

5 Orbital Molekul dan Struktur Molekul

Berbagai masalah dalam kimia dapat diselidiki secara teoritis berlandaskan metoda orbital molekul. Pendekatan teoritis dapat digolongkan menjadi dua jenis; pertama pendekatan kuantitatif yang menghasilkan nilai hitungan yang dapat dibandingkan dengan nilai hasil percobaan dan atau pendekatan lainnya adalah pendekatan kualitatif yang memberikan penjelasan dan prediksi hasil percobaan. Paparan mendasar tentang pendekatan kuantitatif telah diberikan di bab sebelumnya. Di bab ini, metoda penanganan kualitatif dan penggunaannya untuk struktur molekul dan keadaan elektron molekul akan dipelajari. Dalam bagian terakhir bab ini, hubungan antara tingkat energi orbital molekul, energi ionisasi, dan energi disosiasi akan juga dipelajari dalam hubungan dengan spektra fotoelektron yang diamati.

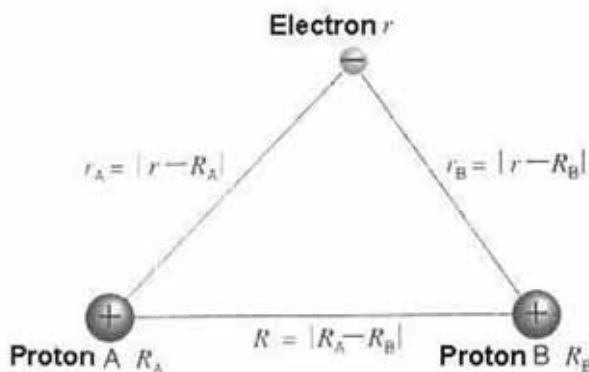
5.1 Ion molekul hidrogen dan molekul hidrogen

5.1.1 Ion molekul hidrogen

Ion molekul hidrogen terdiri dari atas dua proton dan satu elektron. Di Gambar 5.1 R_A , R_B , dan r menyatakan posisi dua proton A, B, dan elektronnya. Dengan menetapkan posisi proton pada jarak R , kita dapat mendeskripsikan gerakan elektronnya dengan menggunakan operator Hamiltonian berikut:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (5.1)$$

r_A dan r_B menyatakan jarak antara elektron dan A dan B. Fungsi gelombang yang merepresentasikan gerakan elektron adalah fungsi posisi elektron r , dan fungsi ini berubah seiring dengan perubahan jarak antar proton R .



Gambar 5.1 Ion molekul hidrogen H₂⁺

Karena ψ merepresentasikan perilaku elektronnya, fungsi gelombang elektron ion molekul hidrogen, fungsi gelombangnya dapat diungkapkan sebagai superposisi gelombang elektron yang bergerak mengitari masing-masing proton secara terpisah. Jadi, ion molekul hidrogen dapat diuraikan sebagai kombinasi linear orbital atom χ_A dan χ_B untuk atom hidrogen.

$$\psi(r) = C_A \chi_A(r) + C_B \chi_B(r) \quad (5.2)$$

C_A ; C_B adalah koefisien yang menyatakan bobot superposisi χ_A dan χ_B . Sebagai χ_A dan χ_B digunakan fungsi orbital valensi 1s atom hidrogen, ϕ_{1s} .

$$\phi_{1s}(r) = \pi^{-1/2} a_B^{-3/2} e^{-r/a_B} \quad (5.3)$$

Untuk χ_A dan χ_B , jarak antara elektron r_A , r_B dan proton yang terkaitnya A, B harus digunakan sebagai variabel 1s.

$$\begin{aligned} \chi_A &= \phi_{1s}(r_A) \\ \chi_B &= \phi_{1s}(r_B) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Kini, anggap nilai ekspektasi u dari operator \hat{H} yang bekerja pada ψ pada persamaan (5.2).

$$u = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi dr}{\int \psi^* \psi dr} \quad (5.5)$$

Menimimalisasi u berdasarkan metoda variasi Ritz menghasilkan persamaan simultan berikut (lihat kembali bagian 3.2).

$$\begin{aligned} (\alpha - u)C_A + (\beta - uS)C_B &= 0 \\ (\beta - uS)C_A + (\alpha - u)C_B &= 0 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Sebagai ganti integral-integral berikut termasuk fungsi orbital atom χ_A dan χ_B , simbol α , β dan S digunakan dalam persamaan di atas.

$$\int \chi_i^* \hat{H} \chi_j dr = \begin{cases} \alpha & (i = j) \\ \beta & (i \neq j) \end{cases} \quad (5.7)$$

$$\int \chi_i^* \chi_j dr = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ S & (i \neq j) \end{cases} \quad (5.8)$$

Dalam persamaan di atas, i dan j merujuk pada proton A dan B, tetapi untuk α misalnya tidak perlu diberikan spesifikasi khusus kation A dan B, karena kedua proton adalah partikel yang sama.

Di antara integral dalam persamaan (5.7) dan (5.8), nilai terintegrasi bergantung pada jarak R antar proton, kecuali integral untuk kondisi normalisasi fungsi $1s$. α , β dan S adalah integral yang mengandung fungsi eksponensial, yang dapat dihitung berdasarkan pengetahuan matematik tingkat pertama. Walaupun detailnya tidak akan diberikan di sini, fitur kualitatif integralnya dirangkumkan di bawah ini:

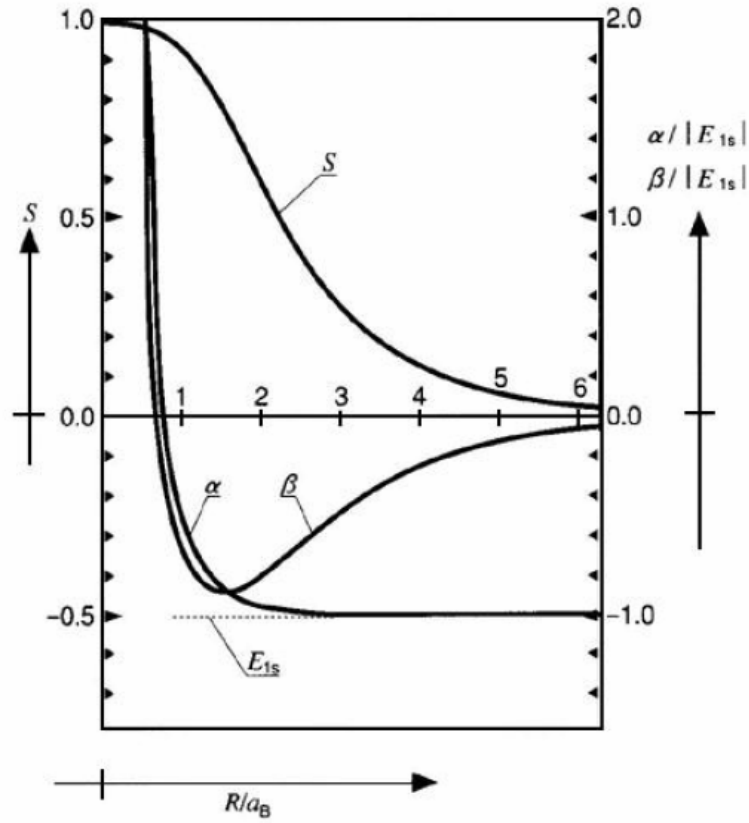
Integral tumpang tindih S memenuhi ketidaksamaan berikut.

$$0 < S < 1 \quad (5.9)$$

Sebagai diperlihatkan di Gambar 5.2, $S \rightarrow 1$ dalam limit $R \rightarrow 0$, dan $S \rightarrow 0$ dalam limit $R \rightarrow \infty$. α dan β mendekati $+1$ dalam limit $R \rightarrow 0$. Walaupun energi potensial akibat gaya tarik-menarik antara elektron dan proton menjad hanya dua kali dari dalam atom hidrogen di limit $R \rightarrow 0$, energi potensial tolakan dua proton yang berkaitan dengan suku terakhir di persamaan (5.1) menjadi tak hingga ketika $R \rightarrow 0$. Nilai α untuk $R \rightarrow \infty$ cocok dengan energi orbital $1s$ atom hidrogen, karena interaksinya dengan proton lain dapat diabaikan. Nilai β untuk $R \rightarrow \infty$ menghasilkan $\beta \rightarrow 0$, sebab paling tidak fungsi orbital menjadi nol tidak peduli letak elektronnya. Gambar 5.2 juga menunjukkan kebergantungan R pada u_a u_b .

Untuk mendapatkan penyelesaian nontrivial untuk persamaan simultan (5.6) selain $C_A = C_B = 0$, persamaan sekuler berikut harus dipenuhi.

$$\begin{vmatrix} \alpha - u & \beta - uS \\ \beta - uS & \alpha - u \end{vmatrix} = 0 \quad (5.10)$$



Gambar 5.2 Kebergantungan α , β , dan S pada R .

Kita uraikan persamaan ini untuk mendapatkan

$$(\alpha - u)^2 - (\beta - uS)^2 = 0$$

Persamaan ini adalah persamaan kuadrat u , dengan dua solusi u_a, u_b (untuk mudahnya anggap $u_a > u_b$) diberikan sebagai berikut.

$$\begin{aligned} u_a &= \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \\ u_b &= \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \end{aligned} \quad (5.11)$$

Dua solusi ini adalah tingkat energi H_2^+ kira-kira. u_a dan u_b berturut-turut adalah keadaan dasar dan tereksitasi. Gambar 5.3 menunjukkan variasi u_a dan u_b sebagai fungsi jarak antar inti R .

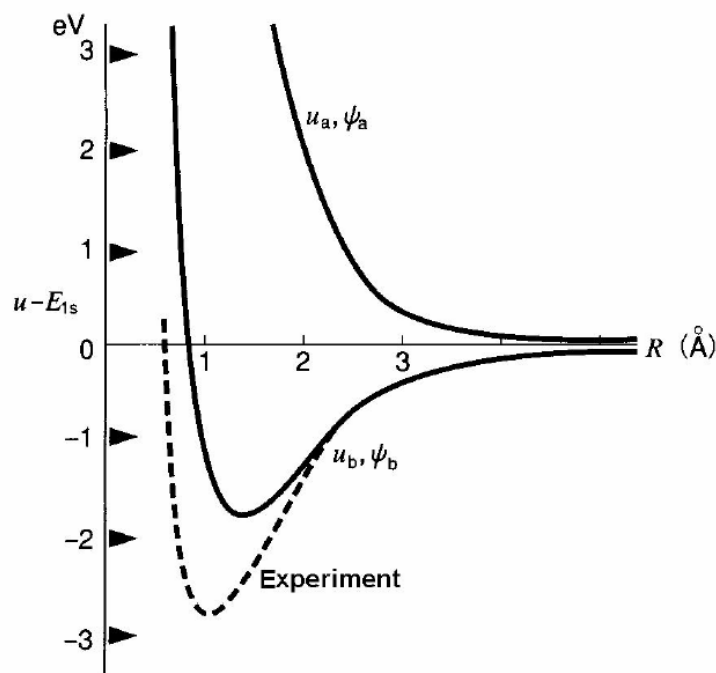
Kurva untuk u_b memiliki minimum pada jarak antar inti $R_e = 1,32 \text{ \AA}$ dan energi ikatan $D_e = 1,77 \text{ eV}$, yang berarti dihasilkannya ikatan stabil. Nilai hasil percobaan adalah $R_e = 1,06 \text{ \AA}$ dan energi ikatan $D_e = 2,78 \text{ eV}$. Hasil ini tidak terlalu buruk, karena batasan fungsi gelombang dalam bentuk persamaan (5.2) merupakan pendekatan yang sangat kasar. Merupakan hal yang signifikan bahwa paparan ringkas ikatan kimia dengan R_e sekitar 1 \AA dan energi ikatan D_e beberapa eV dihasilkan. Kurva u_a menurun dengan meningkatnya R , yang menghasilkan tolakan antara inti yang akan berujung pada disosiasi.

Fungsi gelombang ψ_a, ψ_b yang berkaitan dengan keadaan yang berkaitan didapatkan dengan menggunakan hubungan untuk C_A dan C_B , yang diturunkan dengan memasukkan u_a, u_b ke dalam persamaan (5.6). Kondisi normalisasi berikut harus digunakan.

$$\int |\psi|^2 dr = C_A^2 + C_B^2 + 2C_A C_B S = 1 \quad (5.12)$$

Dengan memasukkan u_a ke dalam persamaan 5.6, dihasilkan

$$(C_A + C_B) \frac{\beta - \alpha S}{1 - S} = 0$$



Gambar 5.3 Energi potensial H_2^+ .

