

# 1

## ***SIMETRI MOLEKULAR***

### **Standar Kompetensi**

Mahasiswa mampu mendeskripsikan unsur-unsur dan operasi simetri, identitas  $E$ , sumbu putar simetri  $C_n$ , bidang pantul  $\sigma_n$ , sumbu putar-pantul  $S_n$ , dan titik pusat simetri  $i$  dan penerapannya dalam objek kimia

### **Kompetensi Dasar**

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa/pembaca mampu

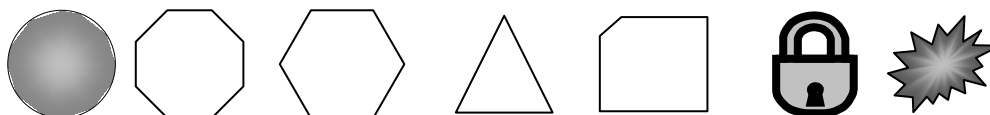
1. menjelaskan batasan 5 jenis unsur dan operasi simetri dengan lambang-lambanganya
2. mengidentifikasi jenis unsur-unsur simetri pada berbagai bentuk simetri molekul, trigonal, tetrahedral, bujursangkar, dan oktahedral
3. menunjukkan adanya kombinasi 2 jenis operasi simetri yang dapat dinyatakan dengan satu operasi simetri yang lain
4. menjelaskan sifat komutatif dan tak-komutatif dua operasi simetri pada suatu simetri molekul
5. membuktikan beberapa operasi simetri pada suatu simetri molekul dapat termasuk klas yang sama
6. memahami arti lambang group poin untuk jenis simetri khusus,  $I_h$ ,  $O_h$ ,  $T_d$ ,  $C_v$ , dan  $D_h$ , dan jenis simetri rendah,  $C$ ,  $D$ , dan  $S$ .

## Pendahuluan

Para ahli kimia telah mencoba menerangkan adanya hubungan antara orbital-orbital yang mengambil peranan penting pada pembentukan ikatan dalam suatu molekul dengan bentuk molekulnya. Bentuk-bentuk molekul dapat dikarakterisasi atas dasar sifat simetrinya yang kemudian dikenal dengan istilah **simetri molekular**. Secara mendalam, bagian ini membicarakan *unsur-unsur simetri* dan *grup poin (kelompok titik)* di mana molekul dapat dikategorikan.

### 1.1 Unsur-unsur Simetri

Umumnya disepakati bahwa benda seperti **bola** (bundar) misalnya, dikatakan mempunyai bentuk *simetri sempurna*, dan dengan demikian lebih bahkan paling simetri daripada bentuk benda-benda lain yang manapun seperti misalnya oktagon, heksagon, gembok, dan sebagainya sebagaimana ditunjukkan Gambar 1.1.



Gambar. 1.1 Berbagai bentuk objek melukiskan tingkat kesimetrian

---

#### Identitas $E$

Apabila terhadap suatu objek, ion atau molekul, *tidak dioperasikan* sama sekali, maka jelas bahwa objek tersebut akan mempunyai konfigurasi yang tidak dapat dibedakan antara sebelum dengan sesudah operasi simetri dilaksanakan. Dengan demikian *tidak dioperasikan sama sekali* terhadap suatu objek, secara matematis, dapat dipertimbangkan sebagai unsur simetri dan operasi simetri. Jadi, setiap objek pasti mempunyai identitas  $E$ .

---

#### Sumbu putar simetri $C_n$

Suatu objek dikatakan mempunyai unsur simetri berupa *sumbu putar simetri  $C_n$*  apabila putaran (rotasi) sebesar  $360^\circ/n$  dengan sumbu putar  $C_n$  terhadap objek tersebut menghasilkan konfigurasi objek yang ekuivalen (tidak dapat dibedakan). Ada dua cara operasi simetri putar, yaitu (1) objek diputar searah dengan jarum jam dengan sumbu putar yang bersangkutan sementara itu sumbu-sumbu cartes tetap diam, dan (2) sumbu-sumbu cartes diputar berlawanan arah putaran jarum jam dengan sumbu putar yang bersangkutan sementara objek tetap diam. Dalam

hal ini, cara pertama yang dipilih untuk menunjukkan terjadinya operasi simetri terhadap objek yang bersangkutan.

.....

### **Bidang pantul simetri $\sigma$**

Operasi simetri suatu bidang simetri adalah berupa refleksi (pantulan) oleh bidang tersebut yang menghasilkan konfigurasi molekul yang ekuivalen. Dengan demikian hanya ada **satu** turunan operasi pantul, sebab operasi pantul yang kedua (secara berturut-turut)  $\sigma^2$  akan menghasilkan konfigurasi awal kembali ( $\sigma^2 = E$ ). Contoh molekul jenis  $AB_3$  tersebut mempunyai dua macam bidang simetri yaitu bidang simetri *horizontal*  $\sigma_h$  yang *terletak pada* bidang molekul yang mengiris ke 4 atom tepat menjadi 2 bagian yang sama (Gambar 1.3).

.....

