dan mekanika kuantum? Untuk mengklasifikasi keadaan sistem mekanika kuantum, kita mempertimbangkan operator-operator yang komutatif dengan operator Hamiltonian dan satu sama lain.

Operasi simetri $\hat{R}$ yang telah dibahas di bab ini bekerja pada titik-titik di ruang tiga dimensi, mentransformasikan setiap titik ke titik yang sesuai. Semua operator mekanika kuantum yang telah kita bahas bekerja pada fungsi, mentransformasikan setiap fungsi ke fungsi yang sesuai. Sesuai dengan setiap operasi simetri $\hat{R}$, kita mendefinisikan operator $\hat{O}_R$ yang bekerja pada fungsi dengan cara berikut. Biarkan $\hat{R}$ membawa titik yang awalnya di (x, y, z) ke lokasi (x', y', z') :

$$\hat{R}(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$$

Operator $\hat{O}_R$ didefinisikan sehingga fungsi $\hat{O}_R f$ memiliki nilai yang sama di (x', y', z')

seperti yang dimiliki fungsi f di (x, y, z) :

$$\hat{O}_R f(x', y', z') = f(x, y, z)$$

Sebagai contoh, biarkan $\hat{R}$ menjadi rotasi 90° berlawanan arah jarum jam mengelilingi sumbu z : $\hat{R} = \hat{C}_4(z)$; dan biarkan f menjadi orbital hidrogen $2p_x$: $f = 2p_x = Nxe^{-k(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}$. Operator $\hat{C}_4(z)$ memiliki efek berikut:

$$\hat{C}_4(z)(x, y, z) \rightarrow (-y, x, z)$$

Dari (12.2), fungsi $\hat{O}_{C_4(z)} 2p_x$ harus memiliki konturnya berpusat di sekitar $(0, a, 0)$ dan $(0, -a, 0)$. Kita menyimpulkan bahwa:

$$\hat{O}_{C_4(z)} 2p_x = 2p_y$$

Untuk operasi inversi, kita memiliki

$$\hat{i}(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$$

dan (12.2) berbunyi

$$\hat{O}_i f(-x, -y, -z) = f(x, y, z)$$

Kita sekarang mengganti nama variabel sebagai berikut: $\bar{x} = -x$, $\bar{y} = -y$, $\bar{z} = -z$. Oleh karena itu

$$\hat{O}_i f(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}) = f(-\bar{x}, -\bar{y}, -\bar{z})$$

Titik $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ adalah titik umum di ruang, dan kita dapat menghilangkan bar untuk mendapatkan

$$\hat{O}_i f(x, y, z) = f(-x, -y, -z)$$

Kita menyimpulkan bahwa $\hat{O}_i$ adalah operator paritas $\hat{\Pi}$.

Ketika suatu sistem ditandai oleh operasi simetri $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots$, maka operator yang sesuai $\hat{O}_{R_1}, \hat{O}_{R_2}, \dots$ komutatif dengan Hamiltonian. Sebagai contoh, jika kerangka inti molekul memiliki pusat simetri, maka operator paritas $\hat{\Pi}$ komutatif dengan Hamiltonian untuk gerak elektronik. Kita kemudian dapat memilih keadaan elektronik (fungsi gelombang) sebagai genap atau ganjil, sesuai dengan nilai eigen $\hat{\Pi}$. Tentu saja, tidak semua operasi simetri mungkin komutatif di antara mereka sendiri. Oleh karena itu, fungsi gelombang tidak dapat secara umum dipilih sebagai fungsi eigen dari semua operator simetri $\hat{O}_R$.

1.6 Matriks dan Operasi Simetri

Operasi simetri $\hat{R}$ memindahkan titik yang awalnya di x, y, z ke lokasi baru x', y', z' , di mana masing-masing x', y', z' adalah kombinasi linear dari x, y, z :

$$\begin{aligned} x' &= r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z \\ y' &= r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z \\ z' &= r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z \end{aligned}$$

atau

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

di mana $r_{11}, r_{12}, \dots, r_{33}$ adalah konstanta yang nilainya bergantung pada sifat $\hat{R}$. Dikatakan bahwa operasi simetri $\hat{R}$ diwakili oleh matriks $\mathbf{R}$ yang elemennya adalah $r_{11}, r_{12}, \dots, r_{33}$. Himpunan fungsi x, y, z , yang transformasinya dijelaskan oleh $\mathbf{R}$, dikatakan sebagai basis untuk representasi ini.