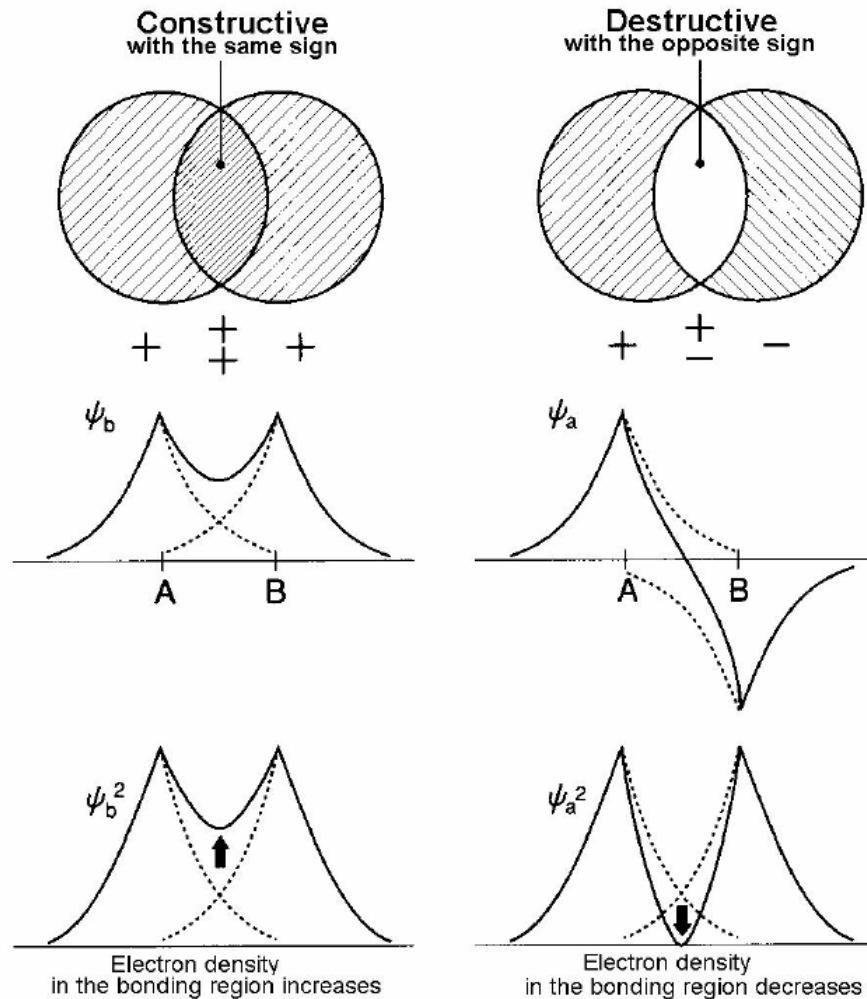
Persamaan ini menghasilkan $C_A = C_B$, dan dengan menggunakan kondisi normalisasi kita mendapatkan ψ_a :

$$\psi_A = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sqrt{2(1-S)}} \quad (5.13)$$

Kemudian kita menggunakan ψ_b mirip dengan di atas, dan menghasilkan:

$$\psi_B = \frac{\chi_A + \chi_B}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (5.14)$$

Kini, perhatikan makna fisik fungsi-fungsi gelombang ψ_a dan ψ_b ini. Sebagaimana dapat dilihat dari persamaan (5.2), adalah gelombang elektron baru yang dihasilkan dengan interferensi gelombang elektron orbital atom A dan B dengan faktor pembobot C_A dan C_B . Dalam ψ_a tanda dua komponen $C_A\psi_A$ dan $C_B\psi_B$ berlawanan tanda dan saling meniadakan (Gambar.5.4). Orbital semacam ini disebut dengan orbital anti ikatan. Interferensi gelombang elektron orbital-orbitak atom secara efektif terjadi di daerah antar inti yakni di daerah tumpang tindih orbital satu sama lain. Untuk ψ_b kerapatan elektron dalam daerah ikatan menurun dengan menurunnya interferensi dibandingkan dengan kasus tidak ada interferensi, dan kerapatan elektron di daerah anti ikatan meningkat menghasilkan tolakan antar inti. Sebaliknya untuk ψ_b , kedua komponen berinterferensi konstruktif dengan tanda yang sama. Orbital semacam ini disebut dengan orbital ikatan. Untuk ψ_b , kerapatan elektron di daerah ikatan meningkat menghasilkan gaya ikatan antar inti (Gambar 5.4). Ikatan dalam ion molekul hidrogen diakibatkan oleh sebuah elektron yang digunakan bersama di daerah ikatan antar dua inti, dan ikatan jenis ini disebut dengan ikatan satu elektron. Walaupun penurunan yang dilakukan di sini hanya pendekatan dua temuan penting berikut didapat: (1) distribusi elektron ditentukan oleh interferensi antara gelombang elektron yang menghasilkan gaya ikatan atau anti ikatan dan (2) hanya satu elektron yang dapat menghasilkan satu ikatan.



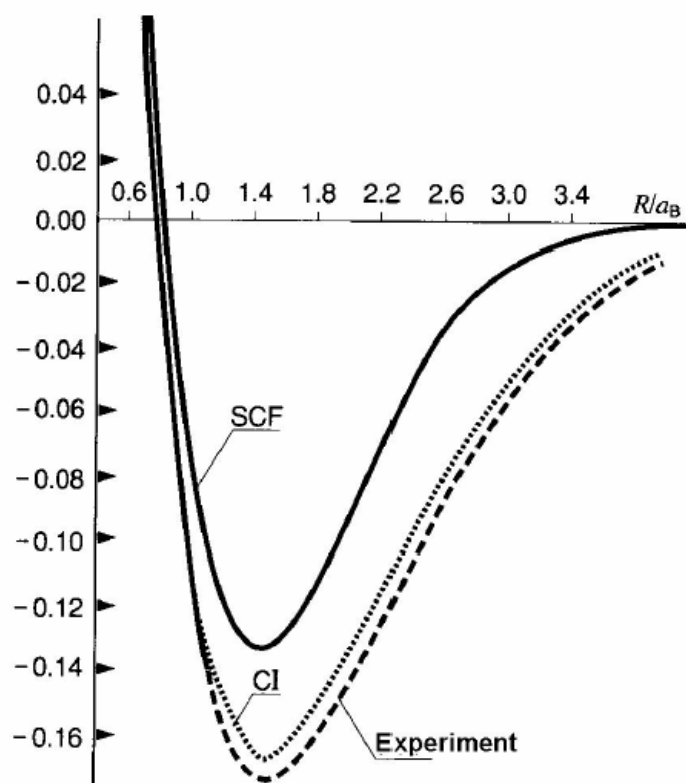
Gambar 5.4 Interferensi gelombang elektron orbital-orbital atom.

5.1.2 Molekul hidrogen

Penjelasan pertama mekanisme ikatan kimia dalam molekul hidrogen berdasarkan mekanika kuantum diberikan oleh W. Heitler dan F. London pada tahun 1927. Berdasarkan metoda ikatan valensi yang mereka usulkan, ikatan terbentuk dengan interaksi antar atom yang mendekat satu sama lain. Metoda ini kemudian merupakan versi standar teori ikatan kimia di banyak buku teks. Lama setelah itu, di tahun 1962, J. R. Reudenberg melakukan analisis seksama energi ikatan dalam metoda ikatan valensi, dan ia menyatakan bahwa kesetimbangan antara energi kinetik dan energi potensial dalam metoda Heitler dan London, yang berkaitan dengan rasio virial yang dipelajari di bagian 4.2, ternyata tidak benar. Perkembangan komputer baru-baru ini telah meningkatkan kemungkinan penanganan dengan teori

orbital molekul yang lebih menguntungkan dan dengan demikian kita tidak lagi berurusan dengan metoda ikatan valensi.

Metoda orbital molekul yang disebutkan di bagian 4.3 menghasilkan kurva energi potensial untuk molekul hidrogen sebagaimana diperlihatkan di gambar 5.5. $E(H_2)$ dan $E(H)$ berturut-turut menyatakan energi molekul hidrogen dan atom hidrogen. R dan a_B adalah jarak antar inti dan jari-jari Bohr, dan baik ordinat maupun absis dinormalkan pada satuan atomik. Bahkan dalam tingkat SCF ikatan kimia yang stabil terbentuk, dan metoda interaksi konfigurasi (CI) yang memperhatikan efek korelasi elektron akan menghasilkan hasil yang jauh lebih baik dibandingkan dengan hasil percobaan. Metoda orbital molekul dan penggunaannya untuk banyak molekul termasuk molekul hidrogen akan dibahas dengan detail di bagian selanjutnya.



Gambar 5.5 Energi potensial molekul hidrogen H_2 . Ordinatnya $\frac{E(H_2) - 2E(H)}{2|E(H)|}$.

5.2 Metoda orbital molekul Huckel

Perhitungan presisi dengan metoda orbital molekul secara *ab initio* menghasilkan sejumlah besar hasil komputasi akibat ukuran perhitungan yang sedemikian besar, yang sering berujung pada kebingungan dalam interpretasinya. Umumnya, ukuran set basis yang lebih besar dalam metoda kombinasi linear menghasilkan keakuratan yang lebih baik walaupun menjadi tidak sederhana perhitungannya. Dengan banyaknya fungsi basis tak terhindarkan membuat sukar untuk memahami fungsi gelombang yang didapatkan dengan sudut pandang interferensi gelombang elektron. Kesukaran dalam interpretasi dan pemahaman ini juga berakibat pada kesukaran dalam analisis dan prediksi saintifik tanpa perhitungan.

Untuk mencegah kesukaran dalam interpretasi dan pemahaman semacam ini, bahkan spesialis perhitungan orbital molekul selalu melakukan perhitungan dengan basis yang minimal (lihat bagian 4.3) untuk fungsi basis dan dengan kehati-hatian menyelidiki penyusunan orbital molekul. Tanpa perhitungan numerik, bentuk dan energi dapat dengan sederhana diantisipasi dengan dasar metoda orbital molekul yang sangat disederhanakan dalam bagian ini, kita mempelajari metoda orbital molekul Huckel, karena metoda ini telah digunakan sebagai metoda yang paling cocok untuk mendiskusikan sifat kualitatif orbital molekul.

5.2.1 Dasar-dasar metoda Huckel

Dalam metoda orbital molekul Huckel, yang kadang disebut dengan metoda Huckel atau HMO, bentuk dan energi orbital didapatkan tanpa integrasi numerik. Walaupun terdapat banyak integral dalam persamaan dasar, berbagai kuantitas yang dimasukkan dalam persamaan sekuler diganti dengan parameter yang khas bergantung pada unsur atau jenis ikatan.

Orbital molekul $\{\phi_i\}$ dalam metoda Huckel diungkapkan sebagai kombinasi linear orbital atom $\{\chi_q\}$.

$$\phi_i = \sum_q C_{qi} \chi_q \quad (5.15)$$

Di sini, $\{\chi_q\}$ diasumsikan adalah fungsi dinormalisasi. Bila tidak perlu, fungsi real digunakan untuk $\{\chi_q\}$, dan koefisien kombinasi linear dianggap bilangan real. Dalam beberapa kasus khusus misalnya molekul

berbentuk cincin dengan keperiodikan, bilangan kompleks harus digunakan khususnya untuk $\{C_{qi}\}$. Orbital molekul $\{\phi_i\}$ harus dinormalisasi dengan kondisi berikut.

$$\int \phi_i^2 dr = \sum_p \sum_q C_{pi} C_{qi} S_{pq} = 1 \quad (5.16)$$

S_{pq} adalah intergral tumpang tindih antara χ_p dan χ_q yang diberikan dengan persamaan berikut.

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dr \quad (5.17)$$

Karena $\{\chi_q\}$ diasumsikan ternormalisasi, $\{S_{pp}\}$ sama dengan satu. Nilai absolut $\{S_{pq}\}$ untuk $p \neq q$, yang umumnya lebih kecil dari 1, menjadi sangat kecil dan dapat diabaikan, bila jarak antara p dan q sangat kecil. $\{S_{pq}\}$ menyatakan berapa besar gelombang elektron orbital atom bertumpang tindih, dan dengan demikian disebut dengan integral tumpang tindih.

Orbital molekul $\{\phi_i\}$ ditentukan dari persamaan eigen satu elektron berikut.

$$\hat{h}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (5.18)$$

Dalam persamaan ini, \hat{h} adalah operator Hamiltonian satu elektron yang menentukan gerakan elektronnya. Dalam operator \hat{h} termasuk operator yang berkaitan dengan energi kinetik elektron dan potensial interaksi rata-rata antar elektron dan potensial tarikan dari inti. Masalah mendapatkan $\{\phi_i\}$ dan $\{\varepsilon_i\}$ dimulai dengan kondisi meminimalkan nilai ekspektasi ε dari \hat{h} dengan merubah $\{C_{qi}\}$. Cara ini adalah masalah variasional dengan cara kombinasi linear, yang menghasilkan persamaan simultan.

$$\sum_q (H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (5.19)$$

Di sini, H_{pq} dinyatakan dengan persamaan berikut.

$$H_{pq} = \int \chi_p \hat{h} \chi_q dr \quad (5.20)$$

H_{pq} disebut dengan integral Coulomb untuk $p = q$ dengan menuliskan $H_p = \alpha p$ dan disebut dengan integral resonansi untuk $p \neq q$ dengan menuliskan $H_{pq} = \beta_{pq}$. Integral resonansi dan integral tumpang tindih dapat diabaikan, karena keduanya menjadi sangat kecil bila p dan q jaraknya besar.