### **Sumbu putar-pantul $S_n$**

Operasi simetri putar-pantul  $S_n$ , yang sering juga disebut sebagai rotasi (putar) tak sempurna, adalah rotasi  $\frac{360^\circ}{n}$  dengan sumbu *sembarang*  $a$  kemudian diikuti operasi pantul pada bidang yang tegak lurus sumbu *sembarang*  $a$  ini. Operasi simetri  $S_3$  dapat dijumpai pada contoh molekul jenis  $AB_3$  tersebut seperti ditunjukkan pada Gambar 1.3. Perlu diingat bahwa molekul yang **tidak** mempunyai sumbu simetri  $C_n$  dan bidang simetri yang tegak lurus dengan  $C_n$  **bukan** berarti **tidak** mempunyai  $S_n$ .

.....

### **Pusat simetri atau pusat inversi, $i$**

Operasi pusat inversi adalah refleksi suatu objek terhadap titik pusat inversi; hal ini dapat diterapkan dengan cara menarik garis lurus dari sembarang titik (atom) melalui titik pusat simetri molekulnya dan pada seberang dengan jarak yang sama relatif terhadap pusat simetri ini diperoleh titik (atom) yang sama pula. Untuk molekul jenis bidang segitiga  $AB_3$ , dan tetrahedron  $AB_4$  jelas tidak mempunyai pusat simetri  $i$ , sedangkan molekul jenis busursangkar  $AB_4$  dan oktahedron  $AB_6$  mempunyai pusat simetri  $i$ . Dengan demikian, molekul dengan bentuk trigonal  $AB_3$  seperti  $BCl_3$  misalnya, mempunyai unsur-unsur simetri :  $E$ ,  $C_3$ ,  $C_3^2$ ,  $C_2$ ,  $C_2'$ ,  $C_2''$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_v$ ,  $\sigma_v'$ ,  $\sigma_v''$ ,  $S_3$ , dan  $S_3^2$ .

.....

## **1.2 Kombinasi Operasi Simetri**

Salah satu sifat operasi simetri dalam satu grup adalah bahwa *kombinasi dua* macam operasi simetri dapat dinyatakan dengan *satu operasi* simetri saja. Misalnya pada molekul H<sub>2</sub>O; operasi simetri C<sub>2</sub> yang diikuti dengan  $\sigma$  (menurut perjanjian dituliskan  $\sigma C_2$ ) ternyata sama dengan operasi simetri  $\sigma'$  seperti ditunjukkan oleh Gambar 1.7, yang secara matematis dituliskan sebagai  $\sigma C_2 = \sigma'$ . Apabila kombinasi kedua operasi simetri ini dibalik urutannya yaitu operasi pantul  $\sigma$  kemudian diikuti operasi putar C<sub>2</sub>, hasilnya ternyata tetap sama yaitu sama dengan  $\sigma'$ . Jadi operasi kombinasi  $\sigma C_2 = C_2\sigma = \sigma'$ . Kedua macam operasi simetri ini yaitu  $\sigma$  dan C<sub>2</sub> dikatakan bersifat *komutatif*, artinya dapat saling dipertukarkan urutan kombinasinya.

.....

### 1.3 Klas

Dua macam (atau lebih) operasi simetri **P** dan **Q** dikatakan dalam klas yang sama jika terdapat operasi lain **R** sedemikian sehingga  $R P R^{-1} = Q$ , (di mana **R**<sup>-1</sup> adalah operasi simetri kebalikan dari **R**). Selanjutnya dikatakan bahwa **Q** adalah kesamaan transformasi dari **P** dan keduanya merupakan bentuk yang *terkonjugasi*. Untuk lebih jelasnya dapat diperhatikan perubahan kedudukan titik-titik B pada contoh molekul AB<sub>3</sub> sebagai akibat berbagai operasi simetri seperti ditunjukkan oleh Gambar 1.9.

### 1.4 Grup Poin

Disadari cukup menyulitkan untuk mengingat notasi-notasi yang digunakan pada berbagai macam unsur dan operasi simetri. Oleh karena itu perlu adanya klasifikasi dalam bentuk **grup poin** atau **grup titik** atau *kelompok titik*; hal ini mengingat bahwa apabila sejumlah besar macam molekul diselidiki, kenyataannya hanya terdapat sedikit perbedaan dari kombinasi unsur-unsur simetrinya. Setiap kombinasi unsur-unsur simetri dikenal sebagai satu kelompok titik. Istilah ini dipakai karena setiap operasi simetri yang manapun selalu meninggalkan sebuah poin (titik) tertentu yang tetap tak berubah pada kedudukannya dalam suatu ruang. Misalnya, semua operasi simetri pada molekul AB<sub>3</sub> selalu melalui satu titik A yang tetap pada kedudukannya selama operasi simetri berlangsung.

.....

### Rangkuman

Molekul kimia memiliki bentuk-bentuk geometri tertentu yang dapat diklasifikasi berdasarkan sifat simetrinya. Sifat ini terkait dengan unsur-unsur simetri yang ada 5 macam, yakni identitas- $E$ , sumbu rotasi simetri  $C_n$ , sumbu simetri putar-pantul -  $S_n$ , bidang simetri -  $\sigma$ , dan pusat inversi -  $i$ . Melalui kelompok operasi simetri dapat ditentukan grup poin setiap bentuk geometri suatu molekul kimia. Kombinasi dua macam operasi simetri setiap grup poin sama dengan salah satu operasi simetri yang lain dalam grup poin itu. Kombinasi dua operasi simetri dapat bersifat komutatif maupun tidak. Dua atau lebih operasi simetri mempunyai sifat klas yang sama.