Sebagai contoh, untuk operasi $\hat{C}_4(z)$, kita memiliki $x' = -y, y' = x, z' = z$; untuk $\hat{i}$, kita memiliki $x' = -x, y' = -y, z' = -z$. Matriks yang mewakili $\hat{C}_4(z)$ dan $\hat{i}$ dalam basis x, y, z adalah

$$\mathbf{C}_4(z) = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{i} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Jika produk $\hat{R}\hat{S}$ dari dua operasi simetri adalah $\hat{T}$, maka matriks yang mewakili operasi operasi ini dalam basis x, y, z dikalikan dengan cara yang sama; yaitu, jika $\hat{R}\hat{S} = \hat{T}$, maka $\mathbf{RS} = \mathbf{T}$.

2 Grup Titik Simetri

Kita sekarang mempertimbangkan kemungkinan kombinasi unsur simetri. Kita tidak dapat memiliki kombinasi unsur simetri yang sewenang-wenang dalam molekul. Himpunan semua operasi simetri molekul membentuk **grup** matematika.

Sebuah **grup** adalah himpunan entitas (disebut anggota atau anggota grup) dan aturan untuk menggabungkan dua anggota grup untuk membentuk produk dari anggota-anggota ini, sedemikian rupa sehingga persyaratan tertentu dipenuhi. Misalkan $A, B, C, D, \dots$ (diasumsikan semua berbeda satu sama lain) adalah anggota grup dan $B * C$ menunjukkan produk dari B dan C . Produk $B * C$ tidak harus sama dengan $C * B$. Persyaratan yang harus dipenuhi untuk memiliki grup adalah sebagai berikut:

1. Produk dari dua elemen (termasuk produk elemen dengan dirinya sendiri) harus menjadi anggota grup (persyaratan **penutupan**).
2. Ada satu elemen I dari grup, yang disebut **elemen identitas**, sedemikian rupa sehingga $K * I = K$ dan $I * K = K$ untuk setiap elemen K dari grup.
3. Setiap elemen K dari grup memiliki **invers** (disimbolkan dengan K^{-1}) yang merupakan anggota grup dan yang memenuhi $K * K^{-1} = I$ dan $K^{-1} * K = I$, di mana I adalah elemen identitas.
4. Perkalian grup bersifat **asosiatif**, yang berarti bahwa $(B * D) * G = B * (D * G)$ selalu berlaku untuk elemen grup.

Jumlah elemen dalam grup disebut **orde** grup. Grup di mana $B * C = C * B$ untuk setiap pasang elemen grup disebut **komutatif** atau **Abelian**.

Himpunan semua operasi simetri dari benda tiga dimensi, dengan aturan kombinasi $\hat{R}$ dan $\hat{S}$ adalah kinerja berurutan $\hat{R}$ dan $\hat{S}$, membentuk sebuah grup.

- Penutupan dipenuhi karena produk dari dua operasi simetri harus merupakan operasi simetri.
- Elemen identitas grup adalah operasi identitas $\hat{E}$, yang tidak melakukan apa-apa.

- Asosiatifitas dipenuhi.
- Invers dari operasi simetri $\hat{R}$ adalah operasi simetri yang membatalkan efek $\hat{R}$. Sebagai contoh, invers dari operasi inversi $\hat{i}$ adalah $\hat{i}$ itu sendiri, karena $\hat{i}\hat{i} = \hat{E}$. Invers dari rotasi $\hat{C}_3$ 120° berlawanan arah jarum jam adalah rotasi 120° searah jarum jam, yang sama dengan rotasi 240° berlawanan arah jarum jam: $\hat{C}_3\hat{C}_3^2 = \hat{E}$ dan $\hat{C}_3^{-1} = \hat{C}_3^2$.

Perhatikan bahwa yang menjadi anggota (elemen) grup adalah operasi simetri molekul (dan bukan unsur simetri).

