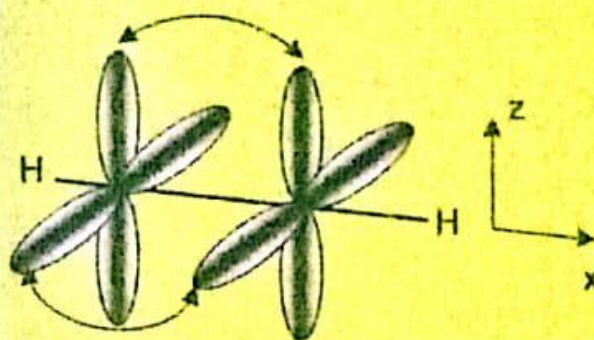
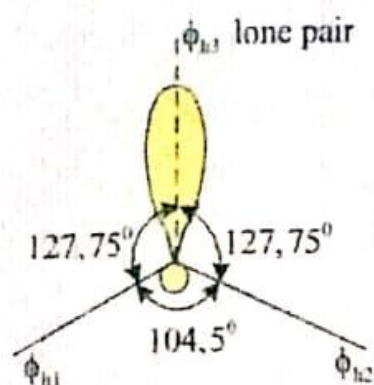


DR. DONNY ROYKE WENAS, MSI

ORBITAL MOLEKUL



EDITOR:

PROF. DR. ROLLES N. PALILINGAN, MS

PENERBIT

KONSENTRASI FISIKA LINGKUNGAN

JURUSAN FISIKA FMIPA UNIMA

ISBN: 978-602-95843-9-4



ORBITAL MOLEKUL

Penulis : DR. Royke Wenas, MSi
Editor : Prof. DR. Rolles N. Palilungan, MS

Hak Cipta ©2010 pada penulis, dilarang keras mengutip, menjiplak, memfotokopi baik sebagian atau keseluruhan dari isi buku ini tanpa mendapat izin tertulis dari pengarang atau penerbit.

Diterbitkan pertama kali oleh Penerbit Kelompok Konsentrasi Fisika Lingkungan Jurusan Fisika FMIPA UNIMA, Tondarlo 2010.



ISBN 978-602-95843-9-4



9 786029 584394

Dicetak oleh Kelompok Konsentrasi Fisika Lingkungan
Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Manado.

DR. DONNY ROYKE WENAS, MSi

DR. DONNY ROYKE WENAS, Msi

ORBITAL MOLEKUL

**PENERBIT KONSENTRASI FISIKA LINGKUNGAN
JURUSAN FISIKA FMIPA UNIMA**



Donny Royke Wenas

ORBITAL MOLEKUL

Penulis : DR. Royke Wenas, MSi
Editor : Prof. DR. Rolles N. Palilingan, MS

Hak Cipta ©2010 pada penulis, dilarang keras mengutip, menjiplak, memfotokopi baik sebagian atau keseluruhan dari isi buku ini tanpa mendapat izin tertulis dari pengarang atau penerbit.

Diterbitkan pertama kali oleh Penerbit Kelompok Konsentrasi Fisika Lingkungan Jurusan Fisika FMIPA UNIMA, Tondano 2010.



Dicetak oleh Kelompok Konsentrasi Fisika Lingkungan
Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Manado.

PENGANTAR

Buku ini merupakan kajian mengenai orbital molekul. Masalah molekul jauh lebih sulit dari pada atom, karena kita menghadapi elektron-elektron yang berasal dari beberapa atom. Pada bab awal dibahas mengenai aproksimasi MO-LCAO (*Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbital*). Pada bab berikutnya dikemukakan mengenai orbital molekul dan aplikasinya pada molekul kecil seperti molekul ion hidrogen, molekul hidrogen, molekul diatomik homonuklir dan heteronuklir. Pada bab selanjutnya, untuk molekul besar, pembahasan ditekankan pada molekul terkonjugasi. Dengan demikian dikemukakan terlebih dahulu teori elektron- π dan metode perhitungan Hückel.

Penulisan buku kedua ini merupakan hasil motivasi dari penulisan buku pertama, yang terbit tahun 2009 dengan judul: Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1.

Ucapan terima kasih disampaikan pada tim editor yang sudah memberikan masukan dan mengedit buku ini. Juga kepada

semua pihak yang sudah membantu sehingga penulisan buku ini bisa terselesaikan dengan baik.

Semoga buku ini bisa bermanfaat bagi para pembaca.

Tondano, Desember 2010

Penulis

DAFTAR ISI

PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
GLOSARI	ix
BAB I	
Aproksimasi MO-LCAO	1
BAB II	
Molekul Ion Hidrogen	9
BAB III	
Molekul Hidrogen	15
3.1. Molekul Hidrogen dalam Keadaan Dasar	15
3.2. Molekul Hidrogen dalam Keadaan Tereksitasi	25
BAB IV	
Molekul Diatomik	35
4.1. Molekul Diatomik Homonuklir	35
4.2. Molekul Diatomik Heteronuklir	44
BAB V	
Hibridisasi Orbital-Orbital Atom	51

BAB VI

Elektron- π	67
6.1. Metode Hückel	68
6.2. Penerapan Metode Hückel	74
6.2.1. Radikal Allil	74
6.2.2. Butadiena	78
6.2.3. Siklo-profenil	85
6.2.4. Siklo-butadiena	88
6.2.5. Poliena terkonjugasi linear	89
6.2.6. Poliena terkonjugasi siklik	93
6.2.7. Radikal dan ion alternant	98
6.2.8. Program Hückel	101
6.3. Metode Pariser-Parr-Pople	104
6.4. Spektrum Absorpsi	109
DAFTAR PUSTAKA	115
INDEKS	117

GLOSARI

Singkatan	Nama
Absorpsi	Penyerapan
Antisimetrik	Tidak simetri
Closed shell	Sel tertutup
elektron- σ	Elektron yang berperan dalam ikatan- σ
elektron- π	Elektron yang berperan dalam ikatan- π
Elektron Valensi	Elektron yang berada pada kulit terluar
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MO	Molecular Orbital
non-crossing rule	Aturan tak-menyilang
Nonpolar	Tidak polar
PPP	Pariser-Parr-Pople
PPV	Poly-phenylenevinylene
Ternormalisasi	Sudah dinormalisasi/dinormalkan

LAMBANG

α	potensial ionisasi
\propto	Sebanding
β	energi lompat
E_d	Energi delokalisasi
E_{lok}	Energi elektron- π jika semua ikatan dalam keadaan terlokalisasi
E_o	Energi total elektron- π
\mathcal{E}	Energi orbital molekul

F_i	Valensi bebas atom karbon ke-i
ϕ_i	orbital 2pz di atom karbon ke-i
g_1	Menyatakan jumlah ikatan rangkap
g_2	Menyatakan jumlah elektron yang tak berpasangan (radikal)
h	Konstanta Planck
\hbar	$h/2\pi$
\hat{H}	Operator Hamiltonian
\hat{H}_0	Operator Hamiltonian untuk atom bebas
\hat{L}_z	Operator momentum sudut
λ	Mengkarakterisasikan suatu orbital molekul
P_{ij}	Orde ikatan antara atom-atom karbon ke-i dan ke-j.
q_i	Total kerapatan elektron- π di atom karbon ke-i
r_{ij}	Orde ikatan
ρ	Kerapatan elektron
$\psi_r(\mu)$	Orbital molekul ke-r yang ditempati oleh elektron ke μ .

BAB I

APROKSIMASI MO-LCAO

(Molecular Orbital-Linear Combination of Atomic Orbital)

Kumpulan atom yang terikat satu sama lain membentuk suatu molekul. Elektron-elektron terdapat dari masing-masing atom, yang dalam hal ini mengisi penuh sel-sel teras, tetap terikat pada intinya masing-masing. Hanya elektron-elektron terluar di dalam sel-sel yang tak terisi penuh dari masing-masing atom yang berperan dalam ikatan antar atom. Elektron-elektron itu disebut elektron valensi.

Dalam kajian mekanika kuantum, masalah molekul jauh lebih sulit dari pada atom, karena kita menghadapi elektron-elektron yang berasal dari beberapa atom. Untuk itu ada dua macam pendekatan, yakni ikatan valensi dan orbital molekul. Dari keduanya, pendekatan orbital molekul lebih sederhana dan sering sekali digunakan dalam pembahasan pada mekanika kuantum.

Menurut teori orbital molekul, elektron-elektron dipandang menempati orbital-orbital molekul yang melebar ke seluruh inti atom dalam molekul tersebut. Penempatan elektron

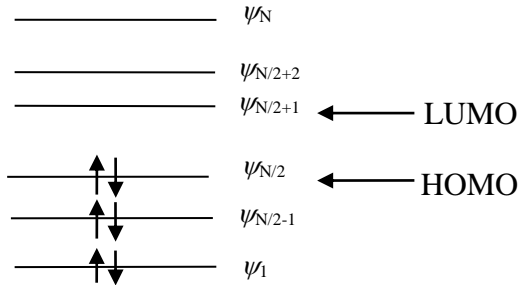
dalam orbital-orbital tersebut dimulai dari tingkat energi yang paling rendah mengikuti prinsip Pauli.

Bertitik tolak dari pandangan bahwa hanya elektron-elektron valensi yang berperan dalam ikatan antar atom, maka orbital-orbital atom yang ditempati oleh masing-masing elektron valensi berkontribusi di dalam suatu orbital molekul. Untuk jelasnya, suatu orbital molekul dipandang sebagai kombinasi linier dari seluruh orbital atom yang ditempati oleh elektron-elektron valensi (*linear combination of atomic orbitals*, LCAO). Jika orbital-orbital atom dari N buah elektron valensi adalah $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_N$, maka suatu orbital molekul dapat dibentuk seperti:

$$\psi = \sum_j c_j \phi_j; \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (1.1)$$

dengan c_j adalah koefisien bagi orbital atom ϕ_j dalam orbital molekul ψ . Pembentukan orbital molekul seperti ini pertama kali diperkenalkan oleh Roothaan.

Untuk N buah orbital atom, ada N buah orbital molekul. Dalam keadaan dasar seperti diperlihatkan dalam Gambar (1.1), untuk N yang genap maka sesuai dengan prinsip Pauli $\frac{1}{2}N$ buah orbital saja yang diisi elektron, mulai dari tingkat energi paling rendah. Inilah yang disebut sel tertutup (*closed shell*).



Gambar (1.1). Orbital-orbital molekul dalam keadaan dasar dengan pengisian elektron sesuai prinsip Pauli.

Orbital $\psi_{N/2}$ merupakan *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) dan $\psi_{N/2+1}$ merupakan *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO).

Setelah ditetapkan orbital-orbital molekul, selanjutnya fungsi gelombang atau keadaan molekul diungkapkan sebagai determinan Slater dari orbital-orbital molekul-spin. Misalnya untuk keadaan dasar molekul dengan jumlah elektron N yang genap, fungsi keadaan itu adalah:

$$\Psi_o = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) & \dots & \dots & \psi_{N/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) & \dots & \dots & \psi_{N/2}(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(N)\alpha(N) & \psi_1(N)\beta(N) & \psi_2(N)\alpha(N) & \psi_2(N)\beta(N) & \dots & \dots & \psi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (1.2)$$

dengan $\psi_r(\mu)$ menyatakan orbital molekul ke- r yang ditempati oleh elektron ke- μ . Fungsi keadaan di atas telah memenuhi syarat antisimetrik bagi sistem elektron.

Sekarang tiba gilirannya menentukan koefisien-koefisien $\{c_j\}$ dalam persamaan (1.1), sekaligus dengan energi yang berkaitan dengan orbital molekul bersangkutan. Untuk itu misalkan \hat{H}^c adalah Hamiltonian elektron tunggal dalam sistem elektron molekul. Jika elektron itu menempati orbital molekul ψ , maka

$$\hat{H}^c \psi = \varepsilon \psi \quad (1.3a)$$

dengan ε adalah energi orbital molekul ψ tersebut. Selanjutnya dengan persamaan (1.3a) itu berlaku:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi \hat{H}^c \psi \, dv}{\int \psi \psi \, dv} = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j H_{ij}^c}{\sum_{i,j} c_i c_j S_{ij}} \quad (1.3b)$$

dengan

$$H_{ij}^c = \int \phi_i \hat{H}^c \phi_j \, dv; \quad S_{ij} = \int \phi_i \phi_j \, dv \quad (1.4)$$

Di sini telah digunakan ungkapan dalam persamaan (1.1). Energi tersebut harus diminimalisasi terhadap semua koefisien $\{c_j\}$, yaitu dengan cara seperti pada persamaan (1.5)

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.5)$$

Dengan minimalisasi seperti ini, diperoleh:

$$\sum_j (H_{ij}^c - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0; \quad i, j = 1, 2, \dots, N. \quad (1.6)$$

Persamaan (1.6) terdiri dari N buah persamaan linear, yang dapat disusun sebagai perkalian matriks sebagai berikut:

$$\begin{pmatrix} H_{11}^c - \varepsilon S_{11} & H_{12}^c - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1N}^c - \varepsilon S_{1N} \\ H_{21}^c - \varepsilon S_{21} & H_{22}^c - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2N}^c - \varepsilon S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1}^c - \varepsilon S_{N1} & H_{N2}^c - \varepsilon S_{N2} & \dots & H_{NN}^c - \varepsilon S_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ \dots \\ c_N \end{pmatrix} = 0 \quad (1.7)$$

Persamaan (1.7) disebut persamaan sekuler, dan solusi non-trivialnya diperoleh melalui determinan berikut:

$$\begin{vmatrix} H_{11}^c - \varepsilon S_{11} & H_{12}^c - \varepsilon S_{12} & \dots & H_{1N}^c - \varepsilon S_{1N} \\ H_{21}^c - \varepsilon S_{21} & H_{22}^c - \varepsilon S_{22} & \dots & H_{2N}^c - \varepsilon S_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{N1}^c - \varepsilon S_{N1} & H_{N2}^c - \varepsilon S_{N2} & \dots & H_{NN}^c - \varepsilon S_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (1.8)$$

Persamaan (1.8) disebut determinan sekuler. Persamaan ini mempunyai orde- N maka dari persamaan tersebut akan diperoleh N buah harga energi orbital molekul yaitu: $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$. Selanjutnya, substitusi setiap harga energi ε_r ke persamaan (1.6) akan menghasilkan satu set harga-harga koefisien, yakni $c_{r1}, c_{r2}, \dots, c_{rN}$ dengan mana fungsi ψ_r dibentuk berdasarkan persamaan (1.1) dengan memberi indeks

r , yakni $\psi_r = \sum_{i=1}^N c_{ri} \phi_i$. Selanjutnya, jika orbital molekul ψ_r

dinormalisasi, maka diperoleh

$$\int \psi_r \psi_r d\nu = \sum_{i,j} c_{ri} c_{rj} \int \phi_i \phi_j d\nu = \sum_{ij} c_{ri} c_{rj} S_{ij} = 1. \quad (1.9)$$

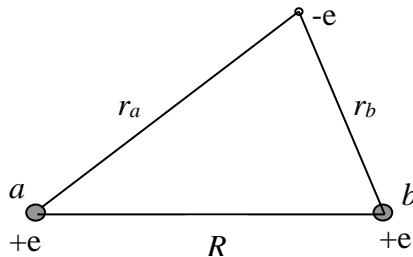
BAB II

MOLEKUL ION HIDROGEN

Ion H_2^+ mempunyai dua inti proton, misalkan a dan b dengan sebuah elektron seperti diperlihatkan dalam Gambar (2.1). Dalam keadaan dasar, elektron menempati orbital-orbital atom ϕ_{1s_a} dan ϕ_{1s_b} sehingga orbital molekul yang dapat dibentuk dari keduanya adalah:

$$\psi = c_1\phi_{1s_a} + c_2\phi_{1s_b} \quad (2.1)$$

dengan c_1 dan c_2 akan ditentukan kemudian.



Gambar (2.1). Molekul ion hidrogen

Dari Gambar (2.1), interaksi yang ada hanyalah antara proton dan elektron serta antara proton-proton sendiri, sehingga Hamiltonian sistem adalah:

$$\hat{H} = \hat{H}^c + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (2.2)$$

dengan

$$\hat{H}^c = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_a} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_b} \quad (2.3)$$

Dalam persamaan (2.3), suku pertama adalah operator energi kinetik elektron, sedangkan suku kedua dan ketiga merupakan potensial elektron yang ditimbulkan oleh proton-*a* dan proton-*b*. Suku kedua dalam persamaan (2.2) adalah potensial antar proton. Selanjutnya, sesuai dengan persamaan (1.7), diperoleh

$$\begin{pmatrix} H_{11}^c - \epsilon & H_{12}^c - \epsilon S \\ H_{21}^c - \epsilon S & H_{22}^c - \epsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = 0 \quad (2.4)$$

dan berdasarkan persamaan (1.8), diperoleh

$$\begin{vmatrix} H_{11}^c - \varepsilon & H_{12}^c - \varepsilon S \\ H_{21}^c - \varepsilon S & H_{22}^c - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (2.5)$$

Dalam kedua persamaan di atas, telah digunakan sifat normalisasi masing-masing orbital atom ϕ_{1s_a} dan ϕ_{1s_b} dengan mana $S_{11}=S_{22}=1$ dan $S_{12}=S$. Selain itu berlaku $H_{11}^c=H_{22}^c$. Dari persamaan (2.5) diperoleh

$$(H_{11}^c - \varepsilon)^2 - (H_{12}^c - \varepsilon S)^2 = 0 \quad (2.6)$$

$$H_{11}^c - \varepsilon = \pm(H_{12}^c - \varepsilon S)$$

sehingga diperoleh kedua harga energi orbital molekul adalah

$$\varepsilon_1 = \frac{H_{11}^c + H_{12}^c}{1 + S}; \quad \varepsilon_2 = \frac{H_{11}^c - H_{12}^c}{1 - S} \quad (2.7)$$

dengan:

$$H_{11}^c = E_H - P, \quad H_{12}^c = E_H S - Q \quad (2.8)$$

sehingga persamaan (2.7) menjadi:

$$\varepsilon_1 = E_H - \frac{P + Q}{1 + S}; \quad \varepsilon_2 = E_H - \frac{P - Q}{1 - S}. \quad (2.9)$$

karena P , Q dan S adalah besaran-besaran positif maka $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$; jadi ε_1 adalah energi orbital molekul ψ_1 dan ε_2 adalah energi orbital molekul ψ_2 .