# 2

## *TEORI GRUP*

### **Standar Kompetensi**

Mahasiswa mampu mendeskripsikan 4 persyaratan pokok suatu grup titik dan aplikasinya dalam menyusun tabel karakter

### **Kompetensi Dasar**

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa/pembaca mampu:

1. menunjukkan bahwa kombinasi dua anggota operasi simetri merupakan salah satu anggota operasi simetri yang lain dalam grup yang bersangkutan
2. mengidentifikasi adanya anggota unsur simetri yang merupakan kebalikan anggota unsur simetri yang lain dalam grup yang bersangkutan
3. menunjukkan sifat asosiatif anggota-anggota unsur simetri dalam grup
4. menjelaskan arti notasi Muliken,  $A$ ,  $B$ ,  $E$ , dan  $T$  maupun subskrip dan superskrip yang menyertainya
5. melukiskan representasi non-degenerat dan degenerat dalam menentukan karakter suatu operasi simetri atas orbital-orbital atomik pada berbagai grup titik
6. menyusun dan membaca tabel karakter berbagai grup titik



## 2.1 Pengertian Teori Grup

Teori grup yang dikembangkan dalam ilmu matematika, ternyata sangat bermanfaat untuk mengidentifikasi sifat-sifat simetri suatu molekul. Misalnya, teori ini dapat menjelaskan operasi simetri dan dapat digunakan untuk menarik kesimpulan yang berkenaan dengan sifat-sifat vibrasi, sifat-sifat elektronik dan transisi elektronik sejumlah besar molekul-molekul tertentu sebagaimana akan disajikan dalam bagian aplikasi.

Istilah grup, secara matematis, didefinisikan sebagai seperangkat unsur-unsur seperti objek, kuantitas, operasi dan sebagainya yang harus memenuhi empat persyaratan pokok. Seperangkat unsur-unsur,  $P, Q, R, S, \dots$ , misalnya, dikatakan membentuk suatu grup bila memenuhi empat kondisi sebagai berikut:

.....

## 2.2 Representasi Grup Titik

### Notasi

Hal yang penting pada penerapan teori grup adalah bahwa anggota grup, dalam hal ini operasi simetri molekular, dapat direpresentasikan dengan *bilangan-bilangan* atau lebih umum dinyatakan dengan *matriks*. Untuk merepresentasikan suatu grup digunakan *notasi* Mulliken yaitu:

$A$  : Representasi dimensi *satu* yang bersifat *simetri* terhadap operasi simetri  $C_n$ .

Jadi mempunyai harga *karakter*,  $\chi = 1$ .

$B$  : Representasi dimensi *satu* yang bersifat *antisimetri* terhadap operasi simetri  $C_n$ . Jadi mempunyai harga *karakter*,  $\chi = -1$ .

$E$  : Representasi dimensi *dua*; awas jangan dikacaukan dengan notasi identitas  $E$ .

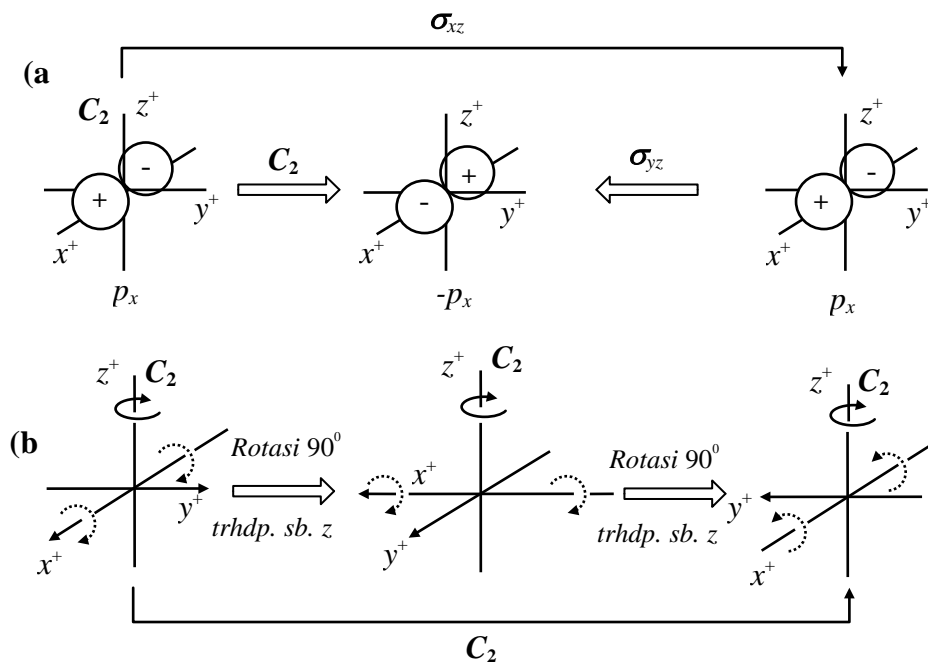
$T$  : Representasi dimensi *tiga* (dalam teori orbital molekular sering dituliskan dengan notasi  $F$ ).