Energi orbital ε_i didapatkan dari persamaan sekuler berikut (lihat bagian 3.2).

$$|H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}| = 0 \quad (5.21)$$

Dengan memasukkan energi orbital ε_i dari penyelesaian persamaan (5.21) ke dalam persamaan (5.19) dan menggunakan kondisi normalisasi persamaan (5.16), diperoleh $\{C_{qi}\}$.

5.2.2 Metoda Huckel sederhana

Menurut metoda Huckel perhitungan numerik integral harus sedapat mungkin dihindari, metoda Huckel sederhana menyederhanakan lebih lanjut dengan pendekatan berikut. Metoda ini adalah metoda Huckel tradisional, yang dapat dibandingkan dengan metoda Huckel yang dibahas di bagian selanjutnya dan disebut dengan metoda Huckel. Dalam metoda Huckel konvensional, pendekatan elektron π biasanya digunakan. Bila α dan β diperkirakan dengan hati-hati, metoda Huckel dapat diaplikasikan ke kasus yang lebih umum.

(1) Abaikan integral tumpang tindih S_{pq} ($p \neq q$)

Integral tumpang tindih S_{pq} untuk $p \neq q$ jauh lebih kecil dari kasus $S_{pp} = 1$, dan dengan demikian dapat diabaikan.

$$S_{pq} = \delta_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{untuk } p = q \\ 0 & \text{untuk } p \neq q \end{cases} \quad (5.22)$$

Pendekatan ini menghasilkan persamaan berikut yang jauh lebih sederhana dari pers. (5.19) dan (5.21).

$$\sum_q (H_{pq} - \varepsilon_i \delta_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (5.23)$$

$$|H_{pq} - \varepsilon_i \delta_{pq}| = 0 \quad (5.24)$$

Selain itu, kondisi normalisasi untuk orbital molekul juga disederhanakan menjadi

$$\sum_q C_{qi}^2 = 1 \text{ (penjumlahan untuk semua orbital atom } \chi_q) \quad (5.25)$$

Karena asumsi di pers. (5.22) berkaitan dengan penguraian dalam kumpulan ortonormal $\{\chi_q\}$ dengan pers.(5.15), penjumlahan koefisien semua orbital molekul $\{\phi_i\}$ memenuhi persamaan berikut.

$$\sum_i C_{qi}^2 = 1 \text{ (penjumlahan untuk semua orbital molekul } \phi_i) \quad (5.26)$$

(2) Abaikan integral resonansi β untuk pasangan atom yang tidak berikatan

β_{pq} demikian juga S_{pq} menjadi sangat kecil bila χ_p dan χ_q secara spasial berjauhan. Namun, untuk pasangan atom yang berikatan β_{pq} harus diperhitungkan, karena nilainya sangat penting. β_{pq} untuk pasangan atom yang tak berikatan diabaikan.

(3) Parameterisasi integral resonansi β untuk pasangan atom yang berikatan.

Bergantung pada kombinasi orbital atom, β_{pq} dianggap sebagai parameter. Dalam banyak kasus, nilai numerik β tidak harus diberikan. Kadang β ditentukan dengan percobaan. Walaupun nilai β penting, nilainya bergantung pada jenis ikatan (lihat bagian 5.3).

(4) Parameterisasi integral Coulomb α

Bergantung pada jenis orbital atom, integral Coulomb dianggap sebagai parameter. α kira-kira sama dengan energi orbital atom, dan tandanya selalu negatif. $|\alpha|$ sama dengan energi yang diperlukan untuk memindahkan elektron dari orbital atom, yang kira-kira sama dengan energi ionisasi. Walaupun sering dapat digunakan dengan tanpa nilainya, nilai relatifnya seperti juga tandanya sangat penting.

5.2.3 Metoda Huckel yang diperluas

Walaupun metoda Huckel sederhana adalah metoda yang mudah, metoda ini tidak dapat digunakan pada sistem yang posisi ikatan kimianya tidak jelas. Misalnya, kompleks logam dan senyawa organik yang memiliki struktur yang tidak cocok untuk metoda Huckel sederhana. Jadi metoda Huckel yang diperluas yang secara khusus mengevaluasi integral tumpang tindih diusulkan dan metoda ini telah digunakan luas sebagai pendekatan baru, walaupun pendekatan semacam ini jelas berlawanan dengan keinginan untuk menghindari integrasi numerik sedapat mungkin. Metoda Huckel yang diperluas

berdasarkan persamaan dasar pers. (5.15)-(5.21) dan juga pendekatan lebih lanjut seperti dirangkumkan sebagai berikut.

(1) Integral tumpang tindih S_{pq} dievaluasi dengan integrasi langsung menggunakan fungsi orbital atom $\{\chi_q\}$. Dalam banyak kasus, digunakan STO yang disebutkan di bagian 4.3.

(2) Integral resonansi $H_{pq} = \beta_{pq} (p \neq q)$ diperkirakan dengan menggunakan persamaan berikut.

$$\beta_{pq} = KS_{pq} \frac{\alpha_p + \alpha_q}{2} \quad (5.27)$$

Di persamaan ini, α_q adalah integral Coulomb yang terlibat di orbital atom χ_q dan konstanta K is diset $K = 1,75$. Persamaan ini dapat dideduksi sebagai berikut. Di pers.(5.20) yang mendefinisikan integral resonansi, penggantian operator \hat{h} dengan nilai konstanta yang diasumsikan menghasilkan $\beta_{pq} = \alpha S_{pq}$ dan juga di pers.(5.20) asumsi rata-rata intergral untuk $p \neq q$ sebagai ganti untuk intergral untuk $p \neq q$ menghasilkan $\beta_{pq} = (\alpha_p + \alpha_q)/2$. Sifat khas ini digabungkan dengan persamaan (5.27). Persamaan (5.27) menghasilkan hubungan penting bahwa integral resonansi β_{pq} dan integral tumpang tindih S_{pq} memiliki tanda yang berlawanan, sebab $K > 0$ dan $\alpha_p < 0$, $\alpha_q < 0$ berdasarkan alasan yang diberikan di bawah ini. Juga dalam metoda Huckel sederhana, integral resonansi β_{pq} dan integral tumpang tindih S_{pq} memiliki nilai yang berlawanan.

(3) Integral Coulomb $H_{qq} = \alpha_q$ hampir sama dengan energi orbital atom χ_q dan dengan demikian α_q diperkirakan dengan persmaan berikut dengan menggunakan energi ionisasi I_q elektron dalam χ_q

$$\alpha_q = -I_q \quad (5.28)$$

Di sini, I_q bernilai positif dan α_q bernilai negatif. Suatu atom yang kenegatifannya kuat akan memiliki energi ionisasi I_q besar, yang akan mengakibatkan nilai $|\alpha_q|$. Sebaliknya, $|\alpha_q|$ untuk atom dengan kenegatifan lemah akan bernilai kecil. Besarnya nilai $|\alpha_q|$ untuk orbital elektron valensi biasanya dalam rentang 5-30 eV. Di pihak lain, nilai $|\alpha_q|$ untuk orbital atom elektron kulit dalam memiliki nilai lebih besar dalam rentang beberapa ratus atau ribu eV.

5.3 Tumpang tindih orbital dan interaksi orbital

Orbital molekul (MO) tersusun atas orbital atom (AO), (1) kombinasi linear fungsi, dan (2) superposisi secara fisik gelombang elektron, dan (3) campuran secara kimia penyusunnya. Penyusunan orbital molekul dari orbital atom biasanya diatur dengan interaksi antar orbital. Tumpang tindih orbital akan menyebabkan interaksi dan pencampuran orbital, yang menghasilkan pembentukan orbital baru. Di bagian ini, mekanisme yang terlibat dalam pembentukan orbital baru yang berkaitan dengan tumpang tindih orbital dibahas dengan menggunakan metoda orbital molekul Huckel.

5.3.1 Tumpang tindih orbital

Dalam metoda Huckel, besarnya integral resonansi $|\beta|$ sangat menentukan pada mekanisme pembentukan orbital molekul dari orbital atom melalui interferensi gelombang elektron. Alasan detailnya akan didiskusikan di bawah ini. Di sini kita akan mempelajari karakteristik integral tumpang tindih, karena ada hubungan persamaan (5.27) yakni β sebanding dengan integral tumpang tindih S .

Integral tumpang tindih bergantung pada jenis orbital atom dan kombinasi orbital atom dan juga bergantung pada jarak antar orbital atom. Kasus khususnya diilustrasikan di Gambar 5.6.

Pada gambar ini, untuk orbital s dan p masing-masing digunakan orbital 1s dan 2p. Untuk menyatakan distribusi ruang masing-masing orbital, digunakan lingkaran untuk orbital s dan pasangan elips digunakan untuk orbital p. Tanda fungsinya diberikan dengan tanda + dan di gambar. Nilai absolut fungsi orbital atom biasanya menurun menuju nol dengan meningkatnya jarak. Namun harus dicatat bahwa distribusi elektron dengan tanda yang sama ada keluar dari lingkaran dan elips.

Gambar 5.6 (a) menunjukkan kebergantungan integral tumpang tindih pada R antara dua orbital p dengan arah paralel, yang monoton turun. Tumpang tindih seperti antara orbital p paralel ini disebut dengan orbital π , dan ikatan kimia yang berasal dari jenis tumpang tindih seperti ini disebut ikatan π . Dalam tumpang tindih jenis π , sumbu yang menghubungkan atom mengandung bidang simpul orbital atom. Dalam orbital π yang dihasilkan dari tumpang tindih jenis π , kebolehjadian menemukan elektron di bidang simpul yang mengandung sumbu ikatan bernilai nol. Gambar 5.6 (b), (c), (d) menunjukkan kebergantungan integral tumpang tindih pada R yang tidak mengandung bidang simpul di sumbu ikatan. Jenis tumpang tindih ini disebut tumpang tindih σ , dan ikatan kimia yang dihasilkan dari ikatan jenis ini

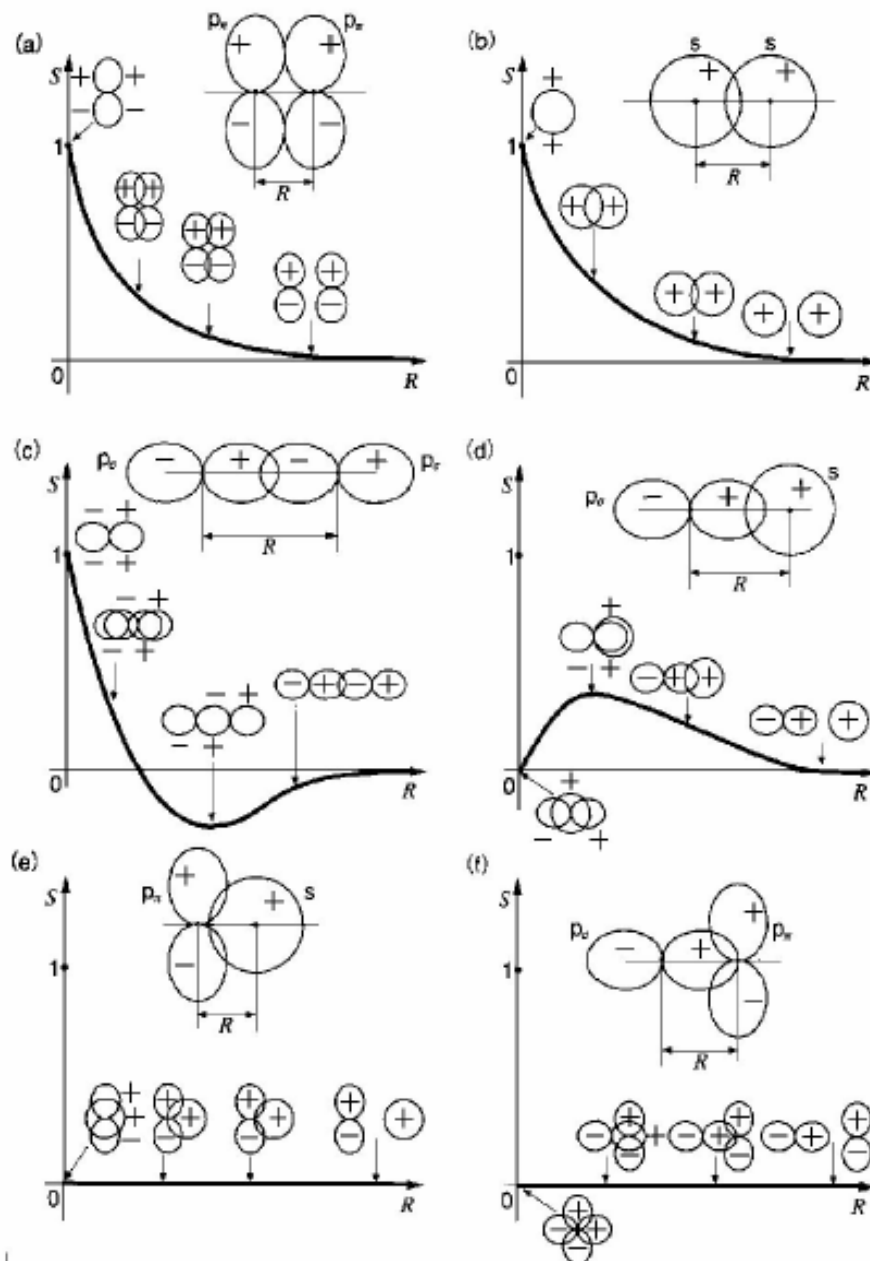
disebut dengan ikatan σ . Walaupun integral tumpang tindih di jenis σ tidak harus monoton, tumpang tindihnya akan menjadi menurun sampai nol pada jarak R yang semakin besar seperti dalam kasus tumpang tindih jenis π . Hal ini berkaitan dengan kecenderungan umum yang berkaitan dengan peningkatan tumpang tindih antara orbital yang mendekat satu sama lain, interferensi gelombang elektron menjadi lebih signifikan.