Untuk menentukan orbital-orbital itu, masing-masing sebagai kombinasi linier dari orbital-orbital atom ϕ_{1s_a} dan ϕ_{1s_b} , maka perlu ditentukan koefisien-koefisien c bersangkutan dengan mensubstitusikan satu-persatu ε_1 dan ε_2 ke persamaan (2.4). Substitusi ε_1 menghasilkan: $c_{11}=c_{12}$, dan substitusi ε_2 menghasilkan: $c_{21}=-c_{22}$. Sehingga, orbital molekul adalah:

$$\psi_1 = c_{11}(\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b}); \quad \psi_2 = c_{21}(\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b}). \quad (2.10)$$

Selanjutnya, berdasarkan normalisasi orbital-orbital molekul seperti persamaan (1.9), maka diperoleh:

$$\int \psi_1 \psi_1 dv = c_{11}^2 \left[\int \phi_{1s_a} \phi_{1s_a} dv + \int \phi_{1s_b} \phi_{1s_b} dv + 2 \int \phi_{1s_a} \phi_{1s_b} dv \right] = 1;$$

$$c_{11}^2 [1 + 1 + 2S] = 1;$$

$$c_{11} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S}}$$

$$\int \psi_2 \psi_2 dv = c_{21}^2 \left[\int \phi_{1s_a} \phi_{1s_a} dv + \int \phi_{1s_b} \phi_{1s_b} dv - 2 \int \phi_{1s_a} \phi_{1s_b} dv \right] = 1;$$

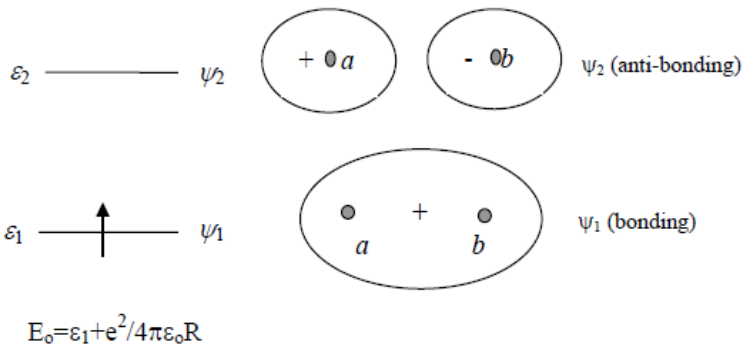
$$c_{21}^2 [1 + 1 - 2S] = 1;$$

$$c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$$

Jadi, persamaan (2.10) secara lengkap adalah:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b}); \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b}) \quad (2.11)$$

Berdasarkan persamaan (2.11), orbital molekul ψ_1 dan ψ_2 masing-masing disebut bonding dan anti-bonding, seperti dijelaskan dalam Gambar (2.2).



Gambar (2.2). Orbital molekul ion H_2^+ .

Kerapatan elektron dari setiap orbital molekul, yakni $|\psi_1|^2$ dan $|\psi_2|^2$, digunakan persamaan (2.11); hasilnya adalah:

$$\psi_1^2 = \frac{\phi_{1s_a}^2 + \phi_{1s_b}^2 + 2\phi_{1s_a}\phi_{1s_b}}{2 + 2S}; \quad \psi_2^2 = \frac{\phi_{1s_a}^2 + \phi_{1s_b}^2 - 2\phi_{1s_a}\phi_{1s_b}}{2 - 2S} \quad (2.12)$$

Pada titik tengah antara inti a dan inti b , dengan $r_a=r_b$, $\phi_{1s_a}=\phi_{1s_b}$; kerapatan itu adalah

$$\psi_1^2 = \frac{2\phi_{1s_a}^2}{1 + S}; \quad \psi_2^2 = 0 \quad (2.13)$$

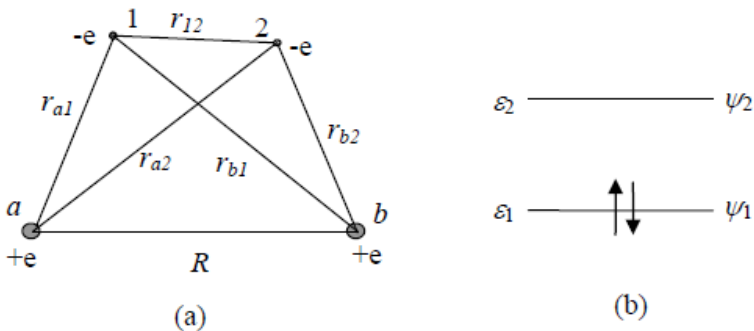
Hal ini berarti, jika elektron berada di titik $r_a=r_b$ maka elektron itu menempati orbital molekul ψ_1 dan kerapatannya maksimum. Tarikan dari kedua inti terhadap elektron membuat keadaan menjadi stabil.

BAB III

MOLEKUL HIDROGEN

3.1. Molekul Hidrogen dalam Keadaan Dasar

Molekul hidrogen dan struktur elektroniknya dalam keadaan dasar diperlihatkan dalam Gambar (3.1). Molekul hidrogen H_2 mempunyai dua elektron yang masing-masing bergerak dalam potensial dua inti (proton) dan potensial antara mereka. Karena molekul ini dibentuk dari dua atom H, sebutlah H_a dan H_b , maka molekul ini memiliki dua buah orbital molekul, seperti diperlihatkan dalam persamaan (2.11).



Gambar (3.1). (a) Molekul hidrogen, (b) struktur elektroniknya dalam keadaan dasar.

Dalam keadaan dasar kedua elektron menduduki orbital molekul ψ_1 dengan spin α dan β seperti diperlihatkan oleh Gambar (3.1b). Karena total spin $S=0$ (singlet), maka fungsi spin kedua elektron adalah:

$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad (3.1a)$$

Fungsi ini bersifat antisimetrik terhadap pertukaran elektron; agar fungsi keadaan dasar bersifat antisimetrik, maka fungsi ruangnya haruslah

$$\Phi_s = \psi_1(1)\psi_1(2) \quad (3.1b)$$

sehingga fungsi keadaan dasar molekul H_2 adalah:

$$\begin{aligned} \Psi_o &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1(1)\psi_1(2) [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (3.1c)$$

Hamiltonian molekul ini adalah:

$$\hat{H} = \hat{H}^c(1) + \hat{H}^c(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (3.2)$$

dengan

$$\hat{H}^c(\mu) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_\mu^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{a\mu}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{b\mu}}; \quad \mu = 1, 2, \quad (3.3)$$

Hamiltonian dalam persamaan (3.3) merupakan Hamiltonian elektron-tunggal, sehingga berlaku persamaan eigen:

$$\hat{H}^c(\mu)\psi_i(\mu) = \epsilon_i\psi_i(\mu) \quad (3.4)$$

Dengan persamaan di atas, sesuai dengan persamaan (2.5) diperoleh

$$\begin{aligned} H_{11}^c &= \int \phi_{1s_a} \hat{H}^c(1) \phi_{1s_a} dv = E_H - P; \\ H_{22}^c &= \int \phi_{1s_b} \hat{H}^c(2) \phi_{1s_b} dv = E_H - P; \\ H_{12}^c &= H_{21}^c = \int \phi_{1s_a} \hat{H}^c(1) \phi_{1s_b} dv = E_H S - Q; \\ S &= \int \phi_{1s_a} \phi_{1s_b} dv. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dengan menggunakan persamaan (3.5) ini, selanjutnya diperoleh:

$$\varepsilon_1 = E_H - \frac{P+Q}{1+S}; \quad \varepsilon_2 = E_H - \frac{P-Q}{1-S}. \quad (3.6)$$

dan

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}(\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b}); \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}(\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b}) \quad (3.7)$$

yang pada hakikatnya sama dengan yang diperoleh ketika membahas molekul ion hidrogen.

Energi-energi orbital molekul di atas berkaitan dengan energi total molekul. Energi keadaan dasar diperoleh dengan menggunakan konsep ekspektasi:

$$E_o = \int \Psi_o \hat{H} \Psi_o dv. \quad (3.8)$$

Untuk itu substitusikan persamaan-persamaan (3.1c) dan (3.2) ke persamaan (3.8), hasilnya adalah:

$$\begin{aligned}
E_o &= \frac{1}{2} \int \psi_1(1)\psi_1(2) \left[\hat{H}^c(1) + \hat{H}^c(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o R} \right] \psi_1(1)\psi_1(2) dv_1 dv_2 \\
&\quad \times \langle \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) | \alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1) \rangle \\
&= \int \psi_1(1)\hat{H}^c(1)\psi_1(1) dv_1 + \int \psi_1(2)\hat{H}^c(2)\psi_1(2) dv_2 \\
&\quad + \int \psi_1(1)\psi_1(2) \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right] \psi_1(1)\psi_1(2) dv_1 dv_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o R}
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Bertitik-tolak dari persamaan (1.3), diperoleh

$$\epsilon_1 = \int \psi_1(1)\hat{H}^c(1)\psi_1(1) dv_1 = \int \psi_1(2)\hat{H}^c(2)\psi_1(2) dv_2 \tag{3.10}$$

dan dengan menuliskan

$$J_{12} = \int \psi_1(1)\psi_1(2) \left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} \right] \psi_1(1)\psi_1(2) dv_1 dv_2 \tag{3.11}$$

maka:

$$E_o = 2\epsilon_1 + J_{12} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o R} \tag{3.12a}$$

atau dengan ϵ_1 pada persamaan (3.6):

$$E_o = 2E_H - \frac{2(P+Q)}{1+S} + J_{12} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o R} \quad (3.12b)$$

Dalam persamaan (3.12) di atas, yang belum diselesaikan adalah perhitungan bagi J_{12} . Jika orbital ψ_1 dalam persamaan (3.7) disubstitusikan ke persamaan (3.11), maka diperoleh:

$$\begin{aligned} J_{12} &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon_o(1+S)^2} \iint [(\phi_{1s_a}(1) + \phi_{1s_b}(1))][(\phi_{1s_a}(2) + \phi_{1s_b}(2))] \\ &\quad \times \frac{1}{r_{12}} [(\phi_{1s_a}(1) + \phi_{1s_b}(1))][(\phi_{1s_a}(2) + \phi_{1s_b}(2))] dv_1 dv_2 \\ &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon_o(1+S)^2} \{2\langle aa|aa\rangle + 2\langle aa|bb\rangle + 8\langle aa|ab\rangle + 4\langle ab|ab\rangle\} \end{aligned} \quad (3.13)$$

dengan suku pertama adalah integral satu-pusat, suku kedua merupakan integral Coulomb dua-pusat, suku ketiga adalah integral campuran dua-pusat dan suku keempat adalah integral tukar dua-pusat. Hasil perhitungan integral-integral itu telah ditabelkan oleh Kotani *et al.* dalam bukunya '*Tables of Molecular Integral*', Muruzen & Co., Tokyo, 1955.

Oleh karena dua-pusat, maka mulai suku kedua hingga suku keempat bergantung pada jarak antara kedua inti (R). Perhitungan integral dua-pusat sangat sulit; oleh sebab itu banyak orang melakukan perhitungan dengan bantuan data eksperimen. Cara perhitungan seperti itu disebut semi-empiris. Hal yang mengherankan adalah jika $R \rightarrow \infty$; suku yang tersisa dari J_{12} hanya suku pertama sehingga energi total menjadi:

$$E_o = 2E_H + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_o(1+S)^2} \langle aa|aa \rangle \quad (3.14)$$

Semestinya, jika $R \rightarrow \infty$, molekul berdisosiasi berubah menjadi dua atom H dan energinya menjadi $2E_H$ saja. Jadi, cara perhitungan di atas tidak dapat menunjukkan disosiasi molekul secara benar. Penjelasan tentang ketidak sesuaian tersebut adalah sebagai berikut.

Fungsi keadaan dalam persamaan (3.1), dengan melupakan bagian spin, dapat dituliskan sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
\Psi_o &= \psi_1(1)\psi_1(2) \\
&= \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \phi_{1s_a}(1) + \phi_{1s_b}(1) \right\} \left\{ \phi_{1s_a}(2) + \phi_{1s_b}(2) \right\} \\
&= \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \phi_{1s_a}(1)\phi_{1s_a}(2) + \phi_{1s_b}(1)\phi_{1s_b}(2) + \phi_{1s_a}(1)\phi_{1s_b}(2) + \phi_{1s_b}(1)\phi_{1s_a}(2) \right\}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Suku pertama dan kedua dari persamaan (3.15), menyatakan kedua elektron berorientasi pada inti-a, dan inti-b. tidak ada yang berorientasi pada inti-b. Keadaan ini dapat disebut sebagai: $H_a-H_b^+$. Hal yang sama dengan suku kedua: $H_a^+-H_b$. Suku ketiga dan keempat menggambarkan keadaan di mana kedua inti membagi kedua elektron. Jadi, suku pertama dan kedua menggambarkan keadaan ionik dan sisanya menggambarkan keadaan kovalen:

$$\Psi_{ion} = \frac{\phi_{1s_a}(1)\phi_{1s_a}(2) + \phi_{1s_b}(1)\phi_{1s_b}(2)}{\sqrt{2 + 2S^2}} \tag{3.16a}$$

$$\Psi_{kov} = \frac{\phi_{1s_a}(1)\phi_{1s_b}(2) + \phi_{1s_a}(2)\phi_{1s_b}(1)}{\sqrt{2 + 2S^2}} \tag{3.16b}$$

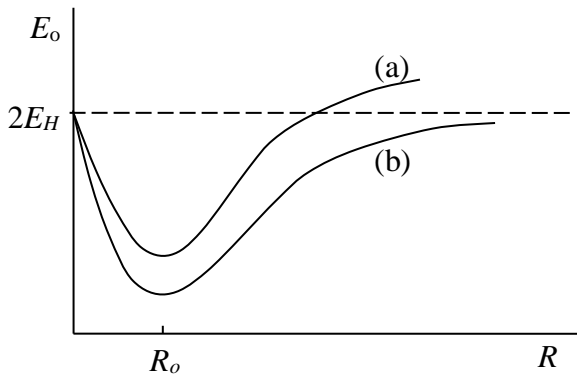
sehingga fungsi keadaan molekul menjadi:

$$\Psi_o = \frac{\sqrt{2(1+S^2)}}{2(1+S)} (\Psi_{kov} + \Psi_{ion}) \quad (3.17)$$

Fungsi gelombang ini memperlihatkan bobot yang sama bagi struktur ionik dan struktur kovalen. Hal ini bertentangan dengan fakta di mana kejadian struktur ionik sangat kecil kemungkinannya (ingat, H_2 adalah nonpolar). Lagipula, jika satu elektron berada di suatu titik disekitar salah satu inti, maka peluang elektron lainnya untuk datang mendekati elektron pertama cukup sangat kecil, karena adanya gaya tolak Coulomb. Jadi, posisi elektron-elektron dalam suatu sistem elektron jamak seharusnya terkorrelasi; oleh sebab itu, fungsi gelombang yang benar adalah fungsi yang memperhitungkan korelasi elektron-elektron. Di lain pihak, fungsi Ψ_{kov} memperlihatkan korelasi elektron; bila satu elektron berada di dekat inti-*a* maka elektron lain berada didekat inti-*b*. Dengan memandang fungsi ini sebagai fungsi keadaan dasar, maka energi total adalah:

$$\begin{aligned}
 E_o &= \int \Psi_{kov} \left\{ \hat{H}^c(1) + \hat{H}^c(2) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_{12}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o R} \right\} \Psi_{kov} dv \\
 &= 2E_H - \frac{2(P + S_{12}Q)}{1 + S^2} + \frac{\langle aa|bb \rangle + \langle ab|ab \rangle}{1 + S^2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o R}
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

Sekarang jelas bahwa kecuali suku pertama, suku-suku lain bergantung pada R dan menuju nol jika $R \rightarrow \infty$. Ungkapan fungsi keadaan seperti di atas sesuai dengan yang dikemukakan oleh teori ikatan valensi. Penggambaran energi E_o sebagai fungsi R diperlihatkan dalam Gambar (3.2).



Gambar (3.2). Energi total H_2 dalam keadaan dasar, (a) berdasarkan persamaan (3.12b) dan, (b) berdasarkan persamaan (3.18).

3.2. Molekul Hidrogen dalam Keadaan Tereksitasi

Berdasarkan teori orbital molekul, telah diketahui bahwa molekul H_2 memiliki dua orbital molekul ψ_1 dan ψ_2 seperti diperlihatkan dalam Gambar (3.1b). Dalam keadaan dasar kedua elektron menduduki orbital ψ_1 . Keadaan eksitasi pertama diungkapkan dengan menempatkan satu elektron di ψ_2 sehingga konfigurasi berubah dari ψ_1^2 menjadi $\psi_1^1\psi_2^1$. Sehubungan dengan spin, ada dua kemungkinan yang dapat terjadi seperti diperlihatkan dalam Gambar (3.3). Dalam posisi spin seperti Gambar (3.3a), total spin $S=0$, posisi seperti pada Gambar (3.3b), total spin $S=1$. Untuk keadaan tereksitasi di mana $S=0$, bilangan kuantum magnetik spin $M_s=0$; keadaan ini disebut singlet dan dengan demikian fungsi spinnya adalah:

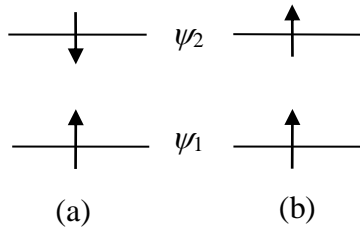
$$\chi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.19a)$$

dengan $\alpha \equiv |\uparrow_2\rangle$ dan $\beta \equiv |-\uparrow_2\rangle$. Fungsi spin dalam persamaan (3.19a) adalah antisimetrik terhadap pertukaran elektron, sehingga fungsi ruangnya harus simetrik terhadap pertukaran elektron yakni:

$$\Phi_s = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] \quad (3.19b)$$

sehingga, fungsi keadaan tereksitasi singlet secara lengkap adalah:

$${}^1\Psi_1 = \frac{1}{2} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (3.19c)$$



Gambar (3.3). Dua kemungkinan posisi spin elektron dalam keadaan tereksitasi.