.....

### Representasi nondegenerat



Cara suatu grup dapat direpresentasikan, berikut ini dikemukakan contoh untuk grup  $C_{2v}$  misalnya  $H_2O$ , yang terdiri atas unsur-unsur simetri  $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_v$ , dan  $\sigma_v'$ . Oleh karena hanya ada satu sumbu simetri  $C_2$ , maka ini dipandang sebagai sumbu utama yang biasanya dinyatakan dengan sumbu  $z$  pada sistem koordinat Cartes. Secara sederhana, operasi simetri dapat diterapkan pada orbital  $p_x$  misalnya, seperti ditunjukkan oleh Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Operasi simetri  $C_2$ ,  $\sigma_{yz}$ , dan  $\sigma_{xz}$  pada orbital  $p_x$  dan operasi simetri  $C_2$  pada Rotasi sumbu  $x$  ( $R_x$ )

### Matriks dan Representasi Degenerat

Contoh operasi simetri pada grup  $C_{2v}$  yang telah dibicarakan di muka terbatas pada perubahan kedudukan suatu titik di sepanjang satu sumbu atau di daerah antara dua sumbu. Berikut ini akan dibahas perubahan kedudukan suatu titik dari satu sumbu ke sumbu Cartes yang lain seperti ditunjukkan oleh molekul  $[Co(NH_3)_4ClBr]$  (yang termasuk grup titik  $C_{4v}$ ) sebagaimana diilustrasikan pada Gambar 2.4.

### Produk Langsung (*Direct Product*)

Salah satu sifat yang unik dalam tabel karakter suatu grup titik secara sederhana dapat dikatakan bahwa perkalian (produk) karakter tiap operasi simetri dalam kelas dari dua (atau lebih) representasi *irreducible* adalah sama dengan jumlah karakter komponen representasi *reducible* yang lain. Sebagai contoh dalam grup titik  $O_h$ , perkalian langsung  $E_g \times T_{2g}$  adalah sama dengan  $T_{1g} + T_{2g}$  sebagaimana ditunjukkan data dari tabel karakter berikut ini.

.....

### Rangkuman

Setiap grup poin suatu molekul kimia ternyata memenuhi sifat-sifat Teori Grup dalam Matematika, jadi memiliki anggota unsur-unsur simetri tertentu. Setiap operasi simetri menghasilkan nilai karakter, sehingga setiap grup poin menghasilkan tabel karakter tertentu. Oleh karena operasi simetri tidak hanya terkait dengan sumbu Cartes melainkan orbital atomik sebagai objek, maka objek ini direfleksikan dalam sederetan nilai karakter tertentu, dan dapat dinyatakan dengan notasi Muliken,  $A$ ,  $B$ ,  $E$ , dan  $T$ . Dengan mengenalkan subskrip  $g$ ,  $u$ , 1, dan 2, maka term Muliken inilah yang diaplikasikan dalam melukiskan spektrum elektronik. Dalam menentukan nilai karakter suatu objek terdapat dua cara yakni *non-degenerat* (tanpa pertukaran sumbu Cartes) dan *degenerat* yakni dengan *Matriks*. Dari tabel karakter dapat dipahami bahwa dua atau lebih objek-orbital memiliki sederet karakter yang sama persis dan saling tertukar. Selain itu tabel karakter mengungkap bahwa dalam grup poin yang sama, penjumlahan nilai-nilai karakter dua macam notasi *irreducible* ternyata merupakan perkalian dari dua atau lebih notasi yang lain. Dengan demikian dapat dipahami adanya orbital-orbital atomik yang mempunyai sifat simetri sama satu dengan yang lain.

# 3

## *APLIKASI TEORI GRUP*

### **Standar Kompetensi**

Mahasiswa mampu melukiskan aplikasi teori grup dalam teori ikatan kimia: model hibridisasi, dan model orbital molekular dalam berbagai molekul simpel maupun kompleks

### **Kompetensi Dasar**

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa/pembaca mampu:

1. menjelaskan model hibridisasi- $\sigma$  untuk geometri trigonal, tetrahedron, bujursangkar, trigonalbipiramid, piramid bujursangkar, dan oktahedron
2. menjelaskan model hibridisasi- $\pi$  untuk geometri trigonal, tetrahedron, bujursangkar, trigonalbipiramid, piramid bujursangkar, dan oktahedron
3. melukiskan diagram orbital molekular untuk molekul  $H_2O$ ,  $BF_3$  (trigonal), model tetrahedron- $AB_4$ , dan oktahedron - $AB_6$ .

### 3.1 Hibridisasi Ikatan Sigma, $\sigma$

Menurut teori ikatan valensi (*Valence Bond Theory, VBT*), ikatan antara atom pusat dengan atom-atom sekelilingnya dapat diterangkan dengan terbentuknya *orbital hibrida* pada atom pusat, sehingga ikatan yang terbentuk sering disebut sebagai *ikatan hibrida*. Oleh karena itu untuk menunjukkan peranan teori grup, *ikatan hibrida ini dapat dipakai sebagai basis untuk menurunkan representasi reducible* yang bersangkutan seperti ditunjukkan pada berbagai contoh berikut ini.