Di Gambar 5.6 (e), (f), integral tumpang tindih ditunjukkan kombinasi orbital dengan dan tanpa bidang simpul sepanjang sumbu ikatan, berbeda dengan kasus lain. Walaupun nilai absolut fungsi orbital sama pada pasangan titik yang simetrik terhadap bidang sepanjang sumbu ikatan, tandanya berlawanan untuk orbital yang sama dan sama untuk orbital yang lain. Hal ini berakibat bahwa integral tumpang tindih fungsi orbital ini selalu nol tidak peduli jarak R , sebab kontribusi bagian atas dan bagian bawah saling menghilangkan. Tumpang tindih jenis ini disebut tumpang tindih tanpa kecocokan simetri. Bila tumpang tindih saling menghapus, tanpa terjadi interferensi, dan dengan demikian tidak terbentuk ikatan.

Sebagaimana akan dibahas dengan detail di bawah ini, pembentukan ikatan kimia diatur oleh tumpang tindih orbital. Hal ini disebut dengan prinsip tumpang tindih, dan interaksi antara orbital disebut dengan interaksi orbital. Nilai interaksi antar orbital bergantung pada nilai $|\beta|$ atau S . Berdasarkan prinsip tumpang tindih, interaksi orbital dilarang untuk $\beta = 0$ ($S=0$) dan diizinkan bila $\beta \neq 0$ ($S \neq 0$). Hubungan interaksi orbital dengan tumpang tindih antara orbital-orbital dapat dirangkumkan sebagai berikut.

[Interaksi orbital dan tumpang tindih antara orbital-orbital].

- (1) Orbital-orbital yang tidak memiliki kecocokan simetri ($S=0$) tidak akan berinteraksi satu sama lain.
- (2) Orbital-orbital dengan tumpang tindih ($S \neq 0$) akan berinteraksi satu sama lain.
- (3) Nilai interaksi orbital meningkat dengan meningkatnya tumpang tindih ($|S|$).
- (4) Interaksi orbital menjadi kecil sehingga dapat diabaikan untuk jarak yang besar (R besar) dan menjadi besar bila tumpang tindih meningkat untuk jarak yang pendek.



Gambar 5.6 Tumpang tindih (integral tumpang tindih S) antara berbagai orbital atom

5.3.2 Prinsip interaksi orbital

Marilah kita mempelajari dengan metoda Huckel sederhana mekanisme interaksi orbital antara pasangan orbital atom χ_A dan χ_B dengan energi orbital α_A dan α_B dan integral resonansi mutualnya β , menghasilkan orbital molekul $\phi = C_A \chi_A + C_B \chi_B$ dengan energi orbital ε . Pertama, kita mendapatkan ε

dengan menyelesaikan persamaan sekuler (5.24). Dalam kasus ini, $H_{AA} = \alpha_A$, $H_{BB} = \alpha_B$, $H_{AB} = H_{BA} = \beta$, dan dengan demikian persamaan sekuler menjadi

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha_B - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (5.29)$$

Dengan menyatakan suku kiri sebagai $f(\varepsilon)$ dan menguraikan determinannya, kita dapatkan persamaan kuadrat dalam ε :

$$f(\varepsilon) = \varepsilon^2 - (\alpha_A + \alpha_B)\varepsilon + \alpha_A\alpha_B - \beta^2 = 0 \quad (5.30)$$

Marilah kita perhatikan dua kasus berikut yang bergantung apakah β sama dengan nol atau tidak.

Untuk $\beta = 0$, faktorisasi dapat dengan mudah dilakukan untuk menghasilkan $f(\varepsilon) = (\varepsilon - \alpha_A)(\varepsilon - \alpha_B) = 0$, dan dua penyelesaiannya adalah α_A dan α_B , yang tidak menghasilkan dari nilai energi dan fungsi orbital awalnya. Penyelesaian sederhana ini: $(\varepsilon_A = \alpha_A, \phi_A = \chi_A)$ dan $(\varepsilon_B = \alpha_B, \phi_B = \chi_B)$ memenuhi persamaan 5.18, $\hat{h}\phi_A = \varepsilon_A\phi_A$ dan $\hat{h}\phi_B = \varepsilon_B\phi_B$, yang tidak menghasilkan pencampuran orbital. Jadi untuk $\beta = 0$, tidak ada interaksi antar orbital sehingga fungsi orbital tidak berubah dari bentuk asalnya.

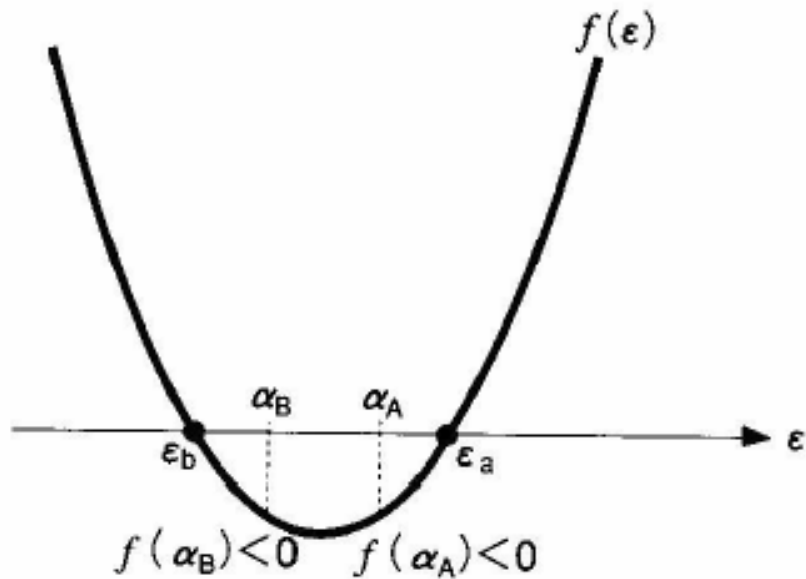
Selanjutnya, marilah kita perhatikan variasi energi orbital untuk $\beta \neq 0$. Untuk mudahnya kita dapat menggunakan $\alpha_A \geq \alpha_B$ tanpa mengorbankan keberlakuan umumnya. Perhitungan $f(\alpha_A)$ dan $f(\alpha_B)$ menghasilkan persamaan

$$f(\alpha_A) = f(\alpha_B) = -\beta^2 < 0 \quad (5.31)$$

Karena $f(\varepsilon)$ adalah persamaan kuadrat dengan bentuk parabola cekung, ada dua penyelesaian $\varepsilon_A, \varepsilon_B$ ($\varepsilon_A \geq \varepsilon_B$) dan kita dapatkan ketidaksamaan berikut.

$$\varepsilon_a > \alpha_A \geq \alpha_B > \varepsilon_b \quad (5.32)$$

Sebagaimana akan diverifikasi nanti, energi orbital ε_a yang lebih tinggi berkaitan dengan tingkat energi orbital anti ikatan dan yang lebih rendah ε_b berkaitan dengan orbital ikatan.

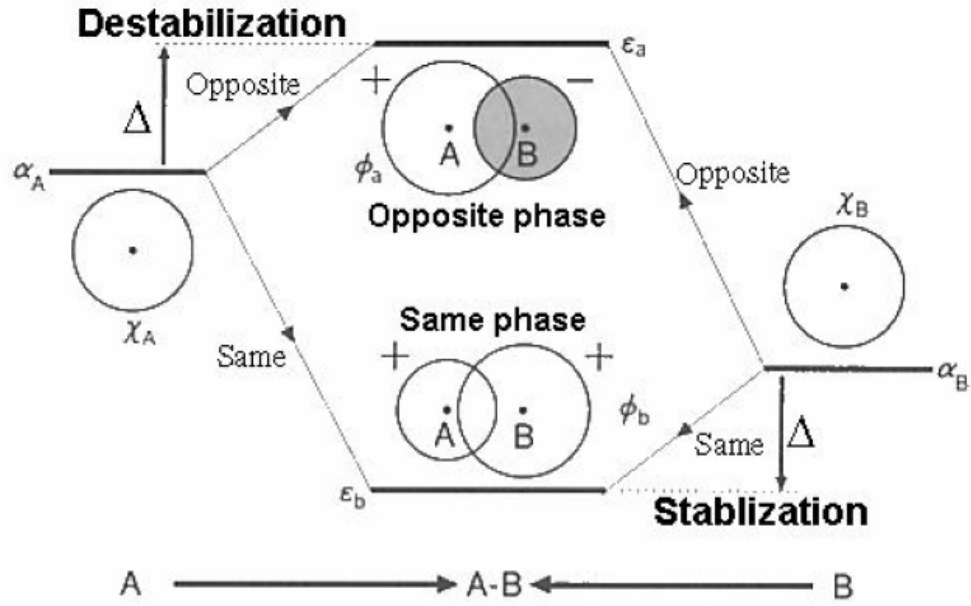


Hasil-hasil ini dapat dirangkumkan sebagai aturan perubahan energi orbital.

Aturan perubahan energi orbital

Untuk integral resonansi sama dengan nol ($\beta = 0$) interaksi orbital menghasilkan energi orbital baru ($\epsilon_a > \epsilon_b$) yang berbeda dari nilai energi awal; energi yang lebih tinggi (ϵ_a) lebih tinggi dari energi awalnya α_A dan energi yang lebih rendah (ϵ_b) lebih rendah dari energi awalnya α_B .

Perubahan energi seperti ini diilustrasikan di Gambar 5.7 agar lebih mudah dilihat, A dan B pada jarak yang besar dalam keadaan awal diletakkan pada kedua ujung gambar, sementara keadaan baru untuk A dan B pada jarak pendek diberikan di tengah gambar.



Gambar 5.7 Interaksi orbital.

Jumlah energi penstabilan ($\alpha_B - \epsilon_b$) dan energi destabilisasi ($\alpha_A - \epsilon_a$) didapatkan sama dan dinyatakan sebagai Δ .

$$\alpha_B - \epsilon_b = \epsilon_a - \alpha_A = \Delta = \frac{\sqrt{(\alpha_A - \alpha_B)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_A - \alpha_B)}{2} \quad (5.33)$$

Besaran Δ ini adalah suatu indeks yang mengindikasikan berapa banyak stabilisasi dan destabilisasi terjadi akibat interaksi antar orbital.

Untuk melihat apa yang menentukan besarnya stabilisasi dan destabilisasi Δ , marilah kita mempelajari nilai yang mungkin bagi Δ . Dengan mengingat perjanjian bahwa $\alpha_A \geq \alpha_B$, dan mengenalkan besaran baru t ($t \geq 0$) yang didefinisikan sebagai $t = (\alpha_A - \alpha_B)/2|\beta|$, dan juga mendefinisikan suatu fungsi $F(t) = \sqrt{t^2 + 1} - t$, kita mendapatkan

$$\Delta = F(t)|\beta| \quad 5.34$$

Fungsi $F(t)$ menurun dari $F(0) = 1$ di $t = 0$ secara monoton dengan meningkatnya t mencapai 0 pada limit $t \rightarrow \infty$, yang menghasilkan $1 \geq F(t) > 0$. Jadi kita mendapatkan ketidaksamaan berikut

$$|\beta| \geq \Delta > 0 \quad (5.35)$$

Ketidaksamaan di kiri dipenuhi untuk $t = 0$, yakni $\alpha_A = \alpha_B$, yang menghasilkan Δ maksimum. Besarnya Δ diatur oleh dua faktor berikut:

(1) Prinsip perbedaan energi

Salah satu faktor adalah perbedaan energi antara α_A dan α_B . Semakin kecil perbedaan ini, semakin kecil nilai t yang menghasilkan nilai $F(t)$ yang lebih besar dan nilai Δ yang juga lebih besar. Hal ini mengindikasikan bahwa semakin kecil perbedaan energi orbital akan menghasilkan interaksi antara orbital yang lebih besar. Sebaliknya, perbedaan energi antar orbital yang sangat besar semisal antara orbital valensi dan orbital dalam akan menghasilkan interaksi yang kecil yang dapat diabaikan. Efek oleh perbedaan energi $|\alpha_A - \alpha_B|$ pada interaksi orbital disebut dengan prinsip perbedaan energi.