Untuk setiap operasi simetri molekul, titik yang merupakan pusat massa tetap tidak bergerak. Oleh karena itu, grup simetri molekul yang terisolasi disebut ****grup titik****. (Untuk kristal dengan jangkauan tak terbatas, kita dapat memiliki operasi simetri, misalnya, translasi, yang tidak meninggalkan titik tetap, sehingga menimbulkan grup ruang.)

Setiap molekul termasuk dalam salah satu grup titik simetri yang sekarang kita daftar. Untuk kenyamanan, grup titik telah diklasifikasikan menjadi empat divisi. Huruf skrip ($\mathcal{C}, \mathcal{D}$, dll.) menunjukkan grup titik.

2.1 I. Grup tanpa sumbu C_n : $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_s, \mathcal{C}_i$

- $\mathcal{C}_1$: Jika molekul tidak memiliki unsur simetri sama sekali, ia termasuk dalam grup ini. Satu-satunya operasi simetri adalah $\hat{E}$ (yang merupakan rotasi $\hat{C}_1$). CHFCIBr termasuk dalam grup titik $\mathcal{C}_1$.
- $\mathcal{C}_s$: Molekul yang satu-satunya unsur simetrinya adalah bidang simetri termasuk dalam grup ini. Operasi simetrinya adalah $\hat{E}$ dan $\hat{\sigma}$. Contohnya adalah HOCl .
- $\mathcal{C}_i$: Molekul yang satu-satunya unsur simetrinya adalah pusat simetri termasuk dalam grup ini. Operasi simetrinya adalah $\hat{i}$ dan $\hat{E}$.

2.2 II. Grup dengan satu sumbu C_n : $\mathcal{C}_n, \mathcal{C}_{nh}, \mathcal{C}_{nv}, \mathcal{S}_{2n}$

- $\mathcal{C}_n$ ($n = 2, 3, 4, \dots$): Molekul yang satu-satunya unsur simetrinya adalah sumbu C_n termasuk dalam grup ini. Operasi simetrinya adalah $\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \dots, \hat{C}_n^{n-1}$. Contoh molekul $\mathcal{C}_2$ adalah H_2O_2 .
- $\mathcal{C}_{nh}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$): Jika kita menambahkan bidang simetri σ_h yang tegak lurus terhadap sumbu C_n , kita memiliki molekul yang termasuk dalam grup ini. Karena $\hat{\sigma}_h\hat{C}_n = \hat{S}_n$, sumbu C_n juga merupakan sumbu S_n . Jika n genap, molekul tersebut memiliki pusat simetri ($\hat{S}_2 = \hat{i}$). (Grup $\mathcal{C}_{1h}$ adalah grup $\mathcal{C}_s$.) Contoh $\mathcal{C}_{2h}$ adalah *trans*-1,2-dikloroetilena dan $\mathcal{C}_{3h}$ adalah $\text{B}(\text{OH})_3$.
- $\mathcal{C}_{nv}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$): Molekul dalam grup ini memiliki sumbu C_n dan n bidang simetri vertikal (σ_v) yang melewati sumbu C_n . (Grup $\mathcal{C}_{1v}$ adalah $\mathcal{C}_s$.) H_2O (dengan sumbu C_2 dan dua bidang σ_v) termasuk dalam $\mathcal{C}_{2v}$. NH_3 termasuk dalam $\mathcal{C}_{3v}$.
- $\mathcal{S}_n$ ($n = 4, 6, 8, \dots$): Ini adalah grup operasi simetri yang terkait dengan sumbu S_n . Untuk n ganjil, grup $\mathcal{S}_n$ identik dengan $\mathcal{C}_{nh}$. Karena $\mathcal{S}_2 = \mathcal{C}_i$, hanya untuk $n = 4, 6, 8, \dots$ kita mendapatkan grup baru. Sumbu S_{2n} juga merupakan sumbu C_n ($\hat{S}_{2n}^2 = \hat{C}_n$).