#### 3.1.1 Tipe Molekul $AB_3$ - Trigonal, $D_{3h}$

#### 3.1.2 Tipe Molekul $AB_4$ - Tetrahedron, $T_d$

Molekul tipe ini mempunyai 4 (empat) ikatan  $\sigma_{A-B}$ . Secara sama yaitu atas dasar jumlah ikatan  $\sigma_{A-B}$  yang *tidak bergeser* selama operasi simetri, karakter tiap-tiap operasi simetri yang bersangkutan dapat disusun sebagai berikut:

$T_d$	$E$	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 S_4$	$\sigma_d$
$\Gamma_\sigma$	4	1	0	0	2

Selanjutnya dari Tabel Karakter dapat diketahui bahwa  $\Gamma_\sigma$  dapat diuraikan menjadi bentuk *irreducible-nya* sebagai berikut:

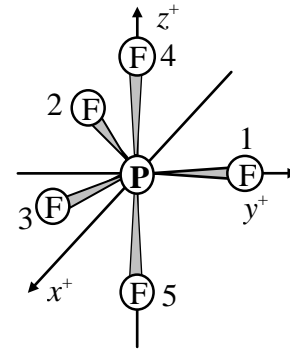
#### 3.1.3 Tipe Molekul $AB_4$ - Bujursangkar, $D_{4h}$

Spesies seperti  $AuCl_4^-$ ,  $XeF_4$ , dan  $[Ni(CN)_4]^{2-}$  misalnya, termasuk tipe grup poin  $D_{4h}$ , bujursangkar -  $AB_4$ . Atas dasar ke 4 (empat) ikatan  $\sigma_{A-B}$  yang *tidak bergeser* selama operasi simetri, maka seperangkat karakternya dapat disusun sebagai berikut:

$D_{4h}$	$E$	$2 C_4$	$C_2$	$2 C_2'$	$2 C_2''$	$i$	$2 S_4$	$\sigma_h$	$2 \sigma_v'$	$2 \sigma_v'' (= \sigma_d)$
$\Gamma_\sigma$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

### 3.1.4 Tipe Molekul $AB_5$ - Bipiramida segitiga, $D_{3h}$

Molekul yang berbentuk *trigonal bipyramida* (bipiramida segitiga)  $AB_5$  misalnya  $PF_5$ , termasuk grup poin  $D_{3h}$ . Terhadap ketiga sumbu Cartes, kedudukan titik-titik atomnya dapat dilukiskan sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 3.1. Ketiga atom F(1, 2, dan 3) terletak pada satu bidang datar (*ekuatorial*)  $xy$ . Maka, unsur-unsur simetri  $C_3$  (dan  $C_3^2$ ) melalui sumbu *aksial*  $z$  (titik-titik atom  $F^4 - F^5$ ), demikian pula unsur simetri  $S_3$  (dan  $S_3^2$ ). Ketiga unsur simetri  $C_2$  masing-masing melalui titik-



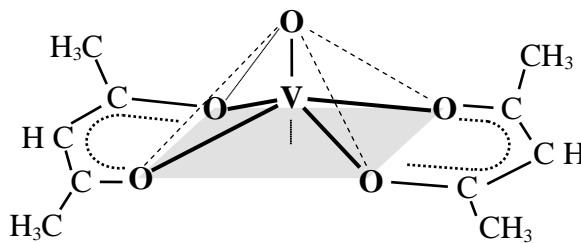
Gambar 3.1  
Kedudukan titik-titik atom Molekul  $PF_5$  dalam sistem koordinat Cartes

titik atom  $F^1, F^2$ , dan  $F^3$  dengan mana sumbu  $z$  membentuk ketiga unsur (bidang) simetri  $\sigma_v$ ; sedangkan  $\sigma_h$  tidak lain adalah  $\sigma_{xy}$ . Selanjutnya atas dasar banyaknya ikatan P-F yang *tidak bergeser* selama operasi simetri, karakter masing-masing operasi simetri dapat disusun sebagai berikut:

.....

### 3.1.5 Tipe Molekul $AB_5$ - Piramida bujursangkar, $C_{4v}$

Tipe molekul ini banyak dijumpai pada senyawa-senyawa *vanadil* atau oksovanadium- $(VO)^{2+}$ , misalnya oksovanadium(IV) bisasetilasetonato-  $VO(acac)_2$  dan Oksovanadium(IV) tetratisianat -  $[VO(NCS)_4]^{2-}$ . Seperti ditunjukkan pada Gambar 3.2, molekul-molekul ini berbentuk *piramida bujursangkar* atau tepatnya *piramidatetragonal* dengan atom pusat terletak sedikit di atas bidang dasarnya - bujursangkar, dan termasuk grup poin  $C_{4v}$ . Atas dasar kelima ikatan  $\sigma_{V-O}$  yang *tidak bergeser* selama operasi simetri, seperangkat karakter operasi simetrinya dapat disusun sebagai berikut:



Gambar 3.2  
Bentuk piramid bujursangkar Molekul  $[VO(acac)_2]$

.....

.....

### 3.1.6 Tipe Molekul AB<sub>6</sub> - Oktahedron, O<sub>h</sub>

Molekul tipe ini banyak sekali dijumpai seperti SF<sub>6</sub>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> dan senyawa-senyawa kompleks dengan bilangan koordinasi 6 yang lain. Seperti ditunjukkan pada Gambar 3.3, atas dasar ke-enam ikatan antara atom pusat dengan ke-enam atom tetangga, karakter tiap operasi simetri untuk representasi *reducible*-nya dapat disusun sebagai berikut:

O <sub>h</sub>	E	8 C <sub>3</sub>	6 C <sub>2</sub>	6 C <sub>4</sub>	3 C <sub>2</sub> ' (= C <sub>4</sub> <sup>2</sup> )	i	6 S <sub>4</sub>	8 S <sub>6</sub>	3 σ <sub>h</sub>	6 σ <sub>d</sub> '
Γ <sub>σ</sub>	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

.....

### 3.2 Hibridisasi Ikatan π

Perlu diingat bahwa ikatan π dibentuk antara dua orbital *p* atau *d* dengan cara *sisi* sedangkan ikatan σ dengan cara “*ujung*”. Oleh karena itu ikatan π menghasilkan *nodal permukaan* pada sumbu ikatannya yaitu *bidang di mana amplitudo dari fungsi gelombang yang bersangkutan mempunyai harga nol* sebagai akibat perubahan dari daerah tanda positif dan daerah tanda negatif sebagaimana ditunjukkan oleh Gambar 3.4.

.....

### 3.3 Orbital Molekular

Untuk lebih mudah menjelaskan aplikasi teori grup pada teori orbital molekular (*Molecular Orbital Theory, MOT*) dikemukakan beberapa contoh sebagaimana diuraikan berikut ini.

#### 3.3.1 Molekul H<sub>2</sub>O, grup C<sub>2v</sub>

Dari tabel karakter untuk grup C<sub>2v</sub> dapat diketahui bahwa orbital-orbital *s* dan *p<sub>z</sub>* direpresentasikan oleh A<sub>1</sub> sedangkan orbital *p<sub>x</sub>* dan *p<sub>y</sub>* masing-masing direpresentasikan oleh B<sub>1</sub> dan B<sub>2</sub>. Biasanya penulisan *notasi orbital menggunakan huruf-huruf kecil* misalnya *a<sub>1</sub>* untuk orbital *s* dan *p<sub>z</sub>*, *b<sub>1</sub>* untuk orbital *p<sub>x</sub>*, dan *b<sub>2</sub>* untuk orbital *p<sub>y</sub>*. Orbital-orbital ini adalah milik atom O sebagai atom pusat dalam molekul H<sub>2</sub>O. Sedangkan untuk atom H hanya orbital *s* saja yang dipertimbangkan

karena teori orbital molekular hanya mempertimbangkan orbital-orbital pada *kulit valensi* masing-masing atom yang bersangkutan.

.....  
**Rangkuman**

Setiap molekul kimia dengan grup poin tertentu dapat diketahui jumlah ikatan antara atom pusat dengan atom-atom mengelilinginya, misalnya trigonal- $D_{3h}$ , tetrahedron- $T_d$ , trigonal bipiramid- $D_{3h}$ , dan oktahedron- $O_h$  masing-masing memiliki 3, 4, 5, dan 6 ikatan ( $\sigma$ ). Dengan prinsip jumlah ikatan yang tidak menggeser selama operasi simetri dapat ditentukan nilai karakter setiap operasi simetri, dan kemudian bentuk urainya dapat ditentukan berdasarkan tabel karakter yang bersangkutan. Dari bentuk urai inilah kemudian dapat diketahui jenis orbital yang terlibat yang menghasilkan berbagai kemungkinan bentuk hibridisasi untuk setiap grup poin. Dengan cara yang sama, setiap bentuk urai dapat diketahui notasi Muliken-nya yang melukiskan notasi simetri orbital yang bersangkutan. Hal yang sama juga diberlakukan pada atom mengeliling, sehingga dapat diketahui sama tidaknya jenis-jenis notasi Muliken setiap orbital yang terlibat dalam ikatan. Akhirnya dapat dibangun kontruksi orbital molekular untuk setiap grup poin. Dengan demikian aplikasi teori grup dapat diterapkan untuk penjelasan hibridisasi maupun orbital molekular.

# 4

## TEORI MEDAN LIGAN

### Standar Kompetensi

Mahasiswa mampu mendeskripsikan aplikasi teori grup dalam teori medan ligan yang terkait dengan pembelahan orbital  $d$  dan  $f$  dalam medan oktahedron maupun tetrahedron.

### Kompetensi Dasar

Setelah melakukan kegiatan pembelajaran dengan bacaan buku ini diharapkan mahasiswa/pembaca mampu:

1. mendeskripsikan nilai karakter setiap operasi simetri orbital  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , dan  $f$  dalam medan oktahedron
2. mendeskripsikan term (Muliken) bagi tiap orbital  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , dan  $f$  dalam medan oktahedron dan tetrahedron
3. melukiskan diagram pembelahan orbital  $d$  dan  $f$  dalam medan tetrahedron dan oktahedron
4. memahami term dan *state* untuk pembelahan berbagai orbital dalam berbagai medan  $T_d$ ,  $O_h$ , dan  $D_{4h}$
5. melukiskan kontruksi pembelahan diagram energi term  $D$  dan  $F$  dalam medan  $T_d$ , dan  $O_h$
6. memahami diagram energi pembelahan *state* menurut Orgel dan Tanabe-Sugano
7. melukiskan terjadinya transisi elektronik pada berbagai konfigurasi  $d^x$