(2) Prinsip tumpang tindih

Faktor lain adalah $|\beta|$. Bila nilainya besar, t menjadi kecil dan berakibat nilai $F(t)$ akan besar. Dalam persamaan(5.34), Δ diungkapkan sebagai hasil kali $F(t)$ dan $|\beta|$. Jadi, semakin besar $|\beta|$, semakin besar nilai Δ . Karena $|\beta|$ dapat dianggap sebanding dengan $|S|$, semakin besar tumpang tindih antara orbitalnya, semakin besar pula interaksi antar orbitalnya. Sebaliknya semakin kecil tumpang tindih dan $|\beta|$ -nya, semakin kecil interaksi orbitalnya. Efek $|\beta|$ atau $|S|$ pada besarnya interaksi orbital disebut dengan prinsip tumpang tindih.

Selanjutnya, marilah kita perhatikan bentuk orbital baru yang dihasilkan oleh interaksi orbital. Dari persamaan simultan (5.23), persamaan berikut didapatkan untuk C_A dan C_B .

$$\frac{C_B}{C_A} = \frac{\varepsilon - \alpha_A}{\beta} \quad (5.36)$$

Dengan mensubstitusikan ε_a atau ε_b ke dalam persamaan ini dan menggunakan $t = (\alpha_A - \alpha_B)/2|\beta|$ ($t \geq 0$) lagi, kita mendapatkan persamaan berikut

$$\frac{C_B}{C_A} = -\frac{|\beta|}{\beta} (t \pm \sqrt{t^2 + 1}) \quad (5.39)$$

Tanda plus dalam \pm di persamaan ini menghasilkan (C_B^b/C_A^b) untuk orbital ikatan (ϕ_b, ϵ_b) , dan tanda minus menghasilkan (C_B^a/C_A^a) untuk orbital antiikatan (ϕ_a, ϵ_a) .

Karena untuk orbital ikatan orbital $t + \sqrt{(\ell^2 + 1)} \geq 1$ pada sembarang nilai $t \geq 0$, kita mendapatkan ketaksamaan berikut

$$|C_B^b| \geq |C_A^b| \quad (5.38)$$

$$C_A^b C_B^b \beta < 0 \quad (5.39)$$

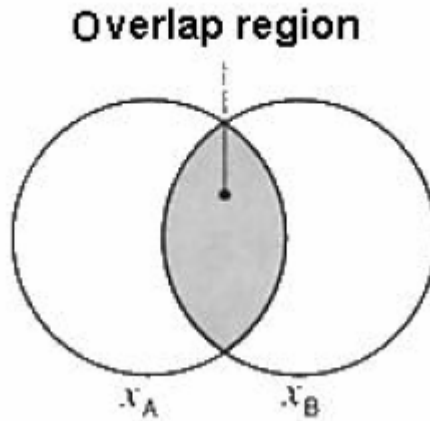
Ketaksamaan (5.38) menunjukkan bahwa dalam orbital ikatan $\phi_b = C_A^b \chi_A + C_B^b \chi_B$, kontribusi $C_B^b \chi_B$ dari orbital atom yang lebih rendah χ_B lebih dominan. Karena orbital yang lebih rendah lebih elektronegatif, elektron di orbital ikatan tergeser ke atom yang lebih elektronegatif. Ini menjelaskan polarisasi listrik yang berkaitan dengan pembentukan ikatan kimia.

Persamaan (5.39) menunjukkan btasan fasa (tanda) relatif antara dua komponen orbital. Dengan menggunakan hubungan tanda yang berlawanan antara intergral tumpang tindih S dan integral resonansi β , kita mendapatkan $C_A^b C_B^b S_{AB} \Leftrightarrow -C_A^b C_B^b \beta > 0$ tanda \Leftrightarrow mengindikasikan tanda berlawanan satu sama lain.

Di sini, kita harus mencatat bahwa tanda integral tumpang tindih $S_{AB} = \int \chi_A \chi_B d\mathbf{r}$ sama dengan tanda $\chi_A \chi_B$ di daerah geometri (daerah tumpang tindih) dengan nilai absolut $\chi_A \chi_B$ menjadi besar. Jadi kita mendapat ketidaksamaan berikut:

$$(C_A^b \chi_A)(C_B^b \chi_B) = C_A^b C_B^b \chi_A \chi_B \Leftrightarrow C_A^b C_B^b S_{AB} > 0 \quad (5.40)$$

Hasil ini menunjukkan bahwa dalam orbital ikatan $\phi_b = C_A^b \chi_A + C_B^b \chi_B$ komponen pertamanya $C_A^b \chi_A$ dan komponen kedua $C_B^b \chi_B$ memiliki tanda (fasa) yang sama dalam daerah tumpang tindih χ_A dan χ_B . Jadi elektron di orbital ikatan menghasilkan interferensi positif yang memperkuat gelombang elektron dengan tanda sama, dan dengan demikian kerapatan elektron di daerah tumpang tindih meningkat. Jelas bahwa penambahan kerapatan elektron antar inti akan menghasilkan gaya ikat pada kedua inti.



Dalam kasus orbital anti ikatan, selalu $1 = \sqrt{t^2 + 1} - t > 0$ untuk $t \neq 0$. Jadi, kita mendapatkan

$$|C_A^a| \geq |C_B^a| \quad (5.41)$$

$$C_A^a C_B^a \beta > 0 \quad (5.42)$$

Persamaan (5.41) menunjukkan bahwa dalam orbital antiikatan $\phi_a = C_A^a \chi_A + C_B^a \chi_B$, kontribusi dari orbital atom yang lebih tinggi χ_A lebih dominan dengan menggunakan persamaan (5.42), diskusi yang analog dengan diskusi dalam kasus orbital ikatan menghasilkan ketaksamaan berikut.

$$(C_A^a \chi_A)(C_B^a \chi_B) \Leftrightarrow C_A^a C_B^a S_{AB} \Leftrightarrow -C_A^a C_B^a \beta < 0 \quad (5.43)$$

Ketaksamaan ini mengindikasikan bahwa dalam orbital antiikatan $\phi_a = C_A^a \chi_A + C_B^a \chi_B$, suku pertama $C_A^a \chi_A$ dan komponen kedua $C_B^a \chi_B$, memiliki tanda (fasa) yang berlawanan di daerah tumpang tindih χ_A dan χ_B . Jadi, elektron di orbital anti ikatan menghasilkan interferensi negatif yang saling meniadakan gelombang elektron, dan dengan demikian kerapatan elektronnya di daerah tumpang tindih menurun. Hasilnya penurunan kerapatan elektron adalah gaya anti ikatan yang mengakibatkan tolakan antar kedua inti.

Selanjutnya, mari kita perhatikan besarnya pencampuran orbital. Bila salah koefisien nol, besarnya pencampuran minimum. Jadi, kita mengenalkan besaran μ yang menyatakan besarnya pencampuran.

$$\mu = \left| \frac{C_A^b}{C_B^b} \right| = \left| \frac{C_B^a}{C_A^a} \right| = \sqrt{t^2 + 1} - t \quad (5.44)$$

Suku kanan persamaan adalah $F(t)$ yang telah dikenalkan sebelumnya, yang memenuhi $1 \geq F(t) > 0$ untuk $t = (\alpha_A - \alpha_B)/2|\beta| \geq 0$. Jadi, μ meningkat dengan penurunan t . Jadi besarnya pencampuran orbital diatur oleh prinsip perbedaan energi dan prinsip tumpang tindih, seperti dalam kasus besarnya perubahan energi orbital.

Mekanisme yang menghasilkan orbital baru dari pencampuran dua orbital akibat interaksi orbital dirangkumkan sebagai aturan pencampuran orbital sebagai berikut.

Aturan pencampuran orbital. Bila sepasang orbital χ_A dan χ_B ($\alpha_A \geq \alpha_B$) memiliki tumpang tindih mutual (integral resonansinya tidak nol) berinteraksi satu sama lain, sepasang orbital baru ϕ_a dan ϕ_b ($\epsilon_a \geq \alpha_A \geq \alpha_B > \epsilon_b$) dihasilkan (lihat gambar 5.7). Di antara sepasang orbital baru tadi, orbital ikatan ϕ_b dibuat terutama dari orbital yang lebih rendah χ_B dengan kontribusi kecil orbital yang lebih tinggi χ_A dengan fasa yang sama. Sebaliknya orbital antiikatan ϕ_a dibuat terutama dari orbital yang lebih tinggi χ_A dengan kontribusi kecil orbital yang lebih rendah χ_B dengan fasa yang berlawanan. Besarnya variasi dari bentuk komponen utamanya, disebut besarnya pencampuran diatur oleh prinsip perbedaan energi dan prinsip tumpang tindih. Khususnya untuk $\alpha_A = \alpha_B$ (satu kasus tanpa ada perbedaan energi), pencampuran dua komponen akan berbobot sama.

Dengan merangkumkan aturan-aturan yang disebutkan di atas untuk perubahan energi orbital, aturan pencampuran orbital, prinsip perbedaan energi, dan prinsip tumpang tindih, kita mencatat aturan-aturan dan prinsip ini sebagai prinsip interaksi orbital.

[Prinsip interaksi orbital]

- (1) Tanpa interaksi orbital ($\beta = 0$), energi dan bentuk orbital tidak berubah.
- (2) Dengan interaksi orbital tidak nol ($\beta \neq 0$) (lihat gambar 5.7), energi dan bentuk orbital berubah. Orbital ikatan dibentuk, yang distabilkan daripada orbital awal yang lebih rendah energinya (secara relatif lebih negatif) χ_B dari pasangan orbital χ_A dan χ_B ($\alpha_A \geq \alpha_B$). Di pihak lain, orbital anti ikatan terbentuk, yang didestabilkan dibandingkan orbital awal (yang relatif lebih positif). Besarnya

pencampuran sedemikian hingga orbital yang lebih rendah adalah komponen utama orbital ikatan, sementara di orbital anti ikatan komponen utamanya adalah yang lebih tinggi energinya. Bila perbedaan energi kedua orbital nol ($\alpha_A = \alpha_B$), kedua komponen berbobot sama.

- (3) Besarnya perubahan energi orbital dan pencampuran orbital diatur oleh perbedaan energi dan tumpang tindih.. Perubahan energi dan pencampuran orbitak akan membesar untuk perbedaan energi yang kecil dan tumpang tindih yang besar, dan sebaliknya menjadi lebih kecil untuk perbedaan energi yang besar dan tumpang tindih yang kecil.

Contoh 5.1 (Dua menjadi satu interaksi orbital)

Dua orbital χ_A dan χ_B dari satu spesies memiliki energi α_A dan α_B ($\alpha_A > \alpha_B$) yang ortogonal satu sama lain dan berinteraksi satu dengan orbital lain χ_C dari spesi lain (yang dinyatakan sebagai partner) yang memiliki energi α_C . Energi resonansinya masing-masing β_{AC} dan β_{BC} ($\beta_{AC} \neq 0$, $\beta_{BC} \neq 0$). Jawablah pertanyaan-pertanyaan berikut.

- (1) Turunkan ketidaksamaan berikut untuk tiga orbital yang dihasilkan dari interaksi, yang dinyatakan sebagai $\epsilon_a, \epsilon_m, \epsilon_b$.

$$\epsilon_a > \alpha_a > \epsilon_m > \alpha_b > \epsilon_b$$

- (2) Orbital-orbital yang berkaitan dengan energi orbital $\epsilon_a, \epsilon_m, \epsilon_b$ yang dinyatakan dengan ϕ_a, ϕ_m, ϕ_b . Jelaskan fasa relatif komponen orbital-orbital atom χ_A, χ_B, χ_C dalam orbital baru secara kualitatif berdasarkan prinsip interaksi orbital.