2.3 III. Grup dengan satu sumbu C_n dan n sumbu C_2 : $\mathcal{D}_n$, $\mathcal{D}_{nh}$, $\mathcal{D}_{nd}$

- $\mathcal{D}_n$ ($n = 2, 3, 4, \dots$): Molekul dengan sumbu C_n dan n sumbu C_2 yang tegak lurus terhadap sumbu C_n (dan tidak ada bidang simetri) termasuk dalam $\mathcal{D}_n$. Grup $\mathcal{D}_2$ memiliki tiga sumbu C_2 yang saling tegak lurus.
- $\mathcal{D}_{nh}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$): Ini adalah grup molekul dengan sumbu C_n , n sumbu C_2 , dan bidang simetri σ_h yang tegak lurus terhadap sumbu C_n . Seperti di $\mathcal{C}_{nh}$, sumbu C_n juga merupakan sumbu S_n . Jika n genap, molekul memiliki pusat simetri. Molekul di $\mathcal{D}_{nh}$ juga memiliki n bidang simetri vertikal. BF_3 termasuk dalam $\mathcal{D}_{3h}$. $PtCl_4^{2-}$ (planar persegi) termasuk dalam $\mathcal{D}_{4h}$. Benzena termasuk dalam $\mathcal{D}_{6h}$.
- $\mathcal{D}_{nd}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$): Molekul dengan sumbu C_n , n sumbu C_2 , dan n bidang simetri vertikal yang melewati sumbu C_n dan membagi dua sudut antara sumbu C_2 yang berdekatan. Bidang vertikal n ini disebut bidang diagonal (σ_d). Sumbu C_n dapat ditunjukkan sebagai sumbu S_{2n} . Konformasi *staggered* (gaukang) dari etana adalah contoh grup $\mathcal{D}_{3d}$. Alena ($CH_2 = C = CH_2$) termasuk dalam $\mathcal{D}_{2d}$.

2.4 IV. Grup dengan lebih dari satu sumbu $C_n, n > 2$: $\mathcal{T}_d$, $\mathcal{T}$, $\mathcal{T}_h$, $\mathcal{O}_h$, $\mathcal{O}$, $\mathcal{I}_h$, $\mathcal{I}$, $\mathcal{K}_h$

Grup-grup ini terkait dengan simetri padatan Platonik (tetrahedron, kubus, oktahedron, dodekahedron, ikosahedron).

- $\mathcal{T}_d$: Operasi simetri dari tetrahedron reguler. Contoh utama adalah CH_4 . Unsur simetrinya adalah empat sumbu C_3 , tiga sumbu S_4 (yang juga sumbu C_2), dan enam bidang simetri.
- $\mathcal{O}_h$: Operasi simetri dari kubus atau oktahedron reguler. Kubus dan oktahedron dikatakan dual satu sama lain. Molekul oktahedral seperti SF_6 termasuk dalam $\mathcal{O}_h$.
- $\mathcal{I}_h$: Operasi simetri dari dodekahedron pentagonal reguler atau ikosahedron (yang dual satu sama lain). Ion $B_{12}H_{12}^{2-}$ termasuk dalam grup $\mathcal{I}_h$. Molekul C_{60} (buckminsterfullerene) berbentuk bola sepak termasuk dalam $\mathcal{I}_h$.
- $\mathcal{K}_h$: Ini adalah grup operasi simetri dari bola. Sebuah atom termasuk dalam grup ini.
- Grup lain ($\mathcal{T}$, $\mathcal{O}$, $\mathcal{I}$, $\mathcal{T}_h$) secara kimia kurang penting.

2.5 Grup untuk Molekul Linear

Molekul linear memiliki sumbu C_∞ di sepanjang sumbu antar inti. Setiap bidang yang mengandung sumbu ini adalah bidang simetri.

- $\mathcal{C}_{\infty v}$: Jika molekul linear tidak memiliki pusat simetri (misalnya, CO, HCN).
- $\mathcal{D}_{\infty h}$: Jika molekul linear memiliki pusat simetri (misalnya, H_2 , C_2H_2). Ia juga memiliki bidang σ_h dan jumlah tak terbatas sumbu C_2 yang tegak lurus terhadap sumbu molekuler.