## 4.1 Pendahuluan

Pada tahun 1929, Hans Bethe mengenalkan papernya yang diberi judul *splitting of terms in crystals* yang memuat dua bagian penting yaitu:

- (1) membicarakan akibat-akibat kualitatif dari simetri *kation* terhadap *tetangga-nya* dalam suatu kisi kristal. Pada bagian ini Bethe menunjukkan bahwa secara umum *state* atau *term* (atau *tingkat*) yang diturunkan berdasarkan *konfigurasi elektronik* suatu ion yang bersifat *degenerat* (*setingkat*) pada *ion bebas-nya*, *harus mengalami pembelahan* (*splitting*) menjadi *dua atau lebih term-term yang nondegenerat* bila ion ini berada dalam pengaruh *medan* lain seperti dalam *kisi kristal*. Selanjutnya Bethe mendemonstrasikan cara menerapkan *teori grup* untuk menentukan *state* atau *term* mana akan dihasilkan bila ion berada dalam lingkungan kristal dengan simetri tertentu.

.....

## 4.2 Pembelahan pada Orbital

Karena teori medan kristal dan teori medan ligan sangat *superior* (unggul) dalam menerangkan senyawa-senyawa koordinasi dengan ion pusat dari logam-logam transisi (*golongan d*), maka pembicaraan ditekankan pada *pembelahan* berbagai *term* yang diturunkan dari *konfigurasi elektronik d<sup>x</sup>* sebagai akibat pengaruh spesies tetangganya ditinjau dari teori grup.

### 4.2.1 Simetri Oktahedron, $O_h$

#### *Orbital s*

Orbital ini berbentuk *bola*, yang berarti selalu memberikan sifat simetri sempurna (karakter,  $\chi = 1$ ) terhadap setiap operasi simetri mana pun, dan oleh karena itu dinotasikan dengan representasi *irreducible*  $a_{1g}$ .

#### *Orbital p*

Ketiga sumbu Cartes pada simetri *kubus* dari mana simetri oktahedron diturunkan bersifat *ekivalen*. Ini berarti bahwa ketiga orbital *p* juga *ekivalen* atau

*degenerat*. Dengan kata lain, ketiganya mempunyai *seperangkat karakter yang sama dan saling tertukar oleh operasi simetri tertentu*, dan oleh karena itu direpresentasikan dengan *satu representasi irreducible yaitu  $t_{1u}$* . Karakter masing-masing operasi simetri yang bersangkutan dapat ditentukan sebagai berikut.

.....

**Orbital  $d$**

Berdasarkan sifat simetrinya, orbital  $d$  terpisah menjadi *dua* jenis, yaitu  $t_{2g}$  yang terdiri dari *tiga* orbital  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , dan  $d_{yz}$ , dan  $e_g$  yang terdiri dari *dua* orbital  $d_{x^2 - y^2}$  dan  $d_{z^2}$ ; kedua jenis term orbital ini,  $t_{2g}$  dan  $e_g$ , *tidak pernah mengalami saling tertukar* pada suatu operasi simetri tertentu karena memang keduanya *tidak bersifat degenerat* dalam lingkungan simetri oktahedron.

Untuk orbital jenis pertama,  $t_{2g}$ , sebagai akibat operasi simetri  $C_3$  misalnya, ketiga orbital tersebut mengalami saling tertukar seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2a yang dapat diekspresikan ke dalam persamaan transformasi matriks sebagai berikut:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} xy \\ xz \\ yz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} yz \\ xy \\ xz \end{pmatrix} \rightarrow \chi = 0$$

.....

**Orbital  $f$**

Dalam medan kubus, ketujuh orbital  $f$  terbagi dalam *tiga* jenis. Selanjutnya dalam bagian berikut ini akan ditinjau transformasi orbital  $f$  sebagai akibat operasi simetri.

**(1) Orbital  $f_{xyz} = A_{2u}$**

Dengan memperhatikan geometri orbital  $f$  (Kimia Anorganik I), karakter masing-masing operasi simetri untuk orbital ini dapat ditentukan sebagai berikut:

$E : \chi(E) = 1$  (hanya ada *satu* orbital)

.....

#### 4.2.2 Simetri Tetrahedron, $T_d$

Dengan cara yang sama, seperangkat karakter operasi simetri untuk orbital-orbital  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , dan  $f$  dalam simetri tetrahedron dapat diturunkan. Hasilnya seperti ditunjukkan pada tabel karakter untuk berbagai grup (**Lampiran IV**). Perlu diketahui bahwa tabel karakter yang tersedia pada berbagai buku acuan umumnya hanya memuat sampai dengan *produk biner sumbu-sumbu Cartes*, artinya hanya memuat seperangkat karakter untuk Rotasi sumbu Cartes, orbital  $s$ ,  $p$ , dan  $d$  saja, tidak mencakup orbital  $f$ .

.....

#### 4.3. Pembelahan Menurut Teori Medan Kristal

Atas dasar sifat simetrinya seperti telah diterangkan di atas, orbital  $s$  (karena memang hanya ada satu jenis) hanya dinyatakan oleh satu jenis notasi representasi sedangkan orbital-orbital yang lain terdiri atas *beberapa* notasi representasi kecuali orbital  $p$  khusus hanya dalam simetri kubus. Dengan kata lain dalam medan  $O_h$  dan  $T_d$  orbital  $s$  dan  $p$  tidak mengalami *pembelahan (splitting)*, sedangkan orbital  $d$  mengalami pembelahan menjadi dua macam *seperangkat* orbital yaitu  $e$  yang terdiri atas *dua* orbital  $d_{x^2-y^2}$  dan  $d_{z^2}$ , dan  $t_2$  yang terdiri atas *tiga* orbital  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ , dan  $d_{yz}$ .

.....

##### 4.3.1.2 Pengaruh Medan Ligan Lemah pada State $F$

Pada dasarnya pengaruh medan ligan lemah pada *state*  $F$  dapat diterangkan secara sama seperti halnya pada *state*  $D$ . Konfigurasi elektronik  $d^x$  yang mempunyai *state*  $F$  sebagai *ground state* yaitu  $d^2 (= {}^3F)$ ,  $d^3 (= {}^4F)$ ,  $d^7 (= {}^4F)$ , dan  $d^8 (= {}^3F)$ . Seperti pada *pembelahan state*  $D$ , persoalan yang timbul adalah cara menentukan urutan-urutan energi *pembelahan state*  $F$  dalam medan kubus.

.....

##### 4.3.2 Diagram Orgel dan Diagram Tanabe - Sugano

Dengan hanya memperhatikan parameter kekuatan medan ligan ( $10Dq$ ), Orgel melukiskan diagram *pembelahan state* dengan energi state sebagai ordinat

dan energi medan ligan sebagai absis. Hasilnya seperti ditunjukkan pada Gambar 4.9 (a-b).

---

# 5

## **LAMPIRAN :** **BERBAGAI MACAM TRANSFORMASI MATRIKS DAN** **TABEL KARAKTER**

Berbagai macam transformasi matriks untuk berbagai macam operasi simetri terhadap berbagai macam objek-orbital dan Tabel Karakter ditampilkan secara khusus sebagai berikut ini.

### **LAMPIRAN I**

#### ***Persamaan Transformasi Matriks Operasi Simetri Rotasi***

Rotasi sebuah vektor melalui sumbu  $z$  yang *tegak-lurus* pada bidang kertas  $xy$  dengan sudut putar  $\alpha$ , memberikan hubungan sebagai berikut :

$$(I): \quad x = r \cos \phi$$

$$y = r \sin \phi$$

$$(II): \quad x' = r \cos (\phi - \alpha)$$

$$y' = r \sin (\phi - \alpha)$$

Substitusi (I) pada (II) diperoleh:

## DAFTAR PUSTAKA

1. Arias, F., and Sagues, F., "Obtaining Russell-Saunders Terms " in *Education in Chemistry*, 1990, May, pp.83-84
2. Ballhausen, C.J., *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1962
3. Cotton, F.A., *Chemical Application of Group Theory*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1971
4. Cracknell, A.P., *Applied Group Theory*, Pergamon Press Ltd., Oxford, 1968
5. Duffy, J.A., *General Inorganic Chemistry*, Longmans, Green and CO, LTD, London, 1966
6. Dunn, T.M., McClure, D.S., and Pearson, R.G., *Some Aspects Crystal Field Theory*, Harper & Row Publishers, New York, 1965
7. Figgis, B.N., *Introduction to Ligand Fields*, Interscience Publishers, New York, 1966
8. Gerloch, M., and Slade, R.C., *Ligand Field Parameters*, Cambridge University Press, Cambridge, 1973
9. Hatfield, W.E., and Palmer, R.A., *Problems in Structural Inorganic Chemistry*, W.A. Benjamin, INC., New York, 1971
10. Hyde, K.E., "Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols for Electronic Configurations" in *Journal of Chemical Education*, 1975, **52**, No.2, pp. 87-89
11. Jaffe, H.H., and Orchin, M., *Symmetry in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967
12. Kiremire, E.M.R., "A Numerical Algorithm Technique for Deriving Russell-Saunders (R-S) Terms" in *Journal of Chemical Education*, 1987, **64**, No.11, pp. 951-953
13. Larsen, E.M., *Transitional Elements*, W.A. Benjamin, INC., New York, 1965
14. Mabbs, F.E., and Machin, D.J., *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall Ltd., London, 1973

15. McQuarrie, D.A., *Quantum Chemistry*, University Science Books, London, 1983
16. Nicholls, D., *Complexes and First-Row Transition Elements*, The Macmillan Press, Ltd., London, 1974
17. Orchin, M., and Jaffe, H.H., *Supplement for Symmetry, Orbitals, and Spectra*, John Wiley & Sons, Inc., 1971
18. Quinn, C.M., McKiernan, J.G., and Redmon, D.B., *Journal of Chemical Education*, 1984, July, Vol. 61, No. 7, p. 572
19. Vicente, J., "A Simple Method for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols" in *Journal of Chemical Education*, 1983, **60**, No.7, pp.560-561
20. Vincent, A., *Molecular Symmetry and Group Theory*, John Wiley & Sons, Ltd., London, 1977