(Jawaban)

- (1) Karena χ_A dan χ_B satu sama lain ortogonal, $S_{AB} = 0$ dan dengan demikian integral resonansinya sama dengan nol ($\beta_{AB} = 0$). Dengan memperhatikan kondisi ini, kita dapatkan persamaan sekuler untuk metoda Huckel sederhana.

$$\begin{vmatrix} \alpha_A - \varepsilon & 0 & \beta_{AC} \\ 0 & \alpha_B - \varepsilon & \beta_{BC} \\ \beta_{AC} & \beta_{BC} & \alpha_C - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

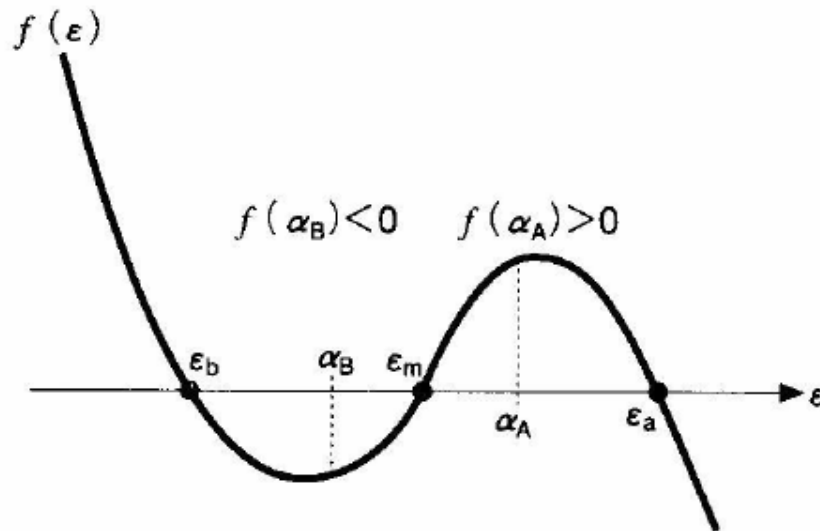
Dengan menguraikan persamaan ini dan menyatakannya sebagai $f(\varepsilon)$,

$$f(\varepsilon) = (\alpha_A - \varepsilon)(\alpha_B - \varepsilon)(\alpha_C - \varepsilon) - \beta_{AC}^2(\alpha_B - \varepsilon) - \beta_{BC}^2(\alpha_A - \varepsilon)$$

Persamaan ini adalah fungsi pangkat tiga ε yang mengandung $-\varepsilon^3$. Untuk mengetahui daerah yang menghasilkan penyelesaian, kita mencari tanda $f(\alpha_A)$ dan $f(\alpha_B)$.

$$f(\alpha_A) = -\beta_{AC}^2(\alpha_B - \alpha_A) > 0, \quad f(\alpha_B) = -\beta_{BC}^2(\alpha_A - \alpha_B) < 0$$

Jadi persamaan $f(\varepsilon) = 0$ memiliki tiga penyelesaian real $\varepsilon_a, \varepsilon_m, \varepsilon_b$ seperti yang dapat dilihat dari gambar berikut. Karena $\alpha_A > \alpha_B$, ε_a ada di daerah $\varepsilon > \alpha_A$, ε_m di daerah $\alpha_A > \varepsilon > \alpha_B$, dan ε_b ada di daerah $\alpha_B > \varepsilon$. Jadi $\varepsilon_a > \alpha_A > \varepsilon_m > \alpha_B > \varepsilon_b$.

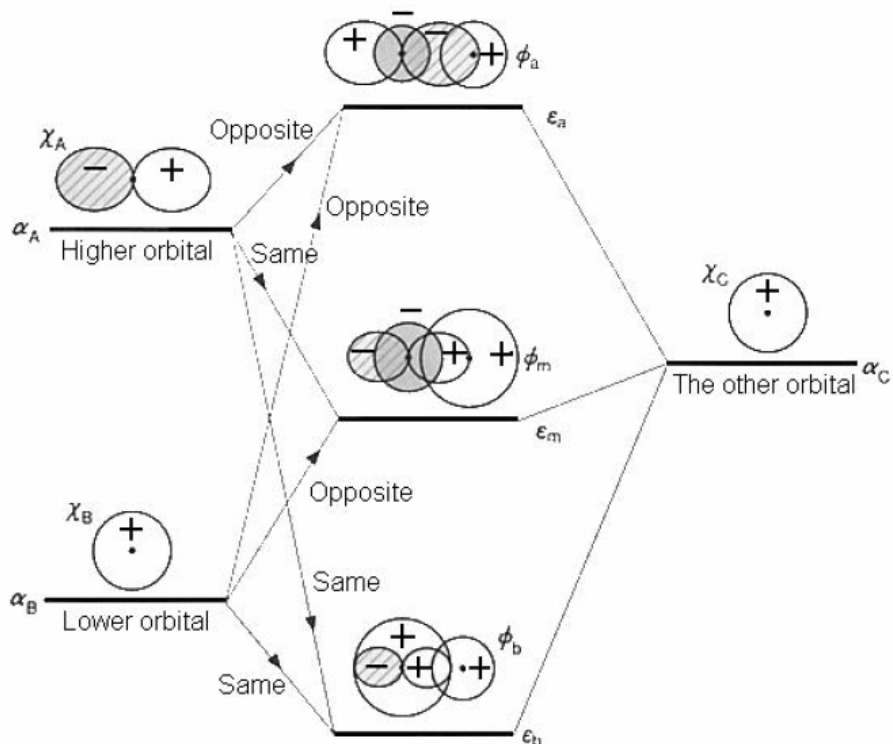


(2) Menurut prinsip interaksi orbital (Gambar 5.7), kontribusi dari orbital yang lebih rendah dari orbital yang baru dalam fasa yang sama terhadap orbital lain sepanjang arah panah ke atas, dan kontribusi dari orbital yang lebih tinggi dari orbital baru berfasa berlawanan terhadap orbital lain sepanjang arah panah ke bawah. Sifat khas ini dapat digunakan pada fasa relatif komponen-komponen lain dalam orbital-orbital baru (dari yang paling tinggi ϕ_a , ϕ_m , ϕ_b) yang dihasilkan dari interaksi orbital yang lebih tinggi χ_A dan yang lebih rendah χ_B dengan orbital partner χ_C .

ϕ_a : terhadap χ_C dari partner, baik χ_A dan χ_B berinteraksi ke arah panah atas dengan fasa berlawanan menghasilkan orbital yang sangat anti ikatan.

ϕ_m : terhadap χ_C dari partner, χ_A yang lebih tinggi berinteraksi ke arah bawah dalam fasa yang sama dan χ_B yang lebih rendah berinteraksi ke arah atas dengan fasa berlawanan, menghasilkan ikatan yang ikatan atau anti ikatan lemah bergantung pada besarnya interaksinya dengan χ_C .

ϕ_b : terhadap χ_C dari partner, baik χ_A dan χ_B berinteraksi ke arah panah bawah dengan fasa yang sama menghasilkan orbital yang sangat ikatan.



5.4 Molekul jenis AH dan AH₂

Prinsip interaksi orbital yang dibahas di bagian sebelumnya dapat digunakan untuk mendeduksi bentuk dan tingkat energi orbital molekul secara kualitatif. Marilah pertama kita rangkumkan prosedur menggunakan prinsip interaksi orbital. Kemudian kita menggunakannya pada molekul hidrida sederhana dan membahas mekanisme produksi polarisasi listrik dalam ikatan kimia dan mekanisme penentuan sudut ikatan.

5.4.1 Prosedur menggunakan prinsip interaksi orbital

Marilah kita rangkumkan prosedur menggunakan prinsip interaksi orbital untuk berbagai masalah. Untuk pembaca yang menginginkan mempelajarinya dari contoh-contoh nyata, bagian selanjutnya untuk molekul jenis AH dapat dipelajari tanpa membaca bagian ini, dan bila diperlukan dapat kembali merujuk bagian ini kemudian.

[1] Perhatikan konfigurasi elektron untuk setiap sistem sebelum interaksi. Tunjukkan tingkat energi yang harus diperhatikan di kedua sisi secara terpisah. Tingkat energi yang terlalu tinggi dibandingkan tingkat elektron valensi tidak perlu diperhatikan, karena interaksi dengan elektron valensi dapat diabaikan sesuai dengan prinsip perbedaan energi. Penanganan elektron dalam lebih sederhana, elektron kulit dalam dapat diabaikan kecuali saat menghitung jumlah total elektron.

[2] Dengan menggunakan aturan untuk perubahan energi orbital dalam prinsip interaksi orbital, deduksikan tingkat-tingkat energi baru, dan tunjukkan energi-energi baru tersebut di ruang antara kedua sisi tingkat energi awal. Perhatikan kekuatan interaksinya berdasarkan prinsip perbedaan energi dan prinsip tumpang tindih. Tingkat dengan interaksi minimal harus ditunjukkan dengan ketinggian yang sama dengan tingkat semula, karena tidak ada pergeseran tingkat yang diharapkan pada tingkat-tingkat tersebut. Orbital ikatan harus distabilkan ke tingkat yang lebih rendah, dan orbital anti ikatan harus didestabilkan ke energi yang lebih tinggi.

[3] Bila bentuk-bentuk orbital perlu diperhatikan deduksikan orbital baru dengan menggunakan aturan pencampuran orbital dalam prinsip interaksi orbital. Sebagai ilustrasi grafis, tunjukkan orbital s sebagai lingkaran dan orbital p sebagai pasangan elips dalam gambar. Kontribusi komponen dapat diungkapkan dengan ukuran lingkaran dan elipsnya. Fasa-fasanya dapat diindikasikan dengan tanda plus dan minus, atau tanda dapat ditunjukkan dengan dua cara penggambaran, misalnya arsiran penuh dan arsiran

setengah penuh, garis tebal dan tipis, atau warna hitam dan putih. Fasa untuk komponen pertama dapat secara sebarang dipilih, walaupun fasa relatif komponen lain harus dinyatakan agar sesuai dengan pilihan komponen pertamanya.

[4] Susun konfigurasi elektron baru dengan menempatkan elektron dari kedua sisi ke dalam orbital-orbital baru sesuai dengan prinsip Pauli. Dalam kasus tingkat energi yang terdegenerasi, aturan Hund harus juga diperhatikan. Elektron-elektron harus ditunjukkan sebagai \uparrow atau \downarrow dalam tingkat energi untuk mewakili spinnya. Pemilihan spin untuk elektron tak berpasangan pertama dapat sebarang. Bila spin dapat diabaikan, \circ atau \bullet dapat digunakan dalam diagram tingkat energi sebagai ganti tanda panah.

5.4.2 Molekul jenis AH

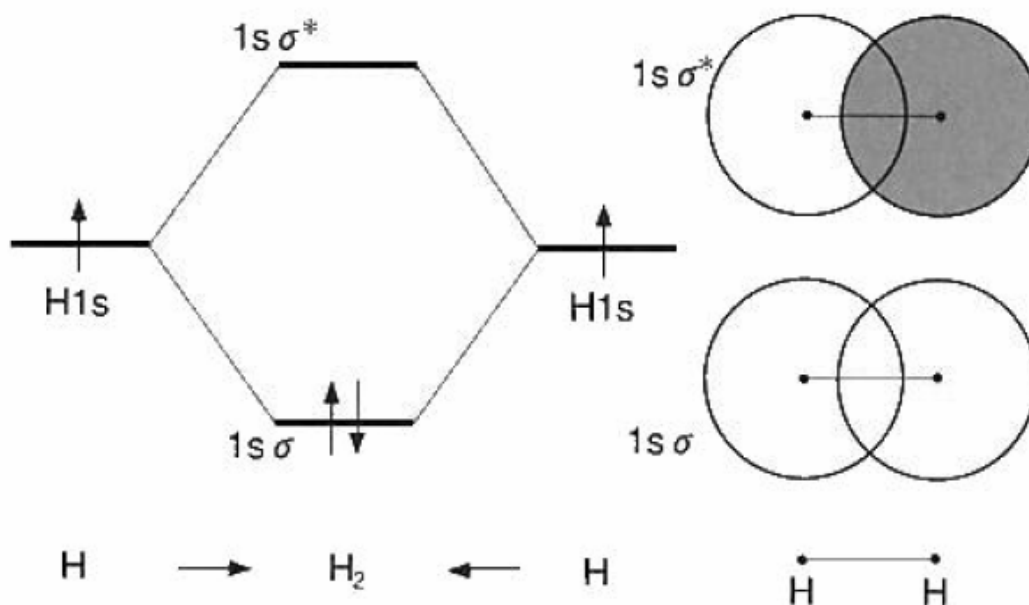
Ikatan kimia antara atom yang berbeda memiliki polarisasi listrik. Untuk membahas polarisasi listrik ikatan dalam kaitan dengan pembentukan ikatan, marilah kita perhatikan molekul H_2 .

Molekul H_2

Tunjukkan tingkat energi dua atom H di kiri dan kanan secara terpisah. Dalam kasus ini, konfigurasi elektron atom H terdiri hanya atas satu elektron di orbital 1s, dan dengan demikian hanya tingkat energi orbital 1s yang harus ditunjukkan di bagian kiri dan kanan Gambar 5.8. Orbital yang semakin tinggi tingkat energinya seperti orbital 2s tidak perlu ditunjukkan, karena interaksi orbital 1s dengan orbital lain yang tingkat energinya lebih tinggi dapat diabaikan sesuai dengan prinsip perbedaan energi.