2.6 Cara Menentukan Grup Titik Molekul

Prosedur sistematis (diringkas dari Gambar 12.15) adalah sebagai berikut:

1. Periksa apakah molekul itu **linear**. Jika ya, tentukan apakah ia memiliki pusat simetri (i). Jika ya, grupnya $\mathcal{D}_{\infty h}$. Jika tidak, $\mathcal{C}_{\infty v}$.
2. Jika non-linear, cari **dua atau lebih sumbu C_n dengan $n \geq 3$** . Jika ada, molekul tersebut termasuk dalam salah satu grup IV (misalnya, $\mathcal{T}_d$, $\mathcal{O}_h$, $\mathcal{I}_h$).
3. Jika tidak, cari **sumbu C_n apa pun**.
4. Jika **tidak ada sumbu C_n** (selain C_1 yang trivial), cari bidang simetri (σ). Jika ada, grupnya $\mathcal{C}_s$. Jika tidak, cari pusat simetri (i). Jika ada, $\mathcal{C}_i$. Jika tidak ada sama sekali, $\mathcal{C}_1$.
5. Jika **setidaknya ada satu sumbu C_n** , pilih sumbu C_n dengan orde tertinggi sebagai sumbu utama.
6. Cari **n sumbu C_2 yang tegak lurus** terhadap sumbu C_n utama.
7. **Jika n sumbu C_2 ada** (Grup Divisi III - $\mathcal{D}$):
 - Cari bidang σ_h (tegak lurus C_n). Jika ada, grupnya $\mathcal{D}_{nh}$.
 - Jika tidak ada σ_h , cari n bidang σ_d (vertikal, membagi dua sudut C_2). Jika ada, grupnya $\mathcal{D}_{nd}$.
 - Jika tidak ada σ_h dan σ_d , grupnya $\mathcal{D}_n$.
8. **Jika n sumbu C_2 tidak ada** (Grup Divisi II - $\mathcal{C}$ atau $\mathcal{S}$):
 - Cari bidang σ_h . Jika ada, grupnya $\mathcal{C}_{nh}$.
 - Jika tidak ada σ_h , cari n bidang σ_v (vertikal). Jika ada, grupnya $\mathcal{C}_{nv}$.
 - Jika tidak ada σ_h dan σ_v , periksa apakah sumbu C_n juga merupakan sumbu S_{2n} . Jika ya, grupnya $\mathcal{S}_{2n}$.
 - Jika tidak ada di atas, grupnya $\mathcal{C}_n$.

3 Ringkasan

Operasi simetri mentransformasikan objek ke posisi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari posisi asli dan menjaga jarak antara semua pasangan titik di objek. Unsur simetri adalah entitas geometris tempat operasi simetri dilakukan. Untuk molekul, empat jenis unsur simetri adalah sumbu simetri n -lipat (C_n), bidang simetri (σ), pusat simetri (i), dan sumbu rotasi-refleksi n -lipat (S_n).

Produk dari operasi simetri berarti kinerja berurutan. Kita memiliki $\hat{C}_n^n = \hat{E}$ (operasi identitas); juga, $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$, dan $\hat{S}_2 = \hat{i}$. Dua operasi simetri mungkin komutatif atau tidak.

Untuk operasi simetri $\hat{R}$ yang membawa titik di x, y, z ke x', y', z' , operator $\hat{O}_R$ didefinisikan oleh persamaan $\hat{O}_R f(x', y', z') = f(x, y, z)$. Jika molekul memiliki operasi simetri $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots$, maka operator $\hat{O}_{R_1}, \hat{O}_{R_2}, \dots$ komutatif dengan Hamiltonian molekuler $\hat{H}$.

Himpunan semua operasi simetri molekul merupakan grup titik matematika. Grup titik yang mungkin untuk molekul adalah:

- I. Grup tanpa sumbu C_n : C_1 , C_s , C_i .
- II. Grup dengan satu sumbu C_n : C_n , C_{nh} , C_{nv} , S_{2n} .
- III. Grup dengan satu sumbu C_n dan n sumbu C_2 : D_n , D_{nh} , D_{nd} .
- IV. Grup dengan lebih dari satu sumbu C_n , $n > 2$: T_d , O_h , I_h , dan lainnya.