Untuk keadaan tereksitasi di mana $S=1$; $M_s=1, 0, -1$; keadaan disebut triplet dengan tiga kemungkinan fungsi spinnya yaitu:

$$\chi_T = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2); M_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]; M_s = 0 \\ \beta(1)\beta(2); M_s = -1 \end{cases} \quad (3.20a)$$

yang masing-masing simetrik terhadap pertukaran elektron. Oleh sebab itu fungsi ruangnya harus antisimetrik terhadap pertukaran elektron yakni:

$$\Phi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \quad (3.20b)$$

sehingga fungsi keadaan tereksitasi triplet secara lengkap adalah:

$${}^3\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \beta(1)\beta(2) \end{cases} \quad (3.20c)$$

Ketiga keadaan tersebut memiliki energi yang sama (berdegenerasi tiga). Karena multiplisitas spinnya lebih tinggi,

maka menurut aturan Hund energi keadaan eksitasi triplet lebih rendah (lebih stabil) daripada keadaan eksitasi singlet.

Energi keadaan tereksitasi singlet adalah:

$$E_s = \int {}^1\Psi_1 \hat{H} {}^1\Psi_1 d\nu \quad (3.21)$$

yang dapat dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned} E_s &= \frac{1}{4} \int [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] \hat{H} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] d\nu \\ &\quad \times \langle \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \parallel \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \rangle \\ E_s &= \frac{1}{2} \int [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] \hat{H} [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] d\nu \\ &= \frac{1}{2} [I_1 + I_2 + I_3 + I_4] \end{aligned} \quad (3.22)$$

dengan

$$\begin{aligned} I_1 &= \int \psi_1(1)\psi_2(2) \hat{H} \psi_1(1)\psi_2(2) d\nu = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \\ I_2 &= \int \psi_1(1)\psi_2(2) \hat{H} \psi_1(2)\psi_2(1) d\nu = K_{12} \\ I_3 &= \int \psi_1(2)\psi_2(1) \hat{H} \psi_1(1)\psi_2(2) d\nu = K_{12} \\ I_4 &= \int \psi_1(2)\psi_2(1) \hat{H} \psi_1(2)\psi_2(1) d\nu = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 R} \end{aligned} \quad (3.23)$$

sehingga persamaan (3.22) akhirnya adalah:

$$E_S = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} + K_{12} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o R} \quad (3.24)$$

Dengan cara yang sama, dapat dihitung energi keadaan eksitasi triplet dengan salah satu fungsi keadaan dalam persamaan (3.20c), diperoleh hasil:

$$E_T = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + J_{12} - K_{12} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o R} \quad (3.25)$$

J_{12} , K_{12} masing-masing disebut integral Coulomb dan integral tukar. Terlihat bahwa keadaan eksitasi triplet berenergi lebih rendah daripada singlet dengan beda energi sebesar $2 K_{12}$.

Transisi elektron dari keadaan dasar ke keadaan eksitasi dapat berlangsung dengan absorpsi foton yang sesuai, melalui transisi dipol listrik. Peluang bertransisi sebanding dengan kuadrat momen transisi, yaitu:

$$\vec{M} = \int \Psi_o \left(\sum_{\mu} e\vec{r}_{\mu} \right) \Psi_{eks} dv \quad (3.26)$$

di mana r_μ menyatakan posisi elektron ke- μ di dalam molekul dan e muatan elektron, Ψ_{eks} adalah keadaan eksitasi. Jika Ψ_{eks} adalah keadaan eksitasi triplet ${}^3\Psi_1$ maka:

$$\begin{aligned}\bar{M}(\Psi_o \rightarrow {}^3\Psi_1) &= \int \Psi_o \left(\sum_{\mu} e\vec{r}_\mu \right)^3 \Psi_1 dv \\ &= \frac{1}{2} \int \psi_1(1)\psi_1(2) \left(\sum_{\mu} e\vec{r}_\mu \right) [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] dv \langle \chi_S | \chi_T \rangle = 0\end{aligned}\tag{3.27}$$

Momen transisi itu sama dengan nol karena fungsi spin χ_S dan χ_T orthogonal satu sama lain. Jika Ψ_{eks} adalah keadaan eksitasi triplet ${}^1\Psi_1$ maka:

$$\begin{aligned}
\bar{M}(\Psi_o \rightarrow {}^1\Psi_1) &= \int \Psi_o \left(\sum_{\mu} e\bar{r}_{\mu} \right) {}^1\Psi_1 dv \\
&= \frac{e}{\sqrt{2}} \int \psi_1(1)\psi_1(2)(\bar{r}_1 + \bar{r}_2) [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] dv \langle \chi_s | \chi_s \rangle \\
&= \frac{e}{\sqrt{2}} \left[\int \psi_1(1)\psi_1(2)\bar{r}_1 [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] dv \right. \\
&\quad \left. + \int \psi_1(1)\psi_1(2)\bar{r}_2 [\psi_1(1)\psi_2(2) + \psi_1(2)\psi_2(1)] dv \right] \\
&= \frac{e}{\sqrt{2}} \left[\int \psi_1(1)\bar{r}_1\psi_1(1)dv_1 \int \psi_1(2)\psi_2(2)dv_2 + \int \psi_1(1)\bar{r}_1\psi_2(1)dv_1 \int \psi_1(2)\psi_1(2)dv_2 \right. \\
&\quad \left. + \int \psi_1(2)\bar{r}_2\psi_2(2)dv_2 \int \psi_1(1)\psi_1(1)dv_1 + \int \psi_1(2)\bar{r}_2\psi_1(2)dv_2 \int \psi_1(1)\psi_2(1)dv_1 \right]
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Karena suku pertama dan keempat sama dengan nol, maka

$$\bar{M}(\Psi_o \rightarrow {}^1\Psi_1) = \frac{e}{\sqrt{2}} \left[\int \psi_1(1)\bar{r}_1\psi_2(1)dv_1 + \int \psi_1(2)\bar{r}_2\psi_2(2)dv_2 \right] \tag{3.29}$$

Integral dalam kedua suku itu sama saja besarnya, sehingga

$$\begin{aligned}
\bar{M}(\Psi_o \rightarrow {}^1\Psi_1) &= e\sqrt{2} \int \psi_1(1) \bar{r}_1 \psi_2(1) dv_1 \\
&= \frac{e\sqrt{2}}{\sqrt{4-4S^2}} \int [\phi_{1s_a}(1) + \phi_{1s_b}(1)] \bar{r}_1 [\phi_{1s_a}(1) - \phi_{1s_b}(1)] dv_1 \\
&= \frac{e}{\sqrt{2(1-S^2)}} \left[\int \phi_{1s_a}(1) \bar{r}_1 \phi_{1s_a}(1) dv_1 - \int \phi_{1s_b}(1) \bar{r}_1 \phi_{1s_b}(1) dv_1 \right] \\
&= \frac{e}{\sqrt{2(1-S^2)}} (\bar{r}_{a1} - \bar{r}_{b1})
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Dalam persamaan (3.30), masing-masing integral tersebut menyatakan posisi rata-rata elektron di sekitar inti-a dan inti-b. Karena bentuk simetrik bola dari orbital atom maka masing-masing posisi rata-rata itu tepat di inti-a dan inti-b. Jadi, hasil integral itu sama dengan R, sehingga akhirnya diperoleh:

$$M(\Psi_o \rightarrow {}^1\Psi_1) = \frac{eR}{\sqrt{2(1-S^2)}} \tag{3.31}$$

Untuk transisi itu, berdasarkan persamaan (3.12a) dan (3.24) foton yang diabsorpsi memiliki energi sebesar $\Delta E = {}^1E_1 - E_o$, yakni:

$$\Delta E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + K_{12} \tag{3.32}$$

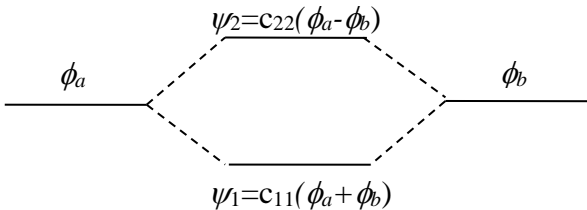
Jelas terlihat bahwa jika sekiranya interaksi elektron yang diungkapkan oleh integral tukar K_{12} dapat diabaikan, maka energi foton itu sama dengan selisih energi orbital molekul saja (lihat Gambar 3.1b).

BAB IV

MOLEKUL DIATOMIK

4.1. Molekul Diatomik Homonuklir

Tinjau dua buah atom yang sama, yang masing mempunyai orbital atom ϕ_a dan ϕ_b (dua orbital atom yang sama dari dua inti yang sama), akan terbentuk molekul dengan orbital molekul $\phi_a + \phi_b$ (bonding) dan $\phi_a - \phi_b$ (antibonding) seperti diperlihatkan dalam Gambar (4.1).



Gambar (4.1). Pembentukan orbital molekul dari dua buah orbital atom dalam molekul diatomik homonuklir.

Andaikanlah kedua inti dalam molekul berada pada sumbu-z, maka posisi elektron dapat diungkapkan dalam

koordinat eliptik (μ, ν, φ) . Analog dengan orbital atom, maka suatu orbital molekul dapat diungkapkan dalam variabel terpisah seperti $\psi(\mu, \nu, \varphi) = F(\mu, \nu) \mathcal{G}(\varphi)$. Dalam proses pemisahan variabel itu berlaku:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}(\varphi)}{\partial \varphi^2} = -\lambda^2 \mathcal{G}(\varphi) \rightarrow \mathcal{G}(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(\pm i\lambda\varphi) \quad (4.1)$$

Operasi momentum sudut \hat{L}_z terhadap $\mathcal{G}(\varphi)$ adalah

$$\hat{L}_z \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} = F(\mu, \nu) (-i\hbar) \frac{\partial \mathcal{G}(\varphi)}{\partial \varphi} = \pm \lambda \hbar \psi \quad (4.2)$$

Jadi, λ merupakan bilangan kuantum magnetik mirip dengan m_ℓ dalam atom. Oleh sebab itu λ dapat dipakai untuk mengkarakterisasikan suatu orbital molekul, untuk itu diberikan simbol bagi setiap harga λ , yakni

$$\lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$$

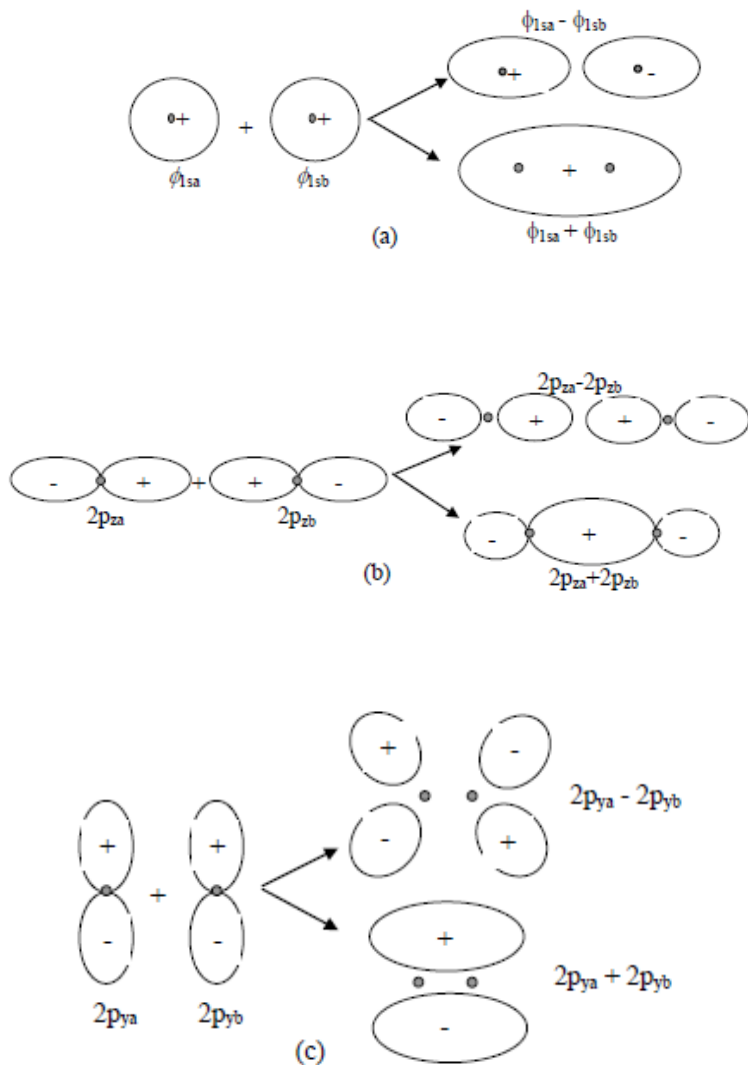
Simbol orbital: $\sigma, \pi, \delta, \rho, \dots$

Dalam Tabel (4.1) di bawah ini diberikan beberapa contoh:

Tabel (4.1). Harga λ dari suatu orbital molekul

Orbital molekul	Simbol	m_ℓ dari orbital atom	λ
$\phi_{1s_a} + \phi_{1s_b}$	$\sigma_g 1s$	0	0
$\phi_{1s_a} - \phi_{1s_b}$	$\sigma_u 1s$		
$2p_{z_a} + 2p_{z_b}$	$\sigma_g 2p$		
$2p_{z_a} - 2p_{z_b}$	$\sigma_u 2p$		
$2p_{x_a} + 2p_{x_b}$	$\pi_u 2p$	± 1	± 1
$2p_{y_a} + 2p_{y_b}$			
$2p_{x_a} - 2p_{x_b}$	$\pi_g 2p$		
$2p_{y_a} - 2p_{y_b}$			

Indeks g dan u masing-masing menyatakan simetrik dan tidak simetrik terhadap inversi melalui pusat simetri molekul, seperti diperlihatkan oleh Gambar (4.2). Untuk molekul diatomik-berbeda inti tidak digunakan simetri; orbital-orbital molekulnya cukup dinyatakan seperti $\sigma 1s$, $\sigma 2s$, $\sigma 2p$ dan sebagainya.



Gambar (4.2). Pembentukan orbital molekul bonding dan antibonding dari dua orbital atom sejenis dari atom yang berbeda.

Energi orbital molekul bergantung pada jenis orbital atom yang membentuknya, dan overlap antara orbital-orbital atom tersebut. Misalnya, $\sigma_g 1s$ dan $\sigma_u 1s$ berenergi jauh lebih rendah $\sigma_g 2s$ karena energi orbital atom ϕ_{1s} jauh lebih rendah daripada ϕ_{2s} . Demikian pula $\sigma_g 2s$, energinya lebih rendah daripada $\sigma_g 2p$. Sehubungan dengan overlap, dua buah orbital ϕ_{2px} atau dua buah orbital ϕ_{2py} memiliki overlap lebih kecil daripada overlap dari dua orbital ϕ_{2s} atau dua orbital ϕ_{2pz} , sehingga energi $\sigma_g 2p$ dan $\sigma_u 2p$ lebih rendah daripada $\pi_g 2p$ dan $\pi_u 2p$. Dengan argument-argumen tersebut, maka urutan energi adalah:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u 2s < \sigma_g 2p < \pi_u 2p < \pi_g 2p < \sigma_u 2p. \quad (4.3)$$

Untuk molekul dengan beberapa elektron, total momentum sudut orbital juga mengkarakterisasikan keadaan molekul tersebut. Misalnya:

$$\sum_{\mu} \lambda_{\mu} = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Simbol: $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$

Simbol itu diperlengkapi dengan multiplisitas spin $(2S+1)$ dan simetrinya (g atau u), misalnya $^{2S+1}\Sigma_g$. Sebagai contoh, dalam tabel di bawah ini diperlihatkan keadaan dasar beberapa molekul diatomik homonuklir lengkap dengan energi dissosiasinya (A.G. Gaydon, *Dissociation energies*, Chapman & Hall, 1953):

Tabel (4.2). Keadaan dasar beberapa molekul
Diatomik Homonuklir

Molekul	Konfigurasi keadaan dasar	Simbol	Energi dissosiasi (eV)
H_2^+	$(\sigma_g 1s)$	$^2\Sigma_g$	2,65
H_2	$(\sigma_g 1s)^2$	$^1\Sigma_g$	4,48
He_2^+	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^1$	$^2\Sigma_u$	3,10
He_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2$	$^1\Sigma_g$	-
Li_2	$(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u 1s)^2(\sigma_g 1s)^2$	$^1\Sigma_g$	1,14
Be_2	$[Li_2] (\sigma_u 1s)^2$	$^1\Sigma_g$	-
B_2	$[Li_2] (\sigma_u 1s)^2(\pi_u 2p)^2$	$^3\Sigma_g$	3,00
C_2	$[Li_2] (\sigma_u 1s)^2(\pi_u 2p)^4$	$^1\Sigma_g$	4,90
N_2	$[Be_2] (\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$	$^1\Sigma_g$	9,60
N_2^+	$[Be_2] (\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^1$	$^2\Sigma_g$	8,73
O_2	$[Be_2] (\sigma_g 2p)^2$ $(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^2$	$^3\Sigma_g$	5,88
O_2^+	$[Be_2] (\sigma_g 2p)^2$ $(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^1$	$^2\Pi_g$	6,48
Fe_2	$[Be_2] (\sigma_g 2p)^2$ $(\pi_u 2p)^4(\pi_g 2p)^4$	$^1\Sigma_g$	1,60

Kita sudah mengetahui bagaimana pembentukan orbital molekul dari dua buah orbital atom seperti diperlihatkan dalam Gambar (4.1). Berikut ini dikemukakan perubahan suatu orbital molekul menjadi orbital atom jika inti-inti disatukan. Tinjau suatu orbital molekul $\sigma_g 1s$ ($=\phi_{1sa}+\phi_{1sb}$) dari H_2^+ ; jika proton dan atom H dalam molekul ini disatukan ($R=0$) maka H_2^+ akan berubah menjadi ion He^+ dan orbital molekul $\sigma_g 1s$ berubah menjadi orbital atom ϕ_{1s} dari atom He. Tetapi orbital $\sigma_u 1s$ ($=\phi_{1sa}-\phi_{1sb}$) tidak berubah menjadi ϕ_{2s} dari helium karena berbeda simetri, tetapi berubah menjadi salah satu dari orbital ϕ_{2p} . Untuk jelasnya, perhatikan Gambar (4.3). Kita katakan bahwa $\sigma_g 1s$ berkorelasi dengan ϕ_{1s} dan $\sigma_u 1s$ berkorelasi dengan ϕ_{2p} . Dengan cara yang sama, terlihat bahwa $\sigma_g 2s$ berkorelasi dengan ϕ_{2s} , dan $\sigma_u 2s$ berkorelasi dengan ϕ_{3p} . Dapat disimpulkan bahwa dengan mempersatukan inti-inti molekul, orbital-orbital bonding berubah menjadi orbital atom dengan bilangan kuantum yang sama, sedangkan orbital molekul anti-bonding berubah menjadi orbital atom disertai dengan peningkatan bilangan kuantum.

Suatu cara untuk menggambarkan diagram korelasi adalah aturan tak-menyilang (*non-crossing rule*), yang menyatakan bahwa energi-energi dari orbital-orbital molekul

bersimetri sama tidak bersilangan di dalam diagram korelasi. Dalam Gambar (4.3) terlihat bahwa orbital-orbital σ_g tak satupun yang berpotongan, demikian pula orbital-orbital σ_u . Sehubungan itu, Newman dan Teller (J. Chem. Phys. 41,109,1936) dan Mead (J. Chem. Phys. 70,2276,1979) membuktikan bahwa dua keadaan yang memiliki simetri yang sama tidak bisa bersilangan pada saat jarak kedua inti dalam molekul mengalami perubahan.

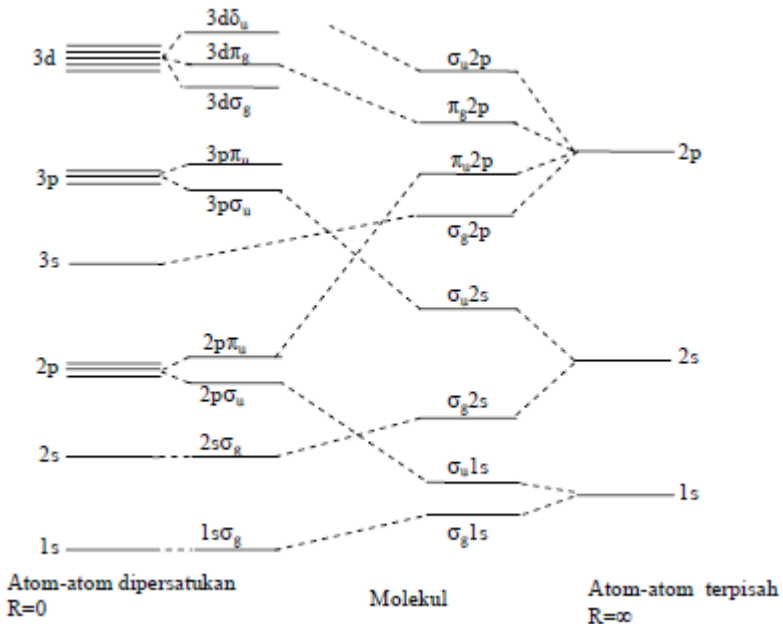
Sebagai bahan analisa, misalkan ϕ_1 dan ϕ_2 masing-masing adalah orbital atom dari dua atom yang membentuk molekul. Bila kedua atom didekatkan satu sama lain untuk membentuk molekul, maka orbital molekul yang terbentuk adalah

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \quad (4.4)$$

di mana c_1 dan c_2 ditentukan untuk energi E minimum. Karena integral overlap $S_{11}=S_{22}=1$, dan $S=0$, maka melalui determinan Slater diperoleh energi orbital molekul:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \quad (4.5)$$

Karena ada dua harga energi, ε_1 dan ε_2 maka ada dua buah orbital molekul, ψ_1 dan ψ_2 . Jika ϕ_1 dan ϕ_2 berbeda simetri maka $H_{12}=0$ sedangkan, dengan mengatur jarak antar inti bisa dicapai $H_{11}=H_{22}$ sehingga $\varepsilon_1=\varepsilon_2$. Dalam keadaan ini persilangan dalam diagram bisa terjadi. Jika ϕ_1 dan ϕ_2 bersimetri sama, maka $H_{12}\neq 0$ dan $\varepsilon_1\neq\varepsilon_2$ sehingga tidak terjadi persilangan.



Gambar (4.3). Korelasi orbital untuk molekul diatomik homonuklir.

4.2. Molekul Diatomik Heteronuklir

Suatu molekul diatomik yang kedua intinya berbeda, orbital molekul dibentuk sebagai kombinasi linear dari dua orbital atom yang berbeda. Di dalam molekul LiH, atom H menyumbangkan orbital atom ϕ_{1s} dan atom Li menyumbangkan ϕ_{2s} ; dalam molekul HF, atom H menyumbangkan orbital ϕ_{1s} dan atom F menyumbangkan orbital ϕ_{2pz} . Dalam hal ini, ϕ_{1s} dengan ϕ_{2s} atau ϕ_{2pz} dapat dikombinasikan karena keduanya sama-sama memiliki bilangan kuantum magnetik $m_l=0$. Orbital atom ϕ_{2px} atau ϕ_{2py} yang memiliki $m_l=\pm 1$ tidak bisa berkombinasi dengan ϕ_{1s} karena tidak akan menghasilkan overlap.

Tinjaualah molekul LiH; konfigurasi elektron dalam atom Li adalah $1s^2 2s^1$ sehingga orbital molekul dibentuk dengan orbital 2s dari atom Li dan orbital 1s dari atom H, yakni:

$$\psi = c_1 \phi_{1s_H} + c_2 \phi_{2s_{Li}} \quad (4.6)$$

Misalkan \hat{H} adalah Hamiltonian elektron tunggal, maka determinan sekuler untuk sistem dua elektron ini adalah:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon & H_{12} - \varepsilon S \\ H_{21} - \varepsilon S & H_{22} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (4.7)$$

sehingga diperoleh kedua energi orbital molekul:

$$\varepsilon = \frac{1}{2(1 - S^2)} \left[(H_{11} + H_{22}) \pm \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2} \right] \quad (4.8)$$

dengan

$$\begin{aligned} H_{11} &= \int \phi_{1s_H} \hat{H} \phi_{1s_H} dv \\ H_{22} &= \int \phi_{2s_L} \hat{H} \phi_{2s_L} dv \\ H_{12} = H_{21} &= \int \phi_{1s_H} \hat{H} \phi_{2s_L} dv \\ S &= \int \phi_{1s_H} \phi_{2s_L} dv \end{aligned} \quad (4.9)$$

Untuk jarak inti-inti 1,6 Å, Karo dan Olsen (J. Chem. Phys. 30, 1232(1959)) telah menghitung harga-harga berikut:

$$\begin{aligned} H_{11} &= -10,63eV, H_{22} = -6,15eV, \\ H_{12} &= -5,77eV, S = 0,47. \end{aligned}$$

Substitusi semua harga-harga itu ke persamaan (4.8) akan menghasilkan:

$$\varepsilon_1 = -10,68 eV; \quad \varepsilon_2 = -4,02 eV \quad (4.10)$$

Substitusi ε_1 ke persamaan sekuler (1.7), akan diperoleh $c_1/c_2=8,6$. Karena ψ_1 ternormalisasi, maka $c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1$; selanjutnya diperoleh $c_1=0,94$ dan $c_2=0,11$ dan akhirnya diperoleh orbital molekul pertama:

$$\psi_1 = 0,94 \phi_{1s_H} + 0,11 \phi_{2s_L} \quad (4.11)$$

Dalam keadaan dasar, kerapatan elektron pada orbital ini adalah

$$\rho_o = 2\psi_1^2 = 2[(0,94)^2 \phi_{1s_H}^2 + (0,11)^2 \phi_{2s_L}^2 + 2(0,94)(0,11)\phi_{1s_H} \phi_{2s_L}] \quad (4.12)$$

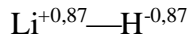
Perhitungan untuk $\phi_{1s_H}\phi_{2s_L}$ mengikuti pendekatan Mulliken:

$$\phi_{1s_H} \phi_{2s_L} = \frac{1}{2} S(\phi_{1s_H}^2 + \phi_{2s_L}^2) \quad (4.13)$$

Substitusi persamaan (4.13) dengan $S=0,5$ ke (4.11) maka diperoleh:

$$\rho_o = 1,87\phi_{1s_H}^2 + 0,13\phi_{2s_L}^2 \quad (4.14)$$

Kerapatan ini menunjukkan, bahwa dengan dua elektron ada 1,87 di sekitar inti H dan 0,13 di sekitar inti Li. Artinya, atom H kelebihan 0,87 elektron dan atom Li kekurangan 0,87 elektron, yang secara simbolik dituliskan seperti



Hasil perhitungan di atas secara kualitatif sesuai dengan pengamatan bahwa dalam keadaan dasar molekul LiH bersifat ionik.

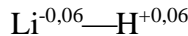
Jika ε_2 disubstitusikan ke persamaan sekuler akan diperoleh $c_1=-0,567$ dan $c_2=1,151$, sehingga orbital molekul kedua adalah:

$$\psi_2 = -0,567\phi_{1s_H} + 1,151\phi_{2s_L} \quad (4.15)$$

Dalam keadaan tereksitasi, satu elektron menempati orbital ini dan yang satu lagi tetap tinggal di orbital ψ_1 . Kerapatan elektron dalam keadaan tereksitasi ini adalah:

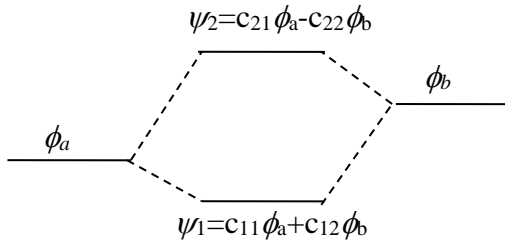
$$\rho_{eks} = \psi_1^2 + \psi_2^2 = 0,94\phi_{1s_H}^2 + 1,06\phi_{2s_L}^2 \quad (4.16)$$

Jadi, atom H kekurangan 0,06 dan atom Li kelebihan 0,06 yang secara simbolik dituliskan seperti:



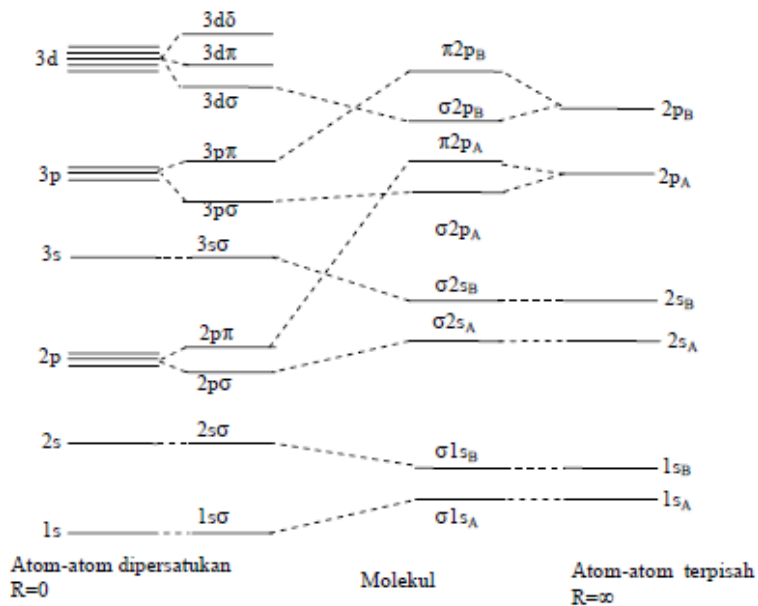
Karena kecilnya kelebihan dan kekurangan elektron itu, maka keadaan eksitasi ini tidak menunjukkan sifat ionik, tetapi lebih pada sifat kovalen. Jadi meskipun kita telah menggunakan pendekatan-pendekatan yang agak kasar, namun hasil-hasil di atas secara kualitatif masih benar.

Orbital molekul ψ_1 dalam persamaan (4.11) dan ψ_2 dalam persamaan (4.15) dibentuk dari orbital-orbital atom ϕ_{1s_H} dan ϕ_{2s_L} yang masing-masing memiliki $m_l=0$; jadi kedua orbital molekul memiliki simetri- σ . Pembentukan kedua orbital molekul itu mengikuti diagram seperti dalam Gambar (4.4).



Gambar (4.4). Pembentukan orbital molekul dari dua buah orbital atom dalam molekul diatomik heteronuklir.

Orbital ψ_1 didominasi oleh ϕ_{1sH} sehingga jika inti-inti H dan Li dipisahkan ($R=\infty$) maka ψ_1 akan berubah menjadi ϕ_{1sH} . Di lain pihak, penyatuan kedua inti ($R=0$) akan membentuk atom Be dengan orbital ϕ_{2s} . Proses yang sama mengalihkan ψ_2 menjadi ϕ_{2sL} pada $R=\infty$ dan ϕ_{2p} pada $R=0$. Perubahan-perubahan itu tidak bersilangan karena kedua orbital molekul itu memiliki simetri yang sama. Dalam Gambar (4.5) diperlihatkan diagram korelasi untuk molekul diatomik heteronuklir yang dibentuk dari dua atom, A dan B .



Gambar (4.5). Korelasi orbital untuk molekul diatomik heteronuklir.

BAB V

HIBRIDISASI ORBITAL-ORBITAL ATOM

Telah dibahas dalam Bab IV untuk molekul LiH di mana orbital molekul dibentuk dari orbital ϕ_{1sH} dan ϕ_{2sL} . Tetapi kita telah mengetahui bahwa orbital-orbital atom ϕ_{2s} dan ϕ_{2p} memiliki energi yang sama, sehingga dalam pembentukan orbital molekul LiH kedua orbital itu dapat dilibatkan. Jadi, orbital molekul dapat dibangun seperti:

$$\psi = c_1\phi_{1sH} + c_2\phi_{2sL} + c_3\phi_{2pL} \quad (5.1)$$

Untuk jarak inti-inti $1,6 \text{ \AA}$, Karo dan Olsen (J. Chem. Phys. 30, 1232(1959)) telah menghitung harga-harga berikut:

$$\begin{aligned} H_{11} &= -10,63eV, H_{22} = -6,15eV, H_{33} = -4,81eV, \\ H_{12} &= -5,77eV, H_{13} = -5,96eV, H_{23} = -1,60eV, \\ S_{11} &= S_{22} = S_{33} = 1, S_{12} = 0,47, S_{13} = 0,51, S_{23} = 0. \end{aligned}$$

Dengan menggunakan data di atas dalam determinan sekuler, diperoleh energi-energi orbital molekul:

$$\varepsilon_1 = -10,83 \text{ eV}; \quad \varepsilon_2 = -4,19 \text{ eV}, \quad \varepsilon_3 = -0,82 \text{ eV}. \quad (5.2)$$

Harga ε_1 di atas bersesuaian dengan potensial ionisasi bagi LiH. Karena energi ini paling negatif, maka energi ini merupakan energi dari orbital molekul bonding. Selanjutnya, dengan substitusi energi ε_1 ke dalam persamaan sekuler akan didapat orbital bonding tersebut, seperti:

$$\psi_1 = 0,70\phi_{1sH} + 0,33\phi_{2sL} + 0,20\phi_{2pL} \quad (5.3)$$

Dari suku kedua dan ketiga dalam persamaan (5.3) di atas dapat diturunkan orbital campuran (hibrid) yang berasal dari atom Li, yakni

$$\phi_{hL} = 0,855\phi_{2sL} + 0,518\phi_{2pL} \quad (5.4)$$

sehingga orbital bonding pada persamaan (5.3) dapat dituliskan seperti:

$$\psi_1 = 0,70\phi_{1sH} + 0,39\phi_{1sL} \quad (5.5)$$

Pembentukan suatu orbital atom campuran dari dua atau lebih orbital dalam suatu atom disebut hibridisasi, dan proses itu berlangsung pada saat pembentukan ikatan dengan atom lain. Dengan orbital atom hibrida ϕ_{hL} , keadaan lebih stabil (energi bonding lebih negatif, lihat persamaan 4.10) karena overlap berlangsung tidak saja antara orbital ϕ_{1sH} dan ϕ_{2sL} tapi juga dengan ϕ_{2pL} . Energi suatu orbital hibrid berada di antara kedua orbital pembentuknya. Jika perbedaan energi kedua orbital cukup besar, hibridisasi lebih sulit terjadi karena diperlukan lebih besar energi. Jadi dua orbital yang beda energinya kecil mempunyai peluang lebih besar untuk berhibridisasi.

Pada molekul diatomik heteronuklir seringkali terjadi aliran muatan dari satu atom ke atom lain, bergantung pada 'daya tarik elektron' dari masing-masing atom. Dalam keadaan seperti ini ikatan disebut polar, ikatan polar itu menimbulkan momen dipol molekul. Misalkan molekul AB memiliki orbital molekul:

$$\psi = N(\phi_A + \lambda\phi_B) \quad (5.6)$$

di mana harga $\lambda \rightarrow 0$ menyatakan elektron-elektron terkonsentrasi sepenuhnya di atom A, dan $\lambda \rightarrow \infty$ menyatakan elektron-elektron terkonsentrasi sepenuhnya di atom B. Keadaan-keadaan ekstrim ini masing-masing menggambarkan ikatan ionik murni: A^-B^+ dan A^+B^- . Berbeda jika $\lambda=1$, orbital molekul menggambarkan distribusi elektron yang sama di kedua atom sehingga tidak menimbulkan polaritas, dengan demikian ikatan berkarakter kovalen.

Elektronegativitas suatu atom adalah tenaga atom itu untuk menarik elektron-elektron dalam molekul. Dengan demikian maka polaritas suatu ikatan menunjukkan perbedaan elektronegativitas atom-atom yang dihubungkan oleh ikatan itu. Kerapatan elektron yang berkaitan dengan dua elektron dalam orbital bonding adalah:

$$\rho = 2\psi^2 = 2N^2(\phi_A^2 + \lambda^2\phi_B^2 + 2\lambda\phi_A\phi_B) \quad (5.7)$$

Dengan mengintegral diperoleh distribusi elektron di masing-masing atom dan di antara keduanya:

$$q_A = 2N^2; \quad q_B = 2\lambda^2N^2; \quad q_{AB} = 4\lambda N^2S \quad (5.8)$$

dengan $S = \int \phi_A \phi_B \, dv$. Jadi, $2N^2 + 2\lambda^2 N^2 + 4\lambda N^2 S = 2$, sehingga diperoleh

$$N^2 = \frac{1}{1 + \lambda S + \lambda^2} \quad (5.9)$$

Terlihat bahwa, bila $\lambda \neq 1$ maka $q_A \neq q_B$; artinya ada pergeseran muatan yang menimbulkan karakter ionik. Jika $\lambda > 1$, maka $q_A < q_B$ yang menunjukkan aliran elektron dari A ke B untuk membentuk A^+B^- .

Andaikan pada awalnya, $q_A = q_B$, lalu mengalir sejumlah muatan, misalnya δ , dari A ke B. Maka beda muatan elektron keduanya adalah $q_B - q_A = 2\delta$; jika $\delta = 1$, maka $q_B = 2$, $q_A = 0$ yang berarti ikatan sepenuhnya ionik. Oleh sebab itu didefinisikan 'fraksi karakter ionik' sebagai berikut:

$$f = \frac{q_B - q_A}{2}. \quad (5.10a)$$

Dengan persamaan (5.8) dan (5.9), defenisi itu menjadi:

$$f = \frac{\lambda^2 - 1}{1 + 2\lambda S + \lambda^2}. \quad (5.10b)$$

Jelas bahwa $f=0$ menyatakan ikatan sepenuhnya kovalen, dan $f=1$ menyatakan ikatan sepenuhnya ionik.

Total momen dipol dapat didekati sebagai berikut:

$$\begin{aligned}\mu &= eR(q_B - q_A)/2 = eRf \\ &= \frac{eR(\lambda^2 - 1)}{1 + 2\lambda S + \lambda^2}\end{aligned}\tag{5.11}$$

dengan R adalah jarak antara kedua inti A dan B .

Konfigurasi elektron dalam atom oksigen adalah $1s^2 2s^2 2p^4$. Jadi, ikatan dalam molekul H_2O sepertinya dibentuk dengan orbital ϕ_{2p_x} dan ϕ_{2p_y} dari atom O dengan orbital ϕ_{1s} dari masing-masing atom H . Jika ini yang terjadi, maka sudut antara kedua ikatan adalah 90° , tetapi eksperimen menunjukkan sudut itu $104,5^\circ$. Oleh sebab itu perlu diterapkan konsep hibridisasi. Andaikan satu elektron dari orbital $2s$ berpromosi ke $2p$, misalnya menjadi $1s^2 2s^1 2p_z^2 2p_y^2 2p_x^1$ atau $1s^2 2s^1 2p_z^2 2p_y^1 2p_x^2$. Selanjutnya, tinjau dua buah orbital hibrid:

$$\begin{aligned}\phi_{h1} &= N_1(\phi_{2s} + \lambda_1 \phi_{2p'}) \\ \phi_{h2} &= N_2(\phi_{2s} + \lambda_2 \phi_{2p''})\end{aligned}\tag{5.12}$$

dengan $\phi_{2p'}$ dan $\phi_{2p''}$ adalah orbital-orbital ϕ_{2px} dan ϕ_{2py} atau kombinasi keduanya. Kedua hibrida di atas ortogonal satu sama lain, sehingga

$$\int \phi_{h1} \phi_{h2} dv = N_1 N_2 \left[1 + \lambda_2 \int \phi_{2s} \phi_{2p''} dv + \lambda_1 \int \phi_{2p'} \phi_{2s} dv + \lambda_1 \lambda_2 \int \phi_{2p'} \phi_{2p''} dv \right] = 0 \quad (5.13)$$

Karena berasal dari satu atom, maka suku kedua dan ketiga dari persamaan (5.13) adalah sama dengan nol. Untuk suku keempat, misalkan :

$$\begin{aligned} \phi_{2p'} &= \phi_{2px}, \\ \phi_{2p''} &= \cos \varphi_{12} \phi_{2px} + \sin \varphi_{12} \phi_{2py} \end{aligned} \quad (5.14)$$

dengan φ_{12} adalah sudut antara kedua hibrida. Dengan mengintegrasikan, maka diperoleh

$$\int \phi_{2p'} \phi_{2p''} dv = \cos \varphi_{12} \int \phi_{2px}^2 dv + \sin \varphi_{12} \int \phi_{2px} \phi_{2py} dv = \cos \varphi_{12} \quad (5.15)$$

Sehingga,

$$\int \phi_{h1} \phi_{h2} dV = N_1 N_2 [1 + \lambda_1 \lambda_2 \cos \varphi_{12}] = 0 \quad (5.16)$$

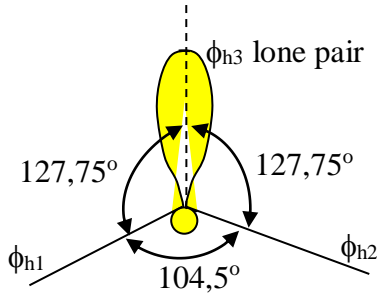
merupakan syarat ortogonalitas antara kedua hibrida. Terlihat dalam persamaan (5.16) bahwa sudut φ_{12} berkaitan dengan besarnya campuran 2s-2p dalam kedua hibrida. Dengan mengambil $\lambda_1 = \lambda_2$ maka $\cos \varphi_{12} = -1/\lambda^2$; artinya sudut $\varphi_{12} > 90^\circ$. Jadi jelas bahwa konsep hibridisasi sesuai dengan eksperimen. Harga λ tidak dapat ditentukan, kecuali menggunakan harga eksperimen $104,5^\circ$. Dengan harga ini maka $\lambda \approx 2$. Jadi, perbandingan orbital 2s dan 2p dalam hibrida-hibrida itu adalah 1:4.

Dalam ungkapan hibridisasi di atas, orbital 2pz bersama 2s membentuk hibrida *lone pair* yang mengandung dua elektron. Andaikanlah hibrida itu:

$$\phi_{h3} = N_3 (\phi_{2s} + \lambda_3 \phi_{2pz}) \quad (5.17)$$

Terhadap hibrida-hibrida ϕ_{h1} dan ϕ_{h2} misalkan hibrida ϕ_{h3} membentuk sudut φ_{13} dan φ_{23} . Sifat ortogonal terhadap kedua hibrida memberikan $\cos \varphi_{13} = \cos \varphi_{23} = -1/\lambda\lambda_3$. Jadi $\varphi_{13} = \varphi_{23} > 90^\circ$. Dengan perkataan lain hibrida ϕ_{h3} mengarah ke belakang O sebagai garis bagi dari sudut H-O-H seperti

diperlihatkan dalam Gambar (5.1). Dengan $\phi_{12}=104,5^\circ$ maka $\phi_{13}=\phi_{23}=127,75^\circ$, dan $\lambda_3=0,816$.



Gambar (5.1). Orbital-orbital hibrid atom O dalam H_2O

Atom karbon dalam keadaan dasar memiliki konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^2$. Konfigurasi ini memperlihatkan divalent, tetapi dalam senyawanya atom ini tetravalent. Untuk menjelaskan itu, diandaikan satu elektron $2s$ berpromosi ke $2p$ sehingga konfigurasi menjadi $1s^2 2s 2p^3$. Selanjutnya, orbital $2s$ bercampur dengan orbital-orbital $2p$ membentuk hibrida-hibrida.

Perumusan umum suatu hibrida yang terbentuk dari orbital-orbital $2s$ dan $2p$ adalah:

$$\begin{aligned}\phi_h &= a\phi_{2s} + b\phi_{2p} \\ a^2 + b^2 &= 1\end{aligned}\tag{5.18}$$

Jenis hibrida ini disebut sp^n dengan bilangan bulat $n=(b/a)^2$ menyatakan jumlah komponen $2p$ yang terlibat. Normalisasi hibrida di atas adalah:

$$\phi_h = \frac{1}{\sqrt{1+n}} (\phi_{2s} + \sqrt{n} \phi_{2p})\tag{5.19}$$

Orbital $2p$ dapat dinyatakan sebagai kombinasi linear dari orbital-orbital komponennya:

$$\begin{aligned}\phi_{2p} &= c_x \phi_{2px} + c_y \phi_{2py} + c_z \phi_{2pz} \\ c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 &= 1\end{aligned}\tag{5.20}$$

Tinjau hibridisasi jenis sp^3 ; setiap hibrida melibatkan ketiga komponen $2p$ dengan bobot yang sama, sehingga diperoleh:

$$\phi_h = \frac{1}{2} (\phi_{2s} + \sqrt{3} \phi_{2p})\tag{5.21}$$

Karena bobot yang sama, maka ϕ_{2p} dalam persamaan (5.20) dapat diungkapkan oleh empat buah kombinasi, yakni

$$\phi_{2p} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{cases} \phi_{2px} + \phi_{2py} + \phi_{2pz} \\ \phi_{2px} - \phi_{2py} - \phi_{2pz} \\ -\phi_{2px} + \phi_{2py} - \phi_{2pz} \\ -\phi_{2px} - \phi_{2py} + \phi_{2pz} \end{cases} \quad (5.22)$$

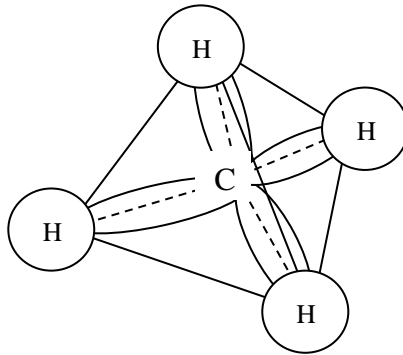
Jadi, jenis sp^3 mengandung empat buah hibrida, yakni

$$\begin{aligned} \phi_{h1} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2px} + \phi_{2py} + \phi_{2pz}) \\ \phi_{h2} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} + \phi_{2px} - \phi_{2py} - \phi_{2pz}) \\ \phi_{h3} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2px} + \phi_{2py} - \phi_{2pz}) \\ \phi_{h4} &= \frac{1}{2}(\phi_{2s} - \phi_{2px} - \phi_{2py} + \phi_{2pz}) \end{aligned} \quad (5.23)$$

yang orthogonal satu sama lain. Misalkan sudut antara dua kombinasi dalam persamaan (5.22) adalah φ . Dengan sifat orthogonal, maka sudut antara dua buah hibrida dapat ditentukan, misalnya:

$$\begin{aligned}\langle \phi_{h1} | \phi_{h2} \rangle &= \frac{1}{4} \langle \phi_{2s} | \phi_{2s} \rangle + \frac{3}{4} \langle \phi_{2p'} | \phi_{2p''} \rangle \\ 0 &= \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \cos \varphi \rightarrow \cos \varphi = -\frac{1}{3} \\ \varphi &= 109,47^\circ\end{aligned}\tag{5.24}$$

Jadi, keempat hibrida jenis sp^3 dalam persamaan (5.23) membentuk struktur tetrahedral. Semua ikatan yang dapat terjadi dari hibrida-hibrida ini disebut ikatan- σ . Contoh molekul di mana terjadi hibridasi sp^3 di dalam atom karbon adalah metana, CH_4 seperti dalam Gambar (5.2).



Gambar (5.2). Struktur tetrahedral dari hibrida-hibrida sp^3 dalam CH_4 .

Sekarang, kita tinjau hibridisasi jenis sp^2 . Sesuai dengan persamaan (5.19) setiap hibrida memenuhi persamaan berikut:

$$\phi_h = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{2s} + \sqrt{2} \phi_{2p}) \quad (5.25)$$

Dalam jenis ini, ϕ_{2p} merupakan kombinasi linear dari $2p_x$ dan $2p_y$. Jika hibrida pertama dipilih

$$\phi_{h1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_{2s} + \sqrt{2} \phi_{2px}) \quad (5.26a)$$

dan yang kedua,

$$\phi_{h2} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\phi_{2s} + \sqrt{2}(c_x \phi_{2px} + c_y \phi_{2py})] \quad (5.26b)$$

Dengan sifat orthogonal, $\langle \phi_{h1} | \phi_{h2} \rangle = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} c_x = 0$, maka $c_x = -1/2$.

Karena $c_x^2 + c_y^2 = 1$, maka $c_y = \pm \sqrt{3}/4$ sehingga,

$$\begin{aligned} \phi_{h2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2px} + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2py} \\ \phi_{h3} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_{2px} - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_{2py} \end{aligned} \quad (5.26c)$$

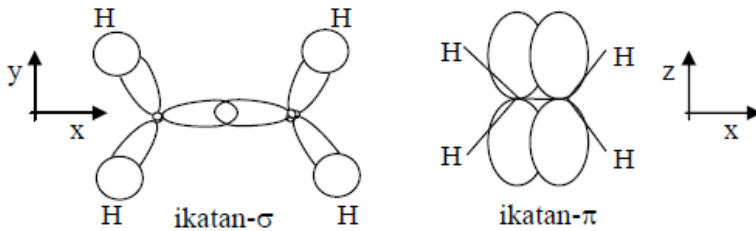
Andaikan sudut antara dua hibrida adalah φ , maka

$$\langle \phi_{h1} | \phi_{h2} \rangle = \frac{1}{3} [\langle \phi_{2s} | \phi_{2s} \rangle + 2 \langle \phi_{2p'} | \phi_{2p''} \rangle] = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \cos \varphi = 0$$

$$\cos \varphi = -\frac{1}{2} \rightarrow \varphi = 120^\circ$$

(5.27)

Jadi, ketiga hibrida berada pada bidang-xy dengan sudut 120° satu sama lain. Contoh molekul di mana atom karbon memiliki hibrida-hibrida sp^2 adalah hidrokarbon olefin dan aromatik di mana ikatan- σ terbentuk dari hibrida-hibrida sp^2 dan ikatan- π dibentuk oleh orbital-orbital $2p_z$. Kedua macam ikatan itu diperlihatkan oleh molekul etilena $H_2C=CH_2$ seperti dalam Gambar (5.3).

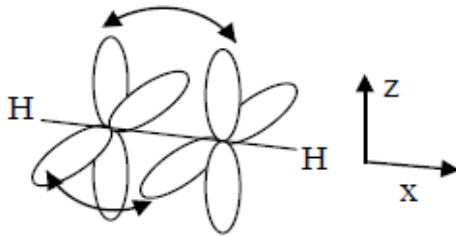


Gambar (5.3). Ikatan- σ dan ikatan- π dalam etilena (C_2H_4).

Jenis hibridisasi terendah adalah sp^1 di mana dua hibrida dibentuk dari orbital $2s$ dan $2p_x$,

$$\begin{aligned}\phi_{h1} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s} + \phi_{2px}) \\ \phi_{h2} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{2s} - \phi_{2px})\end{aligned}\tag{5.28}$$

Dengan kedua hibrida dapat terbentuk ikatan- σ , sedangkan orbital-orbital $2p_y$ dan $2p_z$ dapat membentuk ikatan- π . Contoh di mana kedua hibrida ini ditemukan adalah molekul asetilena $\text{HC}\equiv\text{CH}$ seperti dalam Gambar (5.4).



Gambar (5.4) Ikatan dalam molekul asetilena (C_2H_2).

BAB VI

ELEKTRON- π

Dalam kimia organik dikenal suatu kelas senyawa hidrokarbon yang disebut senyawa terkonjugasi, misalnya butadiene C_4H_6 dan benzene C_6H_6 . Dalam senyawa-senyawa ini setiap atom karbon mengalami hibridisasi sp^2 . Ketiga hibridanya membentuk ikatan- σ dengan atom-atom tetangganya. Orbital $2p_z$ yang tersisa, membentuk ikatan- π dengan orbital $2p_z$ dari atom tetangganya. Ikatan- π itu berada pada bidang yang tegak lurus dengan bidang molekul, yakni bidang yang dibentuk oleh ikatan-ikatan- σ .

Elektron yang berperan dalam ikatan- σ , disebut elektron- σ , terlokalisasi di tempat. Elektron yang berperan dalam ikatan- π disebut elektron- π ; elektron ini tidak terlokalisasi tetapi agak mudah bergerak di sepanjang molekul. Kemudahan bergerak itulah yang menimbulkan polarizabilitas molekul searah dengan ikatan- π .

Karena ikatan- π berada pada bidang yang tegak lurus terhadap bidang molekul, jarak antara elektron- π dan elektron-

σ cukup besar sehingga interaksi antara mereka relatif lebih kecil daripada interaksi antara elektron-elektron sejenis. Jika interaksi ini dapat diabaikan, maka orbital molekul dari suatu molekul terkonjugasi dapat dinyatakan sebagai kombinasi linear dari orbital-orbital $2p_z$ saja. Pandangan inilah yang mendasari teori elektron- π .

6.1 Metode Hückel

Berdasarkan teori elektron- π , Hückel mengembangkan metoda perhitungan yang dapat memberikan pengertian-pengertian dasar yang sangat berguna dari suatu senyawa terkonjugasi.

Dalam metode ini, orbital molekul diungkapkan sebagai kombinasi linear dari orbital-orbital $2p_z$ dari semua atom karbon dalam molekul

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (6.1)$$

dengan ϕ_i adalah orbital $2p_z$ di atom karbon ke- i . Dengan pengandaian \hat{H} sebagai Hamiltonian efektif elektron-tunggal di dalam molekul itu, maka berlaku

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi \quad (6.2)$$

dan selanjutnya memenuhi persamaan sekuler:

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij})c_j = 0 \quad (6.3)$$

dengan

$$H_{ij} = \int \phi_i \hat{H} \phi_j dv; \quad S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dv. \quad (6.4)$$

Menurut Hückel, integral dalam persamaan (6.4) dapat diungkapkan dengan data empiris; misalnya H_{ii} merupakan potensial ionisasi elektron- π di karbon ke- i dan $H_{i,i\pm 1}$ merupakan energi yang diperlukan jika elektron- π melompat ke atom tetangga terdekat. Selain itu, $S_{ii}=1$ dan S_{ij} lainnya diabaikan karena jauh lebih kecil dari satu. Jadi, untuk mudahnya dituliskan,

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha; & i = j \\ \beta; & j = i \pm 1 \\ 0; & \text{lainnya} \end{cases} \quad (6.5a)$$

$$S_{ij} = \begin{cases} 1; & i = j \\ 0; & \text{lainnya} \end{cases} \quad (6.5b)$$

dengan potensial ionisasi (α) dan energi lompat (β) harus dinyatakan negatif. Selain itu, sebagai akibat persamaan (6.5b), dengan menormalisasi orbital molekul dalam persamaan (6.1) maka diperoleh

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (6.6)$$

Tinjau ψ_r adalah salah satu orbital molekul sebagai solusi dari persamaan sekuler; jadi

$$\psi_r = \sum_{i=1}^N c_{ri} \phi_i \quad (6.7a)$$

Karena orbital molekul ini dinormalisasi, maka

$$\int \psi_r \psi_r dv = \sum_{i,j} c_{ri} c_{rj} \int \phi_i \phi_j dv = \sum_i c_{ri} c_{ri} S_{ij} = 1 \quad (6.7b)$$

Tetapi, dengan asumsi dalam persamaan (6.5b), maka persamaan di atas menjadi

$$\int \psi_r \psi_r dv = \sum_i c_{ri}^2 = 1 \quad (6.8)$$

Persamaan (6.8) mempunyai arti bahwa c_{ri}^2 merupakan kerapatan parsial elektron- π di atom karbon ke- i karena sebuah elektron- π menempati orbital molekul ψ_r .

Selanjutnya jika n_r adalah jumlah elektron- π yang menempati orbital molekul ψ_r maka total kerapatan elektron- π di atom karbon ke- i adalah

$$q_i = \sum_r n_r c_{ri}^2 \quad (6.9)$$

sedangkan orde ikatan antara atom-atom karbon ke- i dan ke- j adalah

$$p_{ij} = \sum_r n_r c_{ri} c_{rj}; \quad i \neq j \quad (6.10)$$

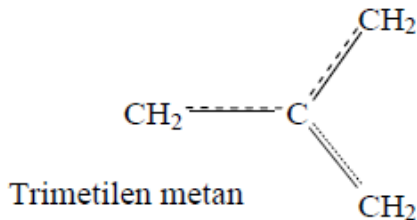
Orde ikatan mempunyai hubungan dengan panjang ikatan. Semakin besar orde ikatan, semakin kuat pula ikatan tersebut

sehingga panjang ikatannya semakin pendek. Pendekatan untuk hubungan antara orde ikatan dan panjang ikatan dapat mengikuti rumusan empiris dari Coulson:

$$r_{ij} = 1,5 - 0,15 p_{ij} \text{ (Angstrom)} \quad (6.11)$$

Coulson juga mengemukakan valensi bebas suatu atom karbon, yakni mudahnya atom itu diserang radikal bebas. Valensi bebas suatu atom karbon adalah selisih antara orde ikatan maksimum yang mungkin dan total orde ikatan yang terkait dengan atom karbon tersebut. Harga orde ikatan maksimum terjadi pada atom karbon di pusat trimetilen metan, yakni 1,732. Dengan demikian maka valensi bebas atom karbon ke-*i* adalah

$$F_i = 1,732 - P_i \quad (6.12)$$



Gambar (6.1). Molekul trimetilen metan

Jadi, semakin besar harga total orde ikatan pada suatu atom karbon, semakin kecil pula valensi bebasnya; artinya, semakin kecil peluang atom itu untuk bisa diserang radikal bebas.

Selain besaran-besaran di atas, dapat pula dihitung energi delokalisasi molekul. Besarnya energi delokalisasi merupakan ukuran stabilitas molekul tersebut. Energi delokalisasi molekul adalah

$$E_d = E_o - E_{lok} \quad (6.13a)$$

Energi E_o adalah energi total elektron- π , yakni

$$E_o = \sum_r n_r \varepsilon_r \quad (6.13b)$$

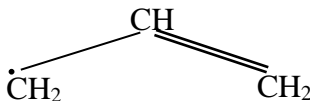
di mana ε_r adalah energi orbital molekul ψ_r . Energi lokalisasi E_{lok} adalah energi elektron- π jika semua ikatan dalam keadaan terlokalisasi. Energi ini dapat dihitung dengan memandang bahwa semua $H_{ij}=0$ kecuali atom ke- i dan ke- j berikatan rangkap. Jika g_1 menyatakan jumlah ikatan rangkap dan g_2 menyatakan jumlah elektron yang tak berpasangan (radikal), maka energi lokalisasi adalah

$$E_{lok} = g_1(2\alpha + 2\beta) + g_2\alpha \quad (6.13c)$$

6.2. Penerapan Metode Hückel

6.2.1. Radikal Allil

Molekul Allil mengandung tiga buah atom karbon seperti gambar berikut. Molekul ini disebut radikal karena dengan tiga buah elektron- π ada satu yang tidak berpasangan.



Gambar (6.2). Molekul allil

Mulai dari satu ujung atom-atom karbon diberi nomor 1, 2, dan 3.

Determinan sekuler untuk molekul ini adalah:

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = \beta \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (6.14)$$

dengan

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}; \quad \varepsilon = \alpha - \beta x \quad (6.15)$$

Determinan sekuler di atas adalah $x^3 - 2x = 0$ sehingga didapat $x = -\sqrt{2}, 0, \sqrt{2}$; energi orbital molekul adalah

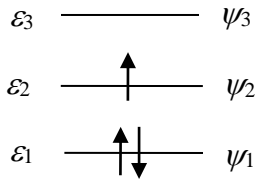
$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \alpha + \beta\sqrt{2} && \text{bonding} \\ \varepsilon_2 &= \alpha && \text{non-bonding} \\ \varepsilon_3 &= \alpha - \beta\sqrt{2} && \text{anti-bonding}\end{aligned}\quad (6.16)$$

dengan α dan β adalah energi yang negatif. Selanjutnya, substitusi harga-harga energi tersebut ke dalam persamaan sekuler akan menghasilkan koefisien c seperti berikut:

Tabel (6.1). Koefisien LCAO dari radikal Allil.

Energi orbital molekul	Atom karbon			Orbital mol.
	C1	C2	C3	
ε_1	0,500	0,707	0,500	ψ_1 (bonding)
ε_2	0,707	0	-0,707	ψ_2 (non-bonding)
ε_3	0,500	-0,707	0,500	ψ_3 (anti-bonding)

Sebagai radikal, keadaan dasar molekul mempunyai konfigurasi elektron- π $\psi_1^2\psi_2^1$ seperti dalam Gambar (6.3) berikut:



Gambar (6.3). Keadaan dasar molekul allil

Elektron- π tunggal yang berada pada orbital ψ_2 memiliki peluang yang sama untuk berada di atom C1 dan atom C3, dan tidak berpeluang di atom C2. Jadi ada dua struktur molekul yang mungkin:



Gambar (6.4). Struktur molekul allil yang mungkin

Perhitungan kerapatan muatan pada setiap atom sesuai dengan persamaan (6.9) adalah sebagai berikut.

$$\begin{aligned} q_1 &= 2c_{11}^2 + c_{21}^2 \\ &= 2(0,5)^2 + (0,707)^2 = 1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_2 &= 2c_{12}^2 + c_{22}^2 \\ &= 2(0,707)^2 + (0)^2 = 1. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q_3 &= 2c_{13}^2 + c_{23}^2 \\ &= 2(0,5)^2 + (-0,707)^2 = 1. \end{aligned}$$

Artinya, pada setiap atom karbon ada satu elektron- π .

Perhitungan orde ikatan antara dua atom bertetangga terdekat sesuai dengan persamaan (6.10) adalah sebagai berikut.

$$\begin{aligned} p_{12} &= 2c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22} \\ &= 2 \times 0,5 \times 0,707 + 0,707 \times 0 = 0,707 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{23} &= 2c_{12}c_{13} + c_{22}c_{23} \\ &= 2 \times 0,707 \times 0,5 + 0 \times 0,707 = 0,707 \end{aligned}$$

Dengan order ikatan tersebut maka jarak antara dua atom bersangkutan adalah sama, dan berdasarkan persamaan (6.11), jarak itu adalah 1,394 Å.

Valensi bebas pada setiap atom sesuai persamaan (6.12) adalah sebagai berikut:

$$F_1 = 1,732 - 0,707 = 1,025$$

$$F_2 = 1,732 - (0,707 + 0,707) = 0.318$$

$$F_3 = 1,732 - 0,707 = 1,025$$

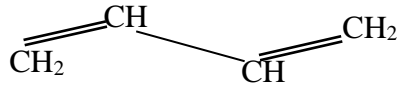
Jadi, atom C1 dan C3 yang berada diujung-ujung molekul lebih reaktif dibandingkan atom C2 yang ditengah.

Energi keadaan dasar: $E_o = 2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 3\alpha + 2\sqrt{2}\beta$. Sesuai dengan gambaran di atas dan persamaan (6.13b) maka sebagai radikal energi lokalisasinya adalah $E_{lok} = (2\alpha + 2\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$ sehingga energi delokalisasi adalah $E_d = E_o - E_{lok} = 0,8\beta$.

Sebagai kation struktur elektroniknya $\psi_1^2 \psi_2^0$ dengan energi $E_{kat} = 2\alpha + 2\sqrt{2}\beta$, $E_{lok} = 2\alpha + 2\beta$ sehingga energi delokalisasinya $0,8\beta$. Sebagai anion dan struktur elektroniknya $\psi_1^2 \psi_2^2$ dengan energi $E_{an} = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta$ dan $E_{lok} = (2\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\beta$, sehingga energi delokalisasinya $0,8\beta$ juga. Jadi, stabilitas allil dalam ketiga bentuknya adalah sama.

6.2.2. Butadiena

Butadiena memiliki empat buah atom karbon seperti dalam gambar berikut.



Gambar 6.5. Struktur molekul butadiena

Mulai dari satu ujung, atom-atom karbon diberi nomor 1, 2, 3, dan 4.

Determinan sekuler untuk molekul ini adalah:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

dengan

$$x = \frac{\alpha - \varepsilon}{\beta}$$

Dari determinan sekuler itu didapat persamaan $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$, yang akar-akarnya adalah $x = -1,62, -0,62, 0,62, 1,62$, sehingga energi orbital molekul adalah

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \alpha + 1,62\beta && \text{bonding} \\ \varepsilon_2 &= \alpha + 0,62\beta && \text{bonding} \\ \varepsilon_3 &= \alpha - 0,62\beta && \text{anti-bonding} \\ \varepsilon_4 &= \alpha - 1,62\beta && \text{anti-bonding}\end{aligned}$$

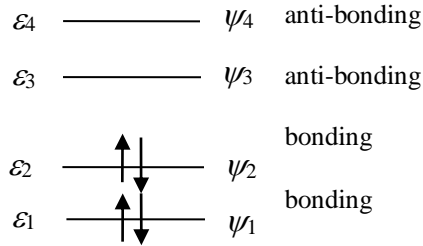
dengan α dan β adalah energi yang negatif. Selanjutnya, substitusi harga-harga energi tersebut ke dalam persamaan sekuler akan menghasilkan koefisien c seperti berikut:

Tabel (6.2). Koefisien LCAO dari Butadiena

Energi orbital molekul	Atom karbon				Orbital molekul
	C1	C2	C3	C4	
ε_1	0,376	0,607	0,607	0,376	ψ_1 (bonding)
ε_2	0,607	0,376	-0,376	-0,607	ψ_2 (bonding)
ε_3	0,607	-0,376	-0,376	0,607	ψ_3 (anti-bonding)
ε_4	0,376	-0,607	0,607	-0,376	ψ_4 (anti-bonding)

Perhitungan untuk menentukan harga-harga ε dan koefisien-koefisien bersangkutan dari persamaan sekuler disebut diagonalisasi matriks H.

Dalam keadaan dasar molekul ini mempunyai konfigurasi elektron- π $\psi_1^2 \psi_2^2$ seperti dalam Gambar (6.6):



Gambar (6.6). Keadaan dasar molekul butadiena

Perhitungan kerapatan muatan pada setiap atom sesuai dengan persamaan (6.9) adalah sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 q_1 &= 2c_{11}^2 + 2c_{21}^2 \\
 &= 2(0,376)^2 + 2(0,607)^2 = 1.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_2 &= 2c_{12}^2 + 2c_{22}^2 \\
 &= 2(0,607)^2 + 2(0,376)^2 = 1.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_3 &= 2c_{13}^2 + 2c_{23}^2 \\
 &= 2(0,607)^2 + 2(-0,367)^2 = 1.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}q_4 &= 2c_{14}^2 + 2c_{24}^2 \\ &= 2(0,367)^2 + 2(-0,607)^2 = 1.\end{aligned}$$

Artinya, pada setiap atom karbon ada satu elektron.

Perhitungan orde ikatan antara dua atom bertetangga terdekat sesuai dengan persamaan (6.10) adalah sebagai berikut.

$$\begin{aligned}p_{12} &= 2c_{11}c_{12} + 2c_{21}c_{22} \\ &= 2(0,376 \times 0,607 + 0,607 \times 0,376) = 0,912\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p_{23} &= 2c_{12}c_{13} + 2c_{22}c_{23} \\ &= 2(0,607 \times 0,607 - 0,376 \times 0,376) = 0,436\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}p_{34} &= 2c_{13}c_{14} + 2c_{23}c_{24} \\ &= 2(0,607 \times 0,376 + 0,376 \times 0,607) = 0,912\end{aligned}$$

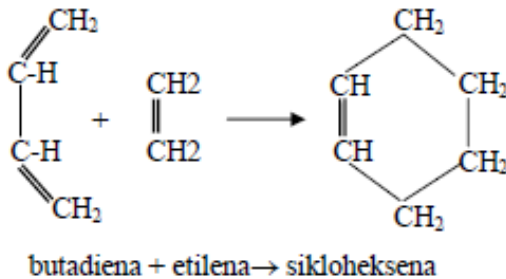
Berdasarkan persamaan (6.11), dengan orde ikatan tersebut di atas maka jarak antara dua atom berdekatan adalah $r_{12}=r_{34}=1,363 \text{ \AA}$ dan $r_{23}=1,435 \text{ \AA}$. Artinya, ikatan antara C1 dan C2, antara C3 dan C4 adalah ikatan rangkap (σ dan π), dan antara C2 dan C3 adalah ikatan tunggal (σ): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Valensi bebas pada setiap atom sesuai persamaan (6.12) adalah sebagai berikut:

$$F_1 = F_4 = 1,732 - 0,912 = 0,820$$

$$F_2 = F_3 = 1,732 - (0,912 + 0,436) = 0,384$$

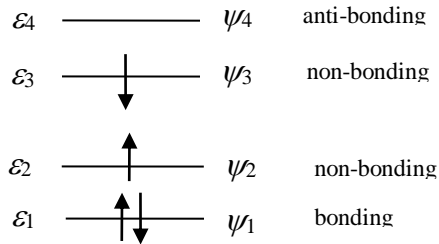
Jadi, atom C1 dan C4 yang berada diujung-ujung molekul lebih reaktif dibandingkan atom C2 dan C3 yang ditengah. Hal ini sesuai reaksi Diels-Alder berikut:



Gambar (6.7). Reaksi Diels-Alder menghasilkan sikloheksena

Energi keadaan dasar: $E_0 = 2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 = 4\alpha + 4,48\beta$. Energi lokalisasi adalah $E_{lok} = 2(2\alpha + 2\beta)$ sehingga energi delokalisasi adalah $E_d = 0,48\beta$.

Selanjutnya, tinjaulah butadiena tereksitasi dengan konfigurasi elektron- π $\psi_1^2 \psi_2^1 \psi_3^1$ seperti dalam gambar berikut:



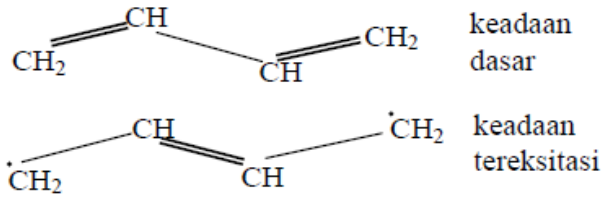
Gambar (6.8). Keadaan tereksitasi molekul butadiena

Energi dalam keadaan tereksitasi adalah $E_{eks} = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 4\alpha + 1,62\beta$. Rapat muatan pada setiap atom adalah tetap saja sama dengan satu. Orde ikatan adalah:

$$p_{12} = p_{34} = 2c_{11}c_{12} + c_{21}c_{22} + c_{31}c_{32} \\ = 2(0,376 \times 0,607) + 0,607 \times 0,376 + 0,607 \times (-0,376) = 0,456$$

$$p_{23} = 2c_{12}c_{13} + c_{22}c_{23} + c_{32}c_{33} \\ = 2(0,607 \times 0,607) - 0,376^2 + 0,376^2 = 0,737$$

Dengan orde ikatan ini maka jarak $r_{12} = r_{34} = 1,432 \text{ \AA}$ dan $r_{23} = 1,389 \text{ \AA}$. Artinya, terjadi pembalikan ikatan, yakni yang rangkap pada keadaan dasar menjadi tunggal pada keadaan tereksitasi dan sebaliknya, seperti dalam Gambar (6.9).



Gambar (6.9). Pembalikan ikatan molekul butadiena

Energi lokalisasi $E_{\text{lok}}=(2\alpha+2\beta)+2\alpha=4\alpha+2\beta$, $E_{\text{eks}}=4\alpha+1,62\beta$.

$E_{\text{lok}}>E_{\text{eks}}$. Artinya, keadaan eksitasi samasekali tidak stabil.

6.2.3. Siklo-profenil

Molekul ini mengandung tiga atom karbon yang membentuk siklis seperti pada Gambar (6.10). Determinan sekuler untuk molekul ini adalah:

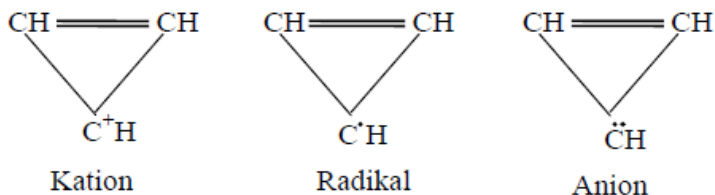
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

dari mana diperoleh $x^3-3x+2=0$, sehingga:

$$x_1 = -2; \quad \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

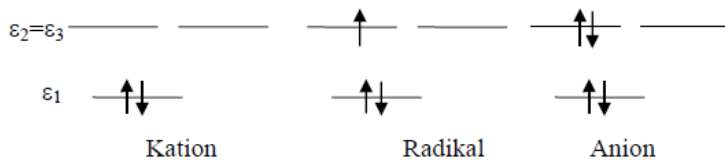
$$x_2 = x_3 = 1; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha - \beta$$

Molekul ini bisa berupa kation (dua elektron- π), radikal (tiga elektron) dan anion seperti Gambar (6.10).



Gambar (6.10). Struktur molekul siklo-propenil

Pengisian elektron- π pada orbital-orbital molekul untuk ketiganya adalah sebagai berikut:



Gambar (6.11). Pengisian elektron- π molekul siklo-propenil

Sehingga, energi masing-masing adalah:

$$E_o^{kat} = 2(\alpha + 2\beta) = 2\alpha + 4\beta$$

$$E_o^{rad} = 2(\alpha + 2\beta) + \alpha - \beta = 3\alpha + 3\beta$$

$$E_o^{ani} = 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha - \beta) = 4\alpha + 2\beta$$

Energi lokalisasi masing-masing adalah:

$$E_{lok}^{kat} = 2\alpha + 2\beta$$

$$E_{lok}^{rad} = (2\alpha + 2\beta) + \alpha = 3\alpha + 2\beta$$

$$E_{lok}^{ani} = (2\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 2\beta$$

Dengan demikian maka energi delokalisasi masing-masing adalah:

$$E_d^{kat} = 2\beta$$

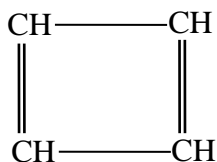
$$E_d^{rad} = \beta$$

$$E_d^{ani} = 0$$

Jadi, kestabilan paling tinggi dari siklo-profenil adalah dalam bentuk kation, kemudian radikal dan anion sama sekali tidak stabil.

6.2.4. Siklo-butadiena

Molekul ini mengandung empat atom karbon dalam bentuk siklis seperti pada Gambar (6.12).



Gambar (6.12). Struktur molekul siklo-butadiena

Determinan sekuler untuk molekul ini adalah:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

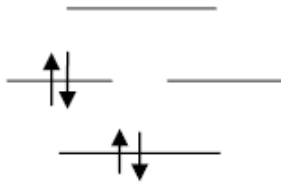
sehingga, diperoleh:

$$x_1 = -2; \quad \varepsilon_1 = \alpha + 2\beta$$

$$x_2 = x_3 = 0; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \alpha$$

$$x_4 = 2; \quad \varepsilon_4 = \alpha - 2\beta$$

Dalam keadaan dasar penempatan elektron- π pada orbital molekul adalah sebagai berikut:



Gambar (6.13). Keadaan dasar molekul siklo-butadiena

Energi keadaan dasar adalah $E_0=2\varepsilon_1+2\varepsilon_2=4\alpha+2\beta$; energi lokalisasi $E_{lok}=2(2\alpha+2\beta)=4\alpha+4\beta$. Jadi, energi lokalisasi lebih besar dari pada energi keadaan dasarnya; artinya, molekul ini sama sekali tidak stabil, atau dengan perkataan lain tidak dapat disintesis.

6.2.5. Poliena terkonjugasi linear

Telah dikemukakan di atas, dalam keadaan dasar molekul butadiena memiliki ikatan rangkap dan ikatan tunggal secara berselang-seling. Molekul ini termasuk poliena yang terkonjugasi linear.

Berdasarkan persamaan (6.3), dengan penerapan Hückel diperoleh

$$\begin{aligned} c_{k-1} + xc_k + c_{k+1} &= 0 \\ \varepsilon &= \alpha - x\beta \end{aligned} \tag{6.17}$$

dengan $k=1, 2, \dots, N$ adalah nomor yang diberikan pada atom-atom karbon mulai dari satu ujung (1) hingga ujung lainnya (N). Untuk itu dapat diberikan syarat batas

$$c_o = c_{N+1} = 0 \quad (6.18)$$

Andaikanlah solusi persamaan (6.17) memenuhi

$$c_k = Ae^{ik\varphi} + Be^{-ik\varphi} \quad (6.19)$$

dengan A dan B adalah konstanta yang kompleks. Persamaan (6.19) substitusi ke persamaan (6.17), diperoleh

$$x = -2 \cos \varphi \quad (6.20)$$

Selanjutnya, penerapan syarat batas (6.18) menghasilkan $\sin[(N+1)\varphi]=0$, sehingga diperoleh:

$$\varphi = \frac{n\pi}{N+1}; n = 1, 2, \dots, N \quad (6.21)$$

Akhirnya dari persamaan (6.17). (6.20) dan (6.21) diperoleh

$$\varepsilon_n = \alpha + 2\beta \cos[n\pi/(N+1)] \quad (6.22)$$

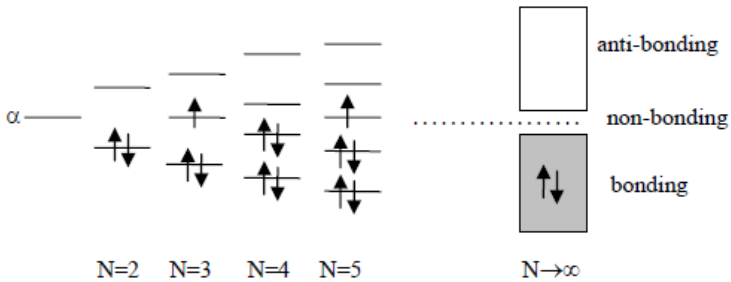
dan koefisien, diperoleh

$$c_{nk} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin[nk\pi/(N+1)] \quad (6.23)$$

sedangkan orbital molekul adalah

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sum_k \phi_k \sin[nk\pi/(N+1)] \quad (6.24)$$

dengan ϕ_k adalah orbital 2pz di atom karbon ke- k . Jelaslah bahwa dari N buah atom karbon (N buah elektron- π) diperoleh N buah orbital molekul dengan energi orbital yang simetris terhadap α , seperti diperlihatkan dalam Gambar (6.14). Terlihat dalam gambar bahwa untuk N ganjil orbital energi α adalah non-bonding, semua di bawahnya adalah bonding dan semua di atasnya anti-bonding. Untuk N genap, tidak ada orbital non-bonding. Contoh untuk $N=3$ adalah radikal alil dan $N=4$ adalah butadiene, sedangkan contoh bagi N yang besar adalah poliena dan $N \rightarrow \infty$ adalah poliasetilena.

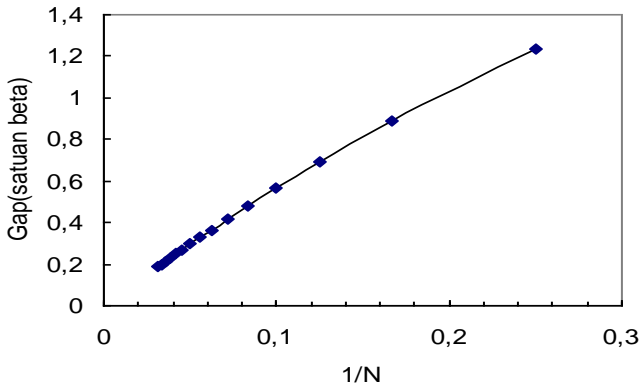


Gambar (6.14). Tingkat-tingkat energi orbital molekul dari molekul terkonjugasi linear dalam keadaan dasar untuk N genap dan ganjil.

Untuk N genap, orbital molekul ke- $N/2$ disebut *HOMO*, dan orbital ke $(N/2+1)$ disebut *LUMO*. Beda energi antara *LUMO* dan *HOMO* (sebutlah $\Delta\varepsilon$ atau gap energi) dapat diturunkan dengan menggunakan persamaan (6.22), diperoleh:

$$\Delta\varepsilon = -4\beta \cos\left[\left(\frac{1}{2}N + 1\right)\pi / (N + 1)\right] \tag{6.25}$$

Gap energi sebagai fungsi jumlah atom karbon, diperlihatkan seperti pada Gambar (6.15).



Gambar (6.15). Gap energi sebagai fungsi jumlah atom karbon

6.2.6. Poliena terkonjugasi siklik

Seperti pada poliena terkonjugasi linear, poliena terkonjugasi siklik juga memenuhi persamaan (6.17), namun dengan syarat batas:

$$c_k = c_{N+k} \quad (6.26)$$

Untuk itu, andaikan

$$c_k \propto e^{ik\varphi} \quad (6.27)$$

sehingga dengan persamaan (6.26), $e^{ik\varphi} = e^{i(N+k)\varphi}$. Dengan itu, maka $e^{iN\varphi} = 1$ atau

$$\varphi = \frac{2n\pi}{N}; n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \begin{cases} \pm N/2; N \text{ genap} \\ \pm (N-1)/2; N \text{ ganjil} \end{cases} \quad (6.28)$$

Selanjutnya substitusi persamaan (6.27) ke persamaan (6.17) menghasilkan

$$e^{i(j-1)\varphi} + xe^{ij\varphi} + e^{i(j+1)\varphi} = 0 \quad (6.29)$$

atau

$$e^{-i\varphi} + x + e^{i\varphi} = 0 \quad (6.30)$$

dan diperoleh

$$x = -2 \cos \varphi \quad (6.31)$$

Akhirnya, diperoleh:

$$\varepsilon_n = \alpha + 2\beta \cos(2n\pi/N) \quad (6.32)$$

Selanjutnya dengan persamaan (6.27) dan (6.28), maka diperoleh

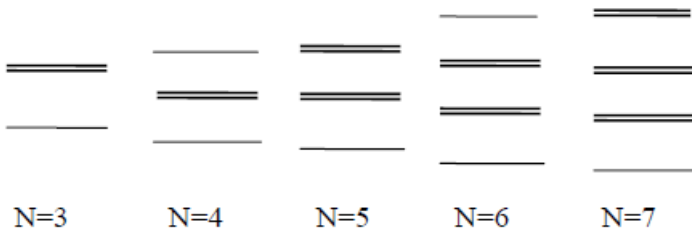
$$c_{nk} = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i2kn\pi / N} \quad (6.33)$$

jadi, orbital molekul adalah

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \phi_k e^{i2kn\pi / N} \quad (6.34)$$

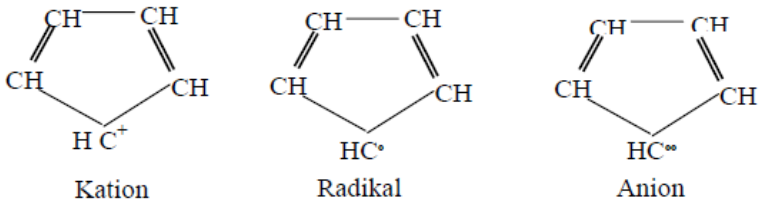
di mana ϕ_k adalah orbital 2pz di atom karbon ke- k .

Orbital molekul-molekul siklis dapat digambarkan seperti dalam Gambar (6.16).



Gambar (6.16). Orbital-orbital molekul dari molekul terkonjugasi siklis.

Sebagai aplikasi teori di atas, tinjaulah molekul siklopentadiena yang mengandung lima atom karbon seperti dalam Gambar (6.17) di bawah ini.



Gambar (6.17). Struktur molekul siklo-pentadiena

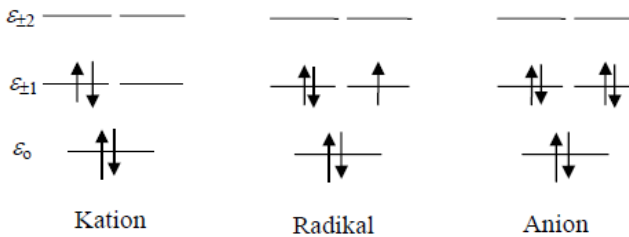
Kelima tingkat energi orbital molekul yang diperoleh dari persamaan (6.32) adalah

$$\varepsilon_0 = \alpha + 2\beta$$

$$\varepsilon_{\pm 1} = \alpha + 2\beta \cos(2\pi/5) = \alpha + 0,62\beta$$

$$\varepsilon_{\pm 2} = \alpha + 2\beta \cos(4\pi/5) = \alpha - 1,62\beta$$

Pengisian elektron- π ke orbital-orbital tersebut dalam bentuk kation, radikal, dan anion adalah seperti dalam Gambar (6.18). Energi masing-masing adalah:



Gambar (6.18). Tingkat energi siklo-pentadiena

Energi ketiga jenis senyawa di atas, masing-masing adalah:

$$E_{kat} = 4\alpha + 5,24\beta; E_{rad} = 5\alpha + 5,86\beta; E_{ani} = 6\alpha + 6,48\beta$$

Energi lokalisasi masing-masing adalah:

$$E_{lok,kat} = 4\alpha + 4\beta; E_{lok,rad} = 5\alpha + 4\beta; E_{lok,ani} = 6\alpha + 4\beta$$

Energi delokalisasi masing adalah:

$$E_{d,kat} = 1,24\beta; E_{d,rad} = 1,86\beta; E_{d,ani} = 2,4\beta$$

sehingga, yang paling stabil dari ketiganya adalah senyawa anion sebagai akibat dari penuhnya ketiga orbital. Kestabilan itu ditunjukkan oleh keasamannya yang tinggi dan kemampuannya bereaksi dengan kalium membentuk $K^+(C_5H_5)^-$. Di sisi lain, telah disadari sulitnya mensintesis senyawa kation $(C_5H_5)^+$, yang disebut ion karbonium.

Molekul benzene yang mengandung enam buah elektron- π memiliki energi keadaan dasar $6\alpha+8\beta$, dan energi lokalisasi $6\alpha+6\beta$, sehingga energi delokalisasinya adalah 2β . Dapat dihitung pula bahwa jarak-jarak antara dua atom karbon berdekatan adalah sama. Jadi, keenam elektron- π itu

terdelokalisasi sepanjang cincinnya. Hal ini menyebabkan karakter kearomatisannya cukup besar.

Teori orbital molekul pada poliena siklis menunjukkan kekhususan stabilitas elektronik dari senyawa siklis dengan $4n+2$ buah elektron- π . Berdasarkan perhitungan dengan metode Hückel sistem koplanar yang memiliki $4n+2$ buah elektron- π mempunyai stabilitas yang tinggi dan karakter kearomatisannya besar, sebagai akibat dari konfigurasi dengan sel tertutup sebagai mana dalam gas inert.

6.2.7. Radikal dan ion alternant

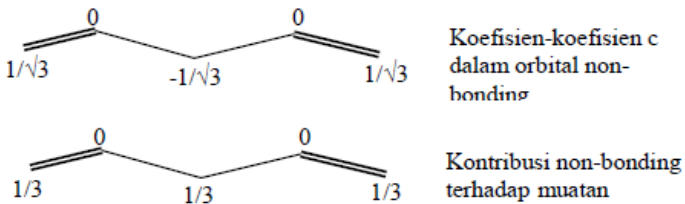
Orbital molekul non-bonding dalam suatu hidrokarbon alternant (ikatannya berselang-seling tunggal-rangkap) dengan jumlah atom karbon yang ganjil, dapat diturunkan dari persamaan (6.17):

$$xc_i + \sum_j c_j = 0 \quad (6.35)$$

di mana somasi dilakukan hanya bagi atom karbon yang berikatan langsung dengan atom karbon ke- i . Untuk orbital *non-bonding*, $x=0$ ($\epsilon=\alpha$) sehingga jumlah koefisien bagi orbital

atom dari atom yang berikatan langsung dengan atom ke- i sama dengan nol.

Sebagai contoh, di bawah ini diperlihatkan koefisien-koefisien c bagi orbital molekul *non-bonding* dari radikal pentadienil dan kontribusinya terhadap muatan elektron- π .

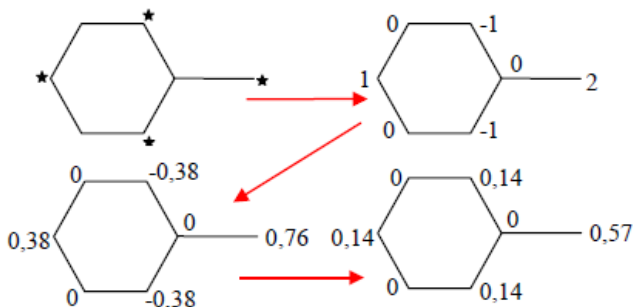


Gambar (6.19). Koefisien c orbital molekul non-bonding dari radikal pentadienil

Jika pada awalnya kita nyatakan koefisien-koefisien c itu dari satu ujung keujung lainnya dengan urutan 1, 0, -1, 0, 1, maka setelah dinormalisasi hasilnya adalah seperti Gambar (6.19). Jadi, kita tidak perlu melakukan perhitungan untuk memperoleh harga koefisien-koefisien c bagi orbital molekul *non-bonding* dari suatu radikal hidrokarbon alternan.

Sejalan dengan hal di atas, jika atom-atom karbon dalam suatu radikal hidrokarbon alternan dibagi atas *starred* dan *unstarred* secara berselang-seling, maka koefisien untuk

unstarred diberi nol dan yang *starred* diberi satu dengan jumlah nol bagi dua *starred* yang berikatan langsung dengan *unstarred*. Selanjutnya dinormalisasi. Sebagai contoh dalam Gambar (6.20), diperlihatkan tahapan untuk menentukan koefisien c bagi orbital molekul *non-bonding* radikal benzyl. Mula-mula tetapkan *starred* dan *unstarred* atom, lalu nyatakan harga-harga c , 1 dan -1 untuk *starred* atom dan nol untuk *unstarred* atom dalam ring, lalu dinormalisasi. Akhirnya diperoleh kontribusinya terhadap muatan elektron- π seperti dalam Gambar (6.20).



Gambar (6.20). Tahapan penentuan koefisien c bagi orbital molekul *non-bonding* radikal benzyl

6.2.8. Program Hückel

```

%Program Huckel Butadiena
clc
for i=1:4
    H(1,i)=-11;
end
for i=1:3
    H(1,i+1)=-2.5;
    H(i+1,i)=-2.5;
end
disp('Keadaan dasar')
% Energi orbital molekul dan koefisien bersangkutan
[C,E]=eig(H)
% Bond order
for i=1:3
    P(1,i+1)=2*C(1,i)*C(1,i+1)+2*C(2,i)*C(2,i+1);
end
P
% Panjang ikatan dua karbon bertetangga terdekat
for i=1:3
    R(i)=1.52-0.15*P(1,i+1);
end
R
disp('Keadaan tereksitasi')
% Bond order
for i=1:3
    P(1,i+1)=2*C(1,i)*C(1,i+1)+C(2,i)*C(2,i+1)+C(3,i)*C(3,i+1);
end
P
% Panjang ikatan dua karbon bertetangga terdekat
for i=1:3
    R(i)=1.52-0.15*P(I,i+1);

```

end

R

%Program Huckel Benzen

clc

for i=1:6

 H(1,i)=-11;

end

for i=1:5

 H(1,i+1)=-2.5;

 H(i+1,i)=-2.5;

end

H(1,6)=-2.5;

H(6,1)=-2.5;

%Keadaan dasar

[C,D]=eig(H);

C

for i=1:6

 E(i)=D(1,i);

end

E

%Bond order radikal

for i=1:5

P(i)=2*C(1,i)*C(1,i+1)+2*C(2,i)*C(2,i+1)+2*C(3,i)*C(3,i+1);

end

P(6)=2*C(1,1)*C(1,6)+2*C(2,1)*C(2,6)+2*C(3,1)*C(3,6);

P

for i=1:5

 R(i)=1.52-0.15*P(i);

end

R(6)=1.52-0.15*P(6);

R

```
%Program PPV-derivat
clc;
clear;
close all;
for i=1:9
    F(i,i)=-11;
end
F(10,10)=-16;
for i=1:7
    F(i,i+1)=-2.5;
    F(i+1,i)=-2.5;
end
F(3,8)=-2.5;
F(8,3)=-2.5;
F(4,9)=-2.5;
F(9,4)=-2.5;
F(7,10)=-2;
F(10,7)=-2;
[V,D]=eig(F);
for i=1:10
    E(i)=D(i,i);
end
disp('Energi orbital molekul')
E
```

6.3. Metode Pariser-Parr-Pople

Berbeda dengan metode perhitungan Hückel, metode perhitungan Pariser-Parr-Pople memperhitungkan interaksi antar elektron di dalam persamaan sekuler (6.3). Dengan masuknya interaksi antar elektron maka persamaan itu menjadi:

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (6.36)$$

dengan elemen matriks hamiltonian efektif elektron tunggal:

$$F_{ij} = \begin{cases} H_{ii} + \sum_l P_{il} V_{il} - 0,5 P_{ii} V_{ii} & j = i \\ H_{ij} - 0,5 P_{ij} V_{ij} & j = i \pm 1 \end{cases} \quad (6.37)$$

Dan sama halnya dengan metoda Hückel:

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & j = i \\ 0 & \text{lainnya} \end{cases} \quad (6.38)$$

Dalam persamaan (6.36) H_{ij} bukannya diungkapkan secara teoritis, tetapi dalam bentuk parameter empirik sebagaimana Hückel, yakni

$$H_{ij} = \begin{cases} \alpha & j = i \\ \beta & j = i \pm 1 \end{cases} \quad (6.39)$$

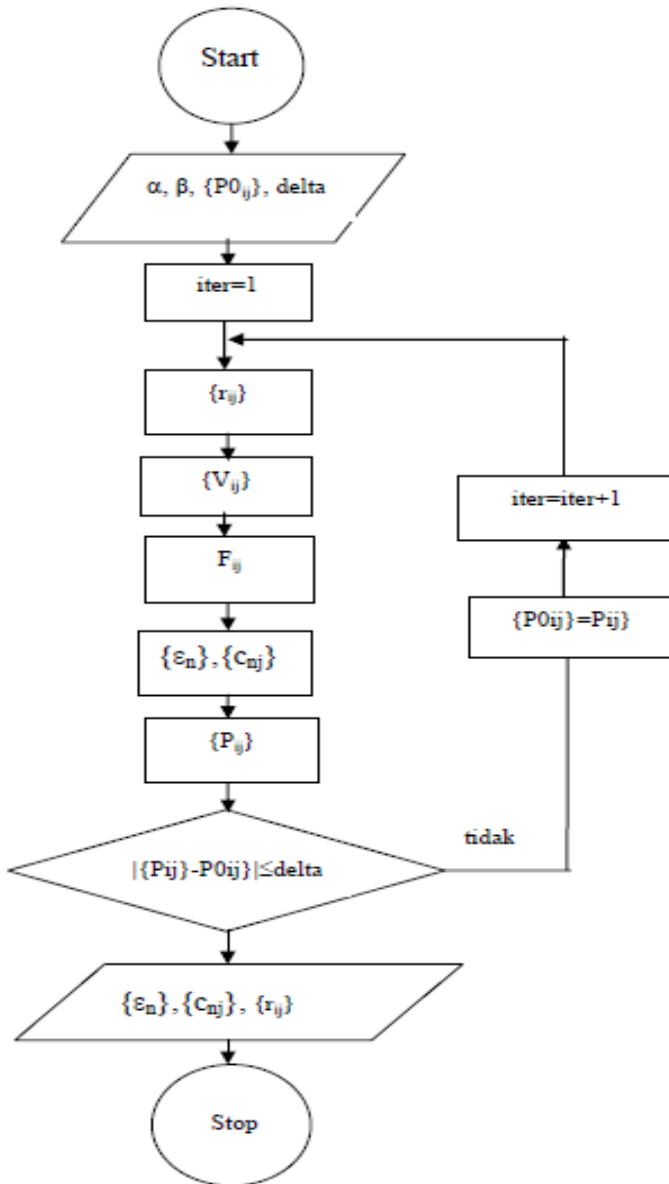
sedangkan V_{ij} adalah interaksi antara elektron ke- i dan ke- j :

$$V_{ij} = \begin{cases} 11 \text{ eV} & j = i \\ \frac{11}{1 + 0,58r_{ij}^2} & j = i \pm 1 \end{cases} \quad (6.40)$$

dengan

$$r_{ij} = 1,52 - 0,15P_{ij} \quad (6.41)$$

Berdasarkan persamaan (6.37), jelas bahwa $\{F_{ij}\}$ yang digunakan dalam persamaan (6.36) memerlukan koefisien-koefisien $\{c_j\}$ untuk menghitung $\{P_{ij}\}$. Oleh sebab itu, metode perhitungan Pariser-Parr-Pople ini dilaksanakan secara iteratif. Diagram alir untuk itu adalah seperti Gambar (6.21) berikut:



Gambar (6.21). Diagram alir metode Pariser-Parr-Pople

```
%Program Pariser-Parr-Pople (PPP) butadiena
clc;
I0=17.5;
S=0.01;
% Harga awal order ikatan
for i=1:4
    P0(i,i)=1;
end
for i=1:3
    P0(i,i+1)=0.8;
    P0(i+1,i)=P0(i,i+1);
end
%Iterasi
iter=1; delta=1;
while delta>S
    %Jarak
    for i=1:3
        r(i,i+1)=1.5-0.15*P0(i,i+1);
        r(i+1,i)=r(i,i+1);
    end
    %Interaksi antar elektron
    for i=1:4
        G(i,i)=11;
    for i=1:3
        G(i,i+1)=11/sqrt(1+0.58*r(i,i+1)^2);
        G(i+1,i)=G(i,i+1);
    end
    %Elemen matriks H
    for i=1:4
        H(i,i)=-I0+0.5*P0(i,i)*G(i,i);
    end
    for i=1:3
        H(i,i+1)=-2.5*exp((1.397-r(i,i+1))/0.6)-
0.5*P0(i,i+1)*G(i,i+1);
```

```
H(i+1,i)=H(i,i+1);
end
%Energi eigen dan vektornya
[C,D]=eig(H);
for i=1:4
    E(i)=D(i,i);
end
%Order ikatan
for i=1:4
    P(i,i)=1; %2*C(i,1)*C(i,1)+2*C(i,2)*C(i,2);
end
for i=1:3
    P(i,i+1)=2*C(i,1)*C(i+1,1)+2*C(i,2)*C(i+1,2);
    P(i+1,i)=P(i,i+1);
end
%Harga maksimum absolut(P(i)-P0(i))
delta=max(abs(P-P0));
for i=1:4
    for j=1:4
        if delta>S
            P0(i,j)=P(i,j);
            iter=iter+1;
        end
    end
end
end %end of while
clc;
iter
disp('Keadaan dasar')
E
C
r
end;
```

6.4. Spektrum Absorpsi

Elektron dapat tereksitasi dari keadaan dasar molekul ke keadaan tereksitasinya, karena menyerap foton yang sesuai. Eksitasi itu terkait dengan transisi momen dipol, dan secara umum absorpsi tersebut dirumuskan sebagai berikut:

$$A_{pq}(-\omega; \omega) = P(p, q; -\omega, \omega) \sum_m \frac{\langle \Psi_o | \mu_p | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mu_q | \Psi_o \rangle}{\hbar(\omega_{m0} - \omega - i\Gamma)} \quad (6.42)$$

dengan

$$\hbar\omega_{m0} = E_m - E_0 \quad (6.43)$$

di mana Ψ_o dan Ψ_m masing-masing menyatakan fungsi keadaan dasar dengan energi E_o dan keadaan tereksitasi ke- m dengan energi E_m . μ_p menyatakan komponen- p dari momen dipol listrik, dan p, q masing-masing menyatakan sumbu- x, y atau z ; $P(p, q; -\omega, \omega)$ merupakan operator permutasi dengan mana jika terjadi permutasi (p, q) maka harus disesuaikan dengan permutasi $(-\omega, \omega)$. $\hbar\omega$ adalah foton yang diserap, dan Γ adalah faktor redaman yang berharga $0,1 < \hbar\Gamma < 0,2$ eV.

Andaikan kita ingin melakukan perhitungan untuk komponen sepanjang molekul; persamaan absorpsi di atas dapat dinyatakan sebagai:

$$A_{xx} = \sum_m \frac{\langle \Psi_o | \mu_x | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \mu_x | \Psi_o \rangle}{\hbar(\omega_{m0} - \omega - i\Gamma)} \quad (6.44)$$

dengan momen dipol

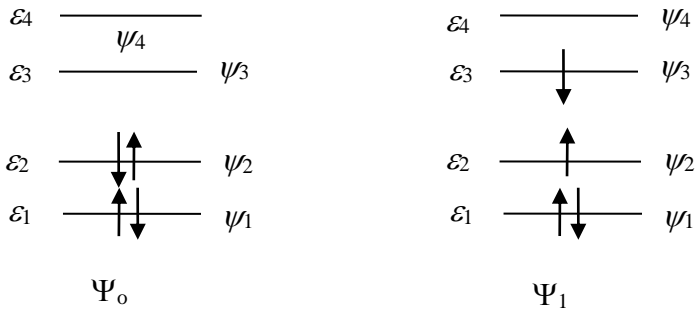
$$\mu_x = e \sum_i x_i \quad (6.45)$$

Untuk menghitung $\langle \Psi_o | \mu_x | \Psi_m \rangle$, misalkan Ψ_m adalah keadaan yang mengungkapkan eksitasi satu elektron dari orbital molekul ke-r di pita bawah ke orbital molekul ke-s di pita atas, maka

$$\langle \Psi_o | \mu_x | \Psi_m \rangle = e \sum_i c_{ri} c_{si} x_i \quad (6.46)$$

di mana x dalam Å dan muatan $e=1$ dalam satuan atom; c_{ri} adalah koefisien bagi orbital atom $2p_z$ di atom karbon ke- i untuk orbital molekul ke- r .

Sebagai contoh, berikut akan diperlihatkan program perhitungan absorpsi untuk molekul butadiena dengan metoda Huckel. Keadaan dasar dan salah satu keadaan tereksitasi diperlihatkan seperti dalam Gambar (6.22) di bawah ini. Hasil perhitungan dalam bentuk spektrum diperlihatkan dalam Gambar (6.23).

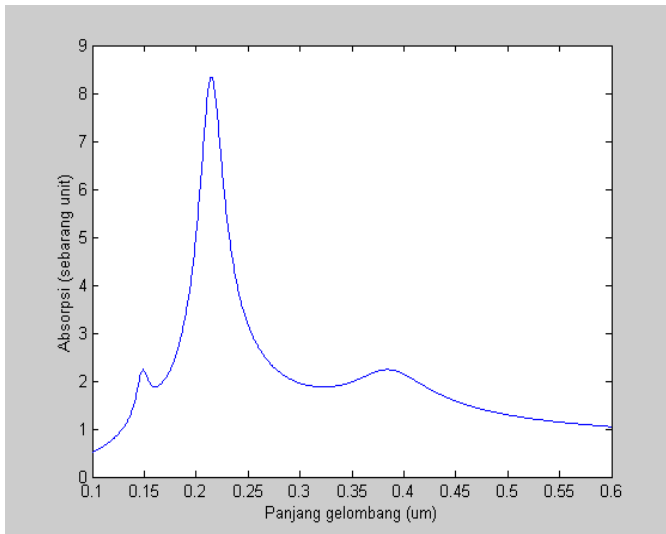


Gambar (6.22). Keadaan dasar dan salah satu keadaan tereksitasi dari molekul butadiena

```
% Program Absorpsi butadiena dengan metode Huckel
clc
clear;
close all;
for i=1:4
    H(i,i)=-11;
end
for i=1:3
```

```
H(i,i+1)=-2.5;
H(i+1,i)=-2.5;
end
disp('Keadaan dasar')
% Energi orbital molekul dan koefisien bersangkutan
[C,D]=eig(H);
for i=1:4
    E(i)=D(i,i);
end
E
% Bond order
for i=1:3
    P(i,i+1)=2*C(i,1)*C(i+1,1)+2*C(i,2)*C(i+1,2);
end
% Panjang ikatan dua karbon bertetangga terdekat
for i=1:3
    r(i)=1.52-0.15*P(i,i+1);
end
% Beda energi  $\hbar\omega_{mo}$ 
DE(1)=E(3)-E(2);
DE(2)=E(4)-E(2);
DE(3)=E(3)-E(1);
DE(4)=E(4)-E(1);
DE
% Jarak mendatar
for i=1:3
    s(i)=r(i)*cos(30/57.3);
end
x(1)=s(1);
x(2)=x(1)+s(2);
x(3)=x(2)+s(3);
% Momen dipole transisi
M(1)=0;
for i=1:3
```

```
M(1)=M(1)+C(i,2)*C(i,3)*x(i);
end
M(2)=0;
for i=1:3
    M(2)=M(2)+C(i,2)*C(i,4)*x(i);
end
M(3)=0;
for i=1:3
    M(3)=M(3)+C(i,1)*C(i,3)*x(i);
end
M(4)=0;
for i=1:3
    M(4)=M(4)+C(i,1)*C(i,4)*x(i);
end
abs(M)
% Absorpsi sebg fungsi energi foton dalam panjang gelombang
L (um)
for k=1:1000
    L(k)=0.1+k*0.0005;
    A(k)=0;
    for m=1:4
        A(k)=A(k)+abs((M(m))^2/(DE(m)-1.2/L(k)-0.02i));
    end
end
plot(L,A)
xlabel('Panjang gelombang (um)'),ylabel('Absorpsi (sebarang
unit)')
```



Gambar (6.23). Spektrum absorpsi molekul butadiena dengan metode Huckel.

DAFTAR PUSTAKA

- Atkins, P. & Friedman, R. 2005. *Molecular Quantum Mechanics (Fourth Edition)*. New York: Oxford University Press.
- Coulson, C.A. 1961. *Valence*. New York: Oxford University Press.
- Levine, I.N. 2000. *Quantum Chemistry*. New York: Prentice Hall.
- Lowe, J.P. & Peterson, K.A. 2006. *Quantum Chemistry (Third Edition)*. New York: Elsevier Academic Press.
- Mueller, M. 2002. *Fundamental of Quantum Chemistry (Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computations)*. New York: Kluwer Academic Publishers.
- Siregar, R.E. 2006. *Bahan Kuliah Mekanika Kuantum Molekul*. Bandung: Jurusan Fisika FMIPA UNPAD.
- Wenas, D. R. 2009. *Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1*. Bandung: UNPAD Press.
- Young, D.C. 2001. *Computational Chemistry*. New York: John Wiley & Sons.inc.

INDEKS

A

Absorpsi 29, 32, 109, 110, 111, 113, 114

Antisimetrik 4, 16, 25, 27

B

Bonding 13, 35, 38, 41, 52, 53, 54, 75, 80, 81, 84, 91

C

Closed shell 2

D

Determinan sekuler 6, 44, 52, 74, 75, 79, 85, 88

E

elektron- π 67, 68, 69, 71, 73, 74, 76, 77, 81, 83, 86, 88, 91, 96, 97, 98, 99, 100.

elektron- σ 67

H

Hibridisasi 51, 53, 56, 58, 60, 62, 64, 67

HOMO 3, 92

Hückel 68, 69, 74, 89, 98, 101, 104, 111, 114

I

Inti atom 1

K

Koefisien 2, 4, 5, 6, 12, 75, 80, 91, 98, 99, 100, 101, 105, 110, 112

Kovalen 22, 23, 48, 54, 56

L

LUMO 3, 92

M

Molecular Orbital 1, 3

Momen dipol 53, 56, 109, 110, 112

N

Normalisasi 7, 11, 12, 46, 60, 70, 99, 100

O

Orde ikatan 71, 72, 73, 77, 82, 84

Orthogonal 30, 61, 63

P

Pariser-Parr-Pople 104, 105, 106, 107

PPV 103

R

Radikal bebas 72, 73

S

Simetrik 25, 27, 32, 37

Singlet 16, 25, 26, 28, 29

T

Triplet 26, 27, 28, 29, 30

V

Valensi 1, 2, 24, 72, 73, 78, 83

Y

Young 115



TENTANG PENULIS

Donny Royke Wenas, lahir 10 Juni 1963 di Manado, Sulawesi Utara. Menyelesaikan studi S1 di Jurusan Fisika IKIP Manado, tahun 1986. Diangkat menjadi dosen Fisika tahun 1987 di IKIP Manado, kemudian lulus S2 di Jurusan Fisika Universitas Gadjah Mada tahun 1995. Penulis menyelesaikan Program Doktor MIPA-Fisika tahun 2010 di Fakultas Pascasarjana Universitas Padjadjaran, Bandung.

Hingga saat ini penulis bertugas sebagai staf pengajar di Jurusan Fisika FMIPA Universitas Negeri Manado, dan membina mata kuliah Fisika Dasar, Fisika Modern, Fisika Matematika, Gelombang dan Mekanika Kuantum Molekul. Penulis pernah menjabat sebagai Sekretaris Program Studi Fisika tahun 2002 sampai 2004, dan Sekretaris Jurusan Fisika 2005 sampai 2006. Dalam bidang penelitian, penulis aktif melakukan kegiatan penelitian, memperoleh Hibah Pengajaran DUE-Like tahun 2003 dan 2004. Memperoleh Hibah Penelitian DUE-Like tahun 2002 dan 2003, selanjutnya memperoleh Hibah Penelitian Fundamental tahun 2006, Hibah Program Doktor tahun 2009, Hibah Bersaing tahun 2009 dan 2010 dari DP2M DIKTI. Penulis aktif dalam penulisan buku, buku pertama terbit tahun 2009 dengan judul: Sifat Optik Film Tipis Molekul DR-1. Sampai sekarang, penulis aktif melakukan penelitian dalam bidang Fabrikasi Film Tipis untuk aplikasi Divais Fotonik.

Menikah dengan Cyrke Bujung tahun 1989 dan memiliki dua orang putri, Iva dan Ivy. Ia tinggal bersama istri dan keluarga di Manado, Sulawesi Utara.