Gunakan aturan perubahan energi orbital untuk mendeduksikan tingkat energi baru. Dalam kasus ini, interaksi antara dua orbital 1s atom H karena berasal dari tumpang tindih jenis σ menghasilkan orbital ikatan $1s\sigma$ dan satu orbital antiikatan $1s\sigma^*$. Orbital ikatan distabilkan ke tingkat energi yang lebih rendah relatif pada tingkat energi 1s atom H, dan orbital anti ikatan menjadi lebih tak stabil (energiya lebih tinggi).

Gunakan aturan pencampuran orbital untuk mendeduksikan bentuk orbital baru. Interaksi antar orbital 1s yang ekuivalen menghasilkan beberapa orbital yang dibuat dari pencampuran satu-satu kedua komponen. Orbital ikatan memiliki fasa yang sama, sementara orbital anti ikatan memiliki fasa yang berlawanan.



Gambar 5.8 Orbital molekul H_2

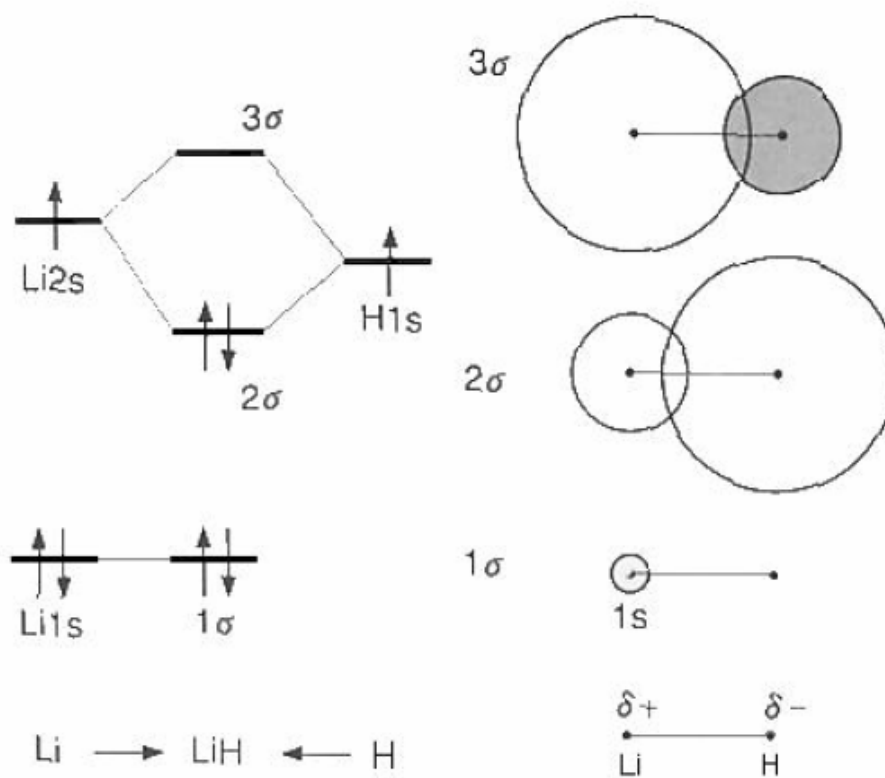
Di tahap akhir, dua elektron dari kiri dan kanan atom H harus ditempatkan di tingkat energi baru mulai dari tingkat energi yang terendah. Dalam kasus ini, Orbital ikatan $1s\sigma$ menerima pasangan elektron, dan dihasilkan penstabilan dua elektron ikatan. Karena orbital $1s\sigma$ terdiri atas kontribusi yang sama dari orbital $1s$ H di kiri dan kanan, tidak ada polarisasi listrik yang muncul di ikatan yang terbentuk antara atom-atom H.

Ikatan dalam molekul H_2 dibentuk dengan meningkatkan kerapatan elektron di antara kedua inti karena adanya pasangan elektron dalam orbital molekul, dan dengan demikian ikatannya dapat dianggap sebagai prototipe ikatan kovalen atau ikatan pasangan elektron.

Molekul LiH

Tunjukkan tingkat energi bagi kedua atom di kanan dan kiri secara terpisah. Hanya orbital $1s$ yang harus dipertimbangkan untuk atom H sebagaimana kasus di molekul H_2 . Untuk atom Li dengan konfigurasi elektron $(1s^2)(2p)^1$, hanya elektron $1s$ dan $2s$ yang harus dipertimbangkan. Orbital $1s$ Li adalah orbital kulit dalam, yang energi ionisasinya jauh lebih besar daripada energi ionisasi orbital valensinya. Sebaliknya, tingkat energi $2s$ Li lebih tinggi daripada orbital $1s$ H. Situasi ini dapat dimengerti dari fakta bahwa energi ionisasi atom Li jauh lebih kecil dari energi ionisasi H., sebab keelektronegatifan

Li lebih rendah dari keelektronegatifan H. Karena tingkat 2p Li tidak terlalu jauh lebih tinggi dari tingkat 2s, tingkat 2p Li lebih baik diperhatikan juga. Namun, kita akan abaikan kontribusi orbital 2p Li, sebab kesimpulan yang sama akan didapatkan bagi ikatan dalam molekul LiH. Tingkat energi dalam atom yang lebih tinggi misalnya Li 3s, H 2s tidak perlu diperhatikan, karena tingkat-tingkat itu jauh lebih tinggi dari tingkat energi elektron valensi.



Gambar 5.9 Orbital molekul LiH

Berdasarkan prinsip perbedaan energi, tingkat 1s Li, yang jauh lebih rendah dari tingkat 1s H, menjadi tingkat yang paling stabil dengan bentuk orbital tidak berubah dari bentuk orbital 1s Li. Orbital baru ini adalah orbital yang paling stabil dan dengan demikian disebut dengan orbital 1σ. Selanjutnya, interaksi satu satu antara orbital 2s Li dan 1s H menghasilkan 2 orbital σ, yang lebih stabil daripada orbital 1s H yang lebih rendah, dan orbital 3s, yang lebih tak stabil daripada orbital 2s Li. Orbital 2σ adalah orbital ikatan, yang terutama adalah orbital 1s H yang lebih rendah bersama dengan kontribusi kecil orbital 2s Li dengan fasa yang sama. Elektron valensi, satu dari Li dan satu lagi dari H, menjadi pasangan elektron dalam orbital 2σ LiH. Komponen dominan pasangan elektron ini adalah 1s H, dan

dengan demikian distribusi elektron terkonsentrasi pada atom H menghasilkan polarisasi yang kuat. Jadi molekul LiH sangat ionik dengan muatan negatif di atom H (lihat Tabel 5.1). Hal ini konsisten dengan keelektronegatifan H yang lebih besar dibandingkan dengan keelektronegatifan atom Li. Orbital 3σ orbital adalah orbital anti ikatan, yang terutama adalah orbital $2s$ Li.

Tabel 5.1 Polarisasi listrik molekul diatomik.

$A^{\delta+}B^{\delta-}$	Electric dipole moment $ \mu (10^{-30} \text{ C m})$	Dissociation energy $D_0(\text{eV})$	Equilibrium internuclear distance $R(\text{pm})$
H ₂	0.0	4.4781	74.144
HF	6.1	5.84	91.71
HCl	3.6	4.43	127.46
HBr	2.7	3.75	141.4
HI	1.4	3.06	160.9
LiH	19.4	2.5	159.6
LiF	21.0	6.6	156.4
NaF	27.2	5.3	192.6
NaCl	30.0	3.58	236.1

Molekul HF

Konfigurasi elektron atom H dan F berturut-turut $(1s)^1$ dan $F(1s)^2(2s)^2(2p)^5$, dan hanya orbital yang turut dalam konfigurasi ini saja yang perlu diperhatikan (Gambar 5.10).

Tingkat $1s$ F adalah kulit dalam dan energinya sangat rendah. Karena F lebih elektronegatif dan lebih besar energi ionisasinya dari H, tingkat $2p$ F lebih rendah dari tingkat $1s$ H. Selanjutnya tingkat $2s$ F lebih rendah dari tingkat $2p$ F. Kulit dalam $1s$ atom F dapat dianggap tidak berinteraksi dengan tingkat $1s$ H karena prinsip perbedaan energi, dan dengan demikian tingkat ini menjadi orbital molekul 1σ yang paling stabil dalam molekul HF, yang memiliki bentuk sangat dekat dengan bentuk orbital atom $1s$ F. Interaksi antara orbital valensi adalah interaksi satu ke empat antara $1s$ H dan F $2s$, F $2p_x$, F $2p_y$, F $2p_z$. Dengan memperhatikan simetri tumpang tindihnya, interaksi ini dapat didekomposisikan menjadi interaksi-interaksi yang lebih sederhana.

Orbital $1s$ H simetrik terhadap bidang apa saja termasuk bidang yang sumbu ikatan (sumbu yang menghubungkan atom H dan F dianggap sumbu z), dan dengan demikian orbital $1s$ H tidak dapat berinteraksi dengan orbital $2p_x$ dan $2p_y$ F yang memiliki arah tegak lurus terhadap sumbu z dan sejajar dengan sumbu x dan y . Akibatnya tingkat $2p_x$ dan $2p_y$ F menjadi tingkat 1π yang terdegenerasi dalam orbital molekul HF tanpa modifikasi dari orbital atomnya. Orbital-orbital ini akan mempertahankan

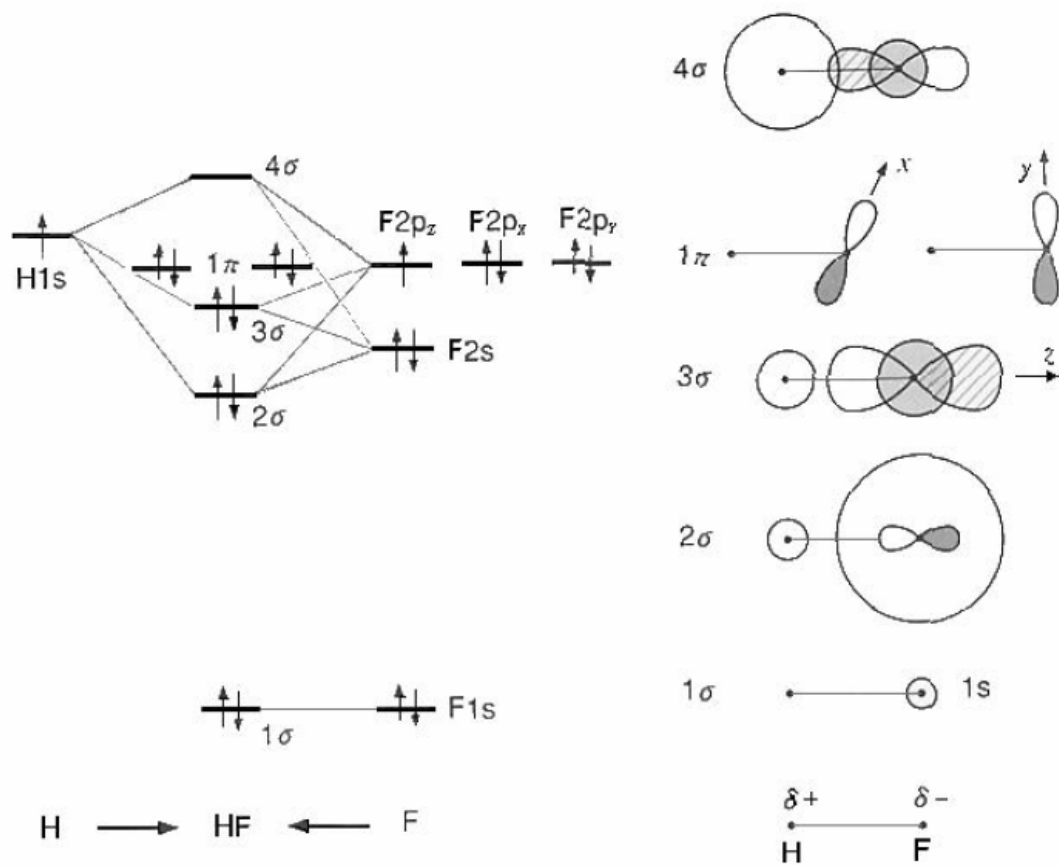
bentuk orbital atom $2p$ F yang tegak lurus pada sumbu ikatan dengan demikian, orbital atom F lainnya yakni $2s$ dan $2p$ akan berinteraksi dua satu dengan orbital $1s$ H menghasilkan orbital 2σ , yang merupakan orbital ikatan yang memiliki komponen orbital F $2s$ dominan yang sama fasanya dengan orbital $1s$ H dan lebih stabil dari tingkat $2s$ F. Pada orbital ikatan ini orbital $2p_z$ memberikan kontribusi kecil dalam fasa dengan komponen $1s$ H yang memperkuat karakter ikatannya.

Karena kontribusi $1s$ H pada $2s$ kecil, orbital $2s$ memiliki polarisasi kuat dengan sisi negatif pada atom F. Tingkat $3s$ nampak berada antara tingkat $2s$ F yang lebih rendah dan tingkat $2p_z$ F yang lebih tinggi. Orbital 3σ mengandung kontribusi yang berlawanan fasa dari orbital $2s$ F dari arah bawah ke atas dan kontribusi berfasa sama dari orbital $2p_z$ F dari arah atas ke bawah terhadap $1s$ H, dan kontribusi utama adalah $2p_z$ F yang energinya lebih dekat yang menghasilkan orbital ikatan yang cukup lemah dan memiliki polarisasi listrik pada atom F. Tingkat 4σ lebih tinggi dari $2p_z$ F dan dalam kasus ini lebih tinggi dari $1s$ H. Orbital $4s$ terdiri dari kontribusi berlawanan fasa baik dari orbital $2p_z$ F yang lebih tinggi dan $2s$ F yang lebih rendah dibandingkan orbital $1s$ H, yang menghasilkan orbital anti ikatan yang memiliki orbital $1s$ H sebagai komponen utama.

Sepuluh elektron, satu dari H dan sembilan dari F, diakomodasi dalam tingkat energi sehingga bagian bawahnya berpasangan menghasilkan konfigurasi elektron $(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$, sebagaimana dapat dilihat dari Gambar 5.10. Orbital $1s$ adalah orbital kulit dalam, dan dengan demikian tidak berkontribusi pada gaya ikatan.

Orbital 1π yang terdegenerasi hampir murni terdiri dari orbital $2p$ F dengan pasangan elektron adalah orbital non ikatan dan elektron-elektron ini dapat dianggap sebagai pasangan elektron yang tak digunakan bersama tanpa karakter ikatan. Orbital 2σ dan 3σ menunjukkan karakter ikatan dan kedua orbital memiliki polarisasi listrik pada atom F. Jadi, molekul HF memiliki polarisasi listrik dengan sisi negatif di atom F (Gambar 5.1).

Walaupun baik molekul HF dan LiH memiliki dua elektron di orbital ikatan menghasilkan peningkatan kerapatan elektron di daerah ikatan antara kedua inti menghasilkan kontribusi pasangan elektron ikatan, ikatannya sangat terpolarisasi sebagaimana ikatan ionik dalam molekul NaCl. Dalam kasus marginal seperti ini, pasangan elektron ikatan dan ikatan ionik tidak dapat dengan jelas dibedakan satu sama lain.



Gambar 5.10: Orbital molekul HF

5.4.3 Molekul jenis AH₂

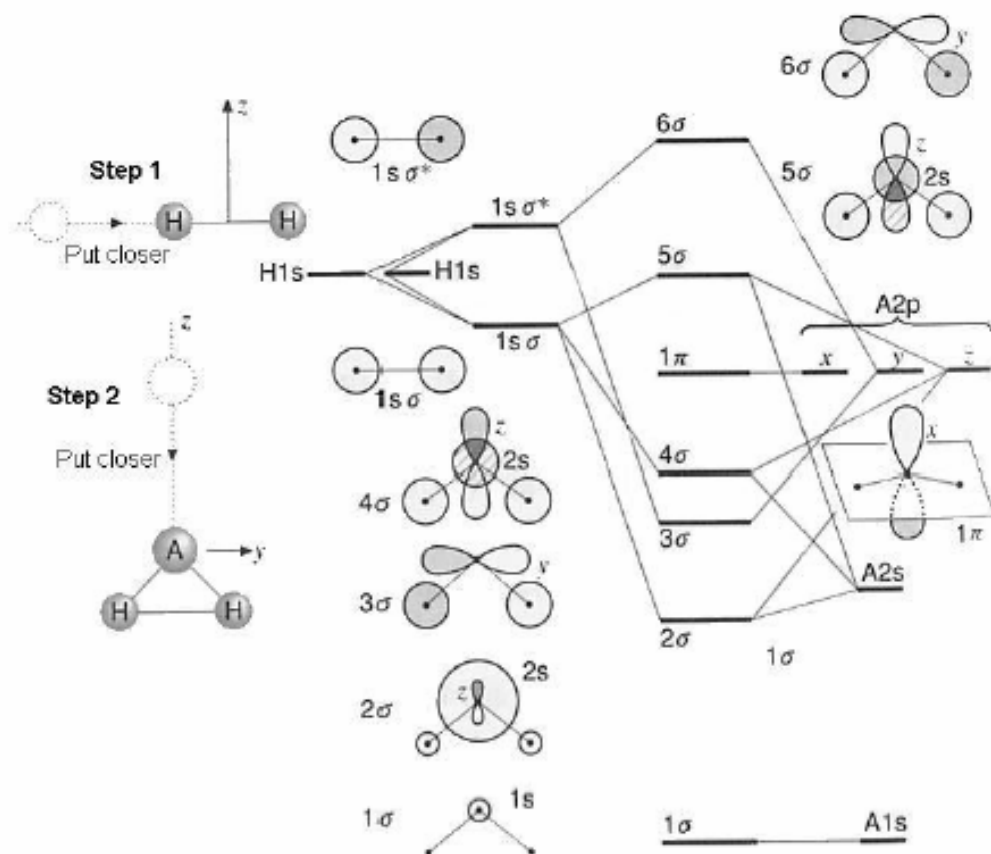
Dalam molekul jenis AH₂ seperti H₂O, selain panjang ikatan sudut ikatan adalah parameter penting dalam struktur molekul. Di sini kita akan membahas komposisi orbital molekul untuk molekul jenis AH₂ dari BeH₂ sampai H₂O dan mengelucidasi mekanisme untuk sudut ikatan. Kini, mari kita bangun orbital molekul molekul jenis AH₂ dengan prosedur berikut.

[1] Tahap 1 di Gambar 5.11

Pertama, dekatkan atom H ke atom H lain sampai jarak sekitar 1,4 Å sekitar dua kali lebih besar dari panjang ikatan normal molekul H₂. Proses ini menghasilkan secara formal tingkat ikatan 1σ dan tingkat anti ikatan 1σ*, walaupun pergeseran tingkat karena penstabilan dan pendestabilan kecil, sebab tumpang tindihnya sangat kecil karena jaraknya jauh. Bentuk orbital yang dihasilkan adalah kombinasi yang sefasa dan berlawanan fasa dengan komponen 1s H-nya, dan orbital untuk molekul pseudo-hidrogen ini disebut dengan orbital ikatan ϕ_b dan orbital anti ikatan ϕ_a .

[2] Tahap 2 di Gambar 5.11

Selanjutnya, masukkan atom A (atom Be - O) sepanjang garis yang membagi ikatan molekul the pseudo-hidrogen (yang disebut sumbu z) dari tak hingga ke pusat ikatan sampai jarak yang tepat membentuk sudut ikatan tegak lurus Melalui prosedur ini, kita dengan mudah menmbangun orbital molekul untuk molekul AH_2 yang sudut ikatannya tegak lurus berdasarkan interaksi antara orbital pseudo-hidrogen dan orbital 1s, 2s, 2p atom A.



Gambar 5.11 Orbital molekul jenis AH_2 (sudut siku-siku).

[3] Tahap 3 di Gambar 5.12

Akhirnya, variasikan sudut ikatan dari sudut siku-siku ke bentuk linear dengan mempertahankan panjang ikatan tetap, dan pelajari perubahan energinya.

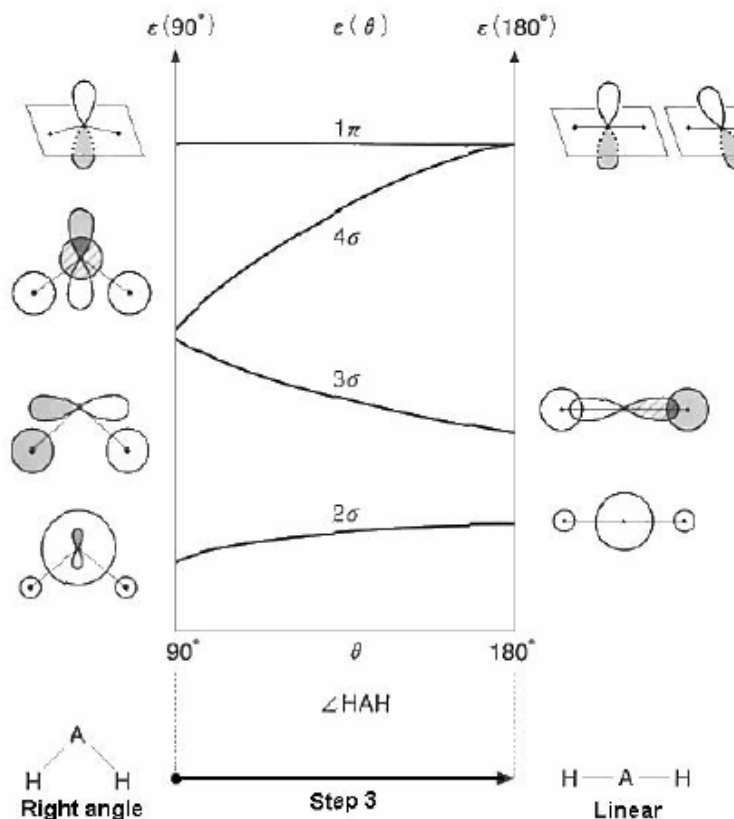
Komposisi molekul AH_2 siku-siku

Komposisi orbital molekul siku-siku dimulai dengan kumpulan orbital $1s$, $2s$, dan $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ untuk tingkat energi atom A (atom Be-O). Dari berbagai kemungkinan interaksi orbital ini dengan orbital molekul pseudo-hidrogen molekul, beberapa interaksi dapat dianggap dapat diabaikan. Pertama, orbital $1s$ atom A dapat dianggap orbital molekul $1s$ dengan energi dan bentuk orbital hampir tidak berubah, berdasarkan pada prinsip perbedaan energi, sebab tingkat energi orbital kulit dalam $1s$ atom A sangat rendah.

Selanjutnya, suatu arah yang membelah H–H dengan sudut siku-siku dianggap sebagai sumbu z seperti di Gambar 5.11, arah yang sejajar dengan H–H yang melalui atom A yang dianggap sebagai sumbu y , dan arah normal pada bidang y –yang dianggap sumbu x . Orbital $2p_x$ adalah orbital antisimetrik dengan tandanya yang berubah bergantung pada posisinya di atas atau di bawah bidang y – z , sementara baik orbital $1s\sigma$ dan $1s\sigma^*$ simetrik terhadap bidang ini. Dengan memperhatikan perbedaan simetri orbital, orbital A $2p_x$ tidak berinteraksi dengan orbital $1s\sigma$ dan $1s\sigma^*$, dan dengan demikian orbital orbital $2p_x$ A menjadi orbital molekul 1π molekul AH_2 dengan energi yang sama dengan tingkat energi atom.

Interaksi yang lain dapat diklasifikasikan menjadi dua jenis, (1) interaksi di antara orbital simetrik terhadap bidang x – z , dan (2) interaksi di antara orbital antisimetrik terhadap bidang x – z . Untuk orbital yang simetrik terhadap bidang x – z , $1s\sigma$, orbital 2σ A, dan $2p_z$ A berinteraksi secara dua ke satu. Tingkat paling stabil yang muncul dari interaksi ini berlokasi di bawah tingkat orbital $2s$ A. Orbital molekul 2σ tersebut mencakup orbital $2s$ A sebagai komponen utama selain komponen $2p_z$ A, yang bercampur dengan bagian pusat $1s\sigma$ antara dua atom H dengan fasa yang sama. Orbital molekul adalah orbital ikatan yang mengikat ketiga atom.

Tingkat energi orbital dengan kestabilan antara muncul dari interaksi orbital dua ke satu nampak antara $2s$ A dan tingkat $2p_z$ A. Tingkat antara ini berhubungan dengan orbital $4s$. Orbital ini terdiri atas komponen yang sefasa dari arah atas ke bawah untuk $2p_z$ A yang di atas dan juga komponen berlawanan fasa dari bawah ke arah atas untuk $2s$ A yang rendah, dan orbital ini menjadi anti ikatan antara A dan H dan ikatannya lemah antara H dan H. Sebagaimana disebut di bawah ini, elektron di orbital ini memiliki efek yang menyebabkan sudut HAH lebih kecil.



Gambar 5.12 Orbital molekul molekul jenis AH_2 sebagai fungsi sudut ikatan.

Tingkat yang paling tak stabil berasal dari interaksi orbital dua ke satu yang menjadi lebih tinggi daripada tingkat $1s\sigma$ dan $2p_z$ A. Orbital yang bersangkutan terdiri atas $2p_z$ yang lebih tinggi dan $2s$ A yang lebih rendah, yang bercampur berlawanan fasa dengan bagian tengah H dan H, dan dengan demikian orbital ini menjadi orbital molekul 5σ , yang anti ikatan antara A dan H dan hampir non ikatan antara