4 Soal Latihan

1. Benar atau salah? (a) Operasi simetri selalu komutatif. (b) Operasi simetri tidak pernah komutatif. (c) Produk dari dua operasi simetri molekul harus merupakan operasi simetri untuk molekul tersebut.
2. Sebutkan semua unsur simetri dari masing-masing molekul berikut: (a) H_2S ; (b) NH_3 ; (c) CHF_3 ; (d) $HOCl$; (e) 1,3,5-triklorobenzena; (f) CH_2F_2 ; (g) $CHFCIBr$.
3. Daftarkan semua operasi simetri dari setiap molekul pada Soal 12.2.
4. Pertimbangkan ion planar persegi $PtCl_4^{2-}$. Misalkan kita menukar dua atom Cl yang saling cis. Apakah pertukaran ini memenuhi definisi operasi simetri? Jika ya, nyatakan dalam bentuk kombinasi dari empat jenis operasi simetri yang dibahas.
5. Operasi simetri apa yang sama dengan setiap produk operasi berikut? (a) $\hat{\sigma}^4$; (b) $\hat{\sigma}^7$; (c) $\hat{C}_4^2$; (d) $\hat{C}_4^6$; (e) $\hat{S}_4^2$; (f) $\hat{S}_6^3$; (g) $\hat{C}_{12}^3$; (h) $\hat{i}^3$.
6. Gunakan Gambar 12.7 (SF_6) untuk menyatakan operasi simetri apa di SF_6 yang sama dengan setiap produk operasi simetri berikut. (a) $\hat{C}_2(x)\hat{C}_4(z)$; (b) $\hat{C}_4(z)\hat{C}_2(x)$.
7. Untuk SF_6 , pasangan operasi mana yang komutatif? (a) $\hat{C}_4(z)$, $\hat{\sigma}(xy)$; (b) $\hat{C}_4(z)$, $\hat{\sigma}(yz)$; (c) $\hat{C}_2(z)$, $\hat{C}_2(x)$; (d) $\hat{\sigma}(xy)$, $\hat{\sigma}(yz)$; (e) $\hat{i}$, $\hat{\sigma}(xy)$.
8. Informasi apa yang diberikan simetri tentang momen dipol dari setiap molekul pada Soal 12.2?
9. (a) Apakah H_2O_2 (Gambar 12.12) memiliki sumbu S_n ? (b) Apakah ia aktif secara optik? Jelaskan.
10. Untuk setiap operasi simetri berikut, temukan representasi matriksnya dalam basis x, y, z. (a) $\hat{E}$; (b) $\hat{\sigma}(xy)$; (c) $\hat{\sigma}(yz)$; (d) $\hat{C}_2(x)$; (e) $\hat{S}_4(z)$; (f) $\hat{C}_3(z)$.
11. (a) Gunakan SF_6 (Gambar 12.7) untuk memverifikasi bahwa $\hat{C}_2(x)\hat{\sigma}(xy) = \hat{\sigma}(xz)$. (b) Tuliskan representasi matriks dalam basis x, y, z dari tiga operasi di bagian (a). Verifikasi bahwa matriks-matriks ini dikalikan dengan cara yang sama seperti operasi simetri dikalikan.
12. (a) Apa nilai eigen dari $\hat{O}_{C_4}$? (b) Apakah operator ini Hermitian?
13. Lakukan hal yang sama seperti pada Soal 12.12 untuk $\hat{O}_{C_2}$.
14. Menjadi fungsi apakah orbital $2p_z$ mirip hidrogen dikonversi oleh (a) $\hat{O}_{C_4(z)}$; (b) $\hat{O}_{C_4(y)}$?

15. (Soal ini membahas sumbu rotasi-inversi, $\hat{S}_n(z) = \hat{i}[\hat{C}_n(z)\hat{C}_2(z)]\dots$)
16. Nyatakan apakah masing-masing berikut ini adalah grup. (a) Semua bilangan real dengan aturan kombinasi menjadi penjumlahan. (b) Semua bilangan bulat positif dengan aturan kombinasi menjadi perkalian. (c) Semua bilangan real kecuali nol, dengan aturan kombinasi menjadi perkalian.
17. Apakah himpunan semua matriks persegi orde empat membentuk grup jika aturan untuk membentuk "produk" dari dua elemen adalah penjumlahan matriks?
18. Apakah himpunan akar ke-n dari kesatuan dengan aturan kombinasi menjadi perkalian biasa membentuk grup? Berikan alasan jawaban Anda.
19. Berikan grup titik dari masing-masing molekul berikut. (a) CH_4 ; (b) CH_3F ; (c) CH_2F_2 ; (d) CHF_3 ; (e) SF_6 ; (f) SF_5Br ; (g) *trans*- SF_4Br_2 ; (h) CDH_3 .
20. Berikan grup titik dari (a) $CH_2 = CH_2$; (b) $CH_2 = CHF$; (c) $CH_2 = CF_2$; (d) *cis*- $CHF=CHF$; (e) *trans*- $CHF=CHF$.
21. Berikan grup titik dari (a) benzena; (b) fluorobenzena; (c) o-difluorobenzena; (d) m-difluorobenzena; (e) p-difluorobenzena; (f) 1,3,5-trifluorobenzena; (g) 1,4-difluoro-2,5-dibromobenzena; (h) naftalena; (i) 2-kloronaftalena.
22. Berikan grup titik dari (a) HCN ; (b) H_2S ; (c) CO_2 ; (d) CO ; (e) C_2H_2 ; (f) CH_3OH ; (g) ND_3 ; (h) OCS ; (i) P_4 ; (j) PCl_3 ; (k) PCl_5 ; (l) $B_{12}Cl_{12}^{2-}$; (m) UF_6 ; (n) Ar.
23. Berikan grup titik dari (a) FeF_6^{3-} ; (b) IF_5 ; (c) $CH_2 = C = CH_2$; (d) C_8H_8 kubana; (e) $C_6H_6Cr(CO)_3$; (f) B_2H_6 ; (g) XeF_4 ; (h) F_2O ; (i) spiropentana.
24. Berikan orde dari masing-masing grup berikut: (a) C_{3v} ; (b) C_s ; (c) C_i ; (d) D_{3h} .
25. (a) Daftarkan anggota (operasi simetri) dari grup C_{2v} . (b) Untuk setiap kemungkinan produk dari dua anggota grup ini, nyatakan operasi simetri apa yang sama dengannya. (c) Tuliskan tabel perkalian untuk C_{2v} .
26. Nyatakan apakah masing-masing grup ini Abelian. (a) D_3 ; (b) C_{3v} .
27. Apa grup titik dari (a) ferosena ter-eclips; (b) ferosena staggered?
28. Apa grup titik dari ion kompleks tris(etilendiamina)kobalt(III)?
29. (Pembuktian terkait grup D_{nh})
30. Berikan grup titik dari (a) piramida berbasis persegi; (b) kerucut lingkaran tegak; (c) lamina persegi; (d) lamina persegi dengan sisi atas dan bawah dicat warna berbeda; (e) silinder lingkaran tegak; (f) silinder lingkaran tegak dengan kedua ujung dicat warna berbeda; (g) silinder lingkaran tegak dengan garis dicat sejajar sumbu; (h) kepingan salju; (i) donat; (j) bola bisbol; (k) orbital $2p_z$; (l) manusia (abaikan organ dalam dan sedikit asimetri eksternal kiri-kanan).
31. (a) Padatan Platonik apa yang dual dengan tetrahedron reguler? (b) Berapa banyak verteks yang dimiliki dodekahedron pentagonal?

32. (a) Untuk nilai n berapa keberadaan sumbu S_n menyiratkan keberadaan bidang simetri? (b) Untuk nilai n berapa keberadaan sumbu S_n menyiratkan keberadaan pusat simetri? (c) Grup $\mathcal{D}_{nd}$ memiliki sumbu S_{2n} . Untuk nilai n berapa ia memiliki pusat simetri?
33. Untuk grup titik mana molekul dapat memiliki momen dipol?
34. Untuk grup titik mana molekul dapat aktif secara optik?
35. (Soal teka-teki tentang meletakkan koin di papan catur.)

Pustaka

- [1] Cotton, F. A. (1990). *Chemical Applications of Group Theory* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- [2] Schonland, D. S. (1965). *Molecular Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Uses in Chemistry*. Van Nostrand.
- [3] Kauzmann, W. (1957). *Quantum Chemistry: An Introduction*. Academic Press.
- [4] Atkins, P., & de Paula, J. (2014). *Atkins' Physical Chemistry* (10th ed.). Oxford University Press.
- [5] McQuarrie, D. A., & Simon, J. D. (1997). *Physical Chemistry: A Molecular Approach*. University Science Books.
- [6] Bunker, P. R., & Jensen, P. (2006). *Molecular Symmetry and Spectroscopy* (2nd ed.). NRC Research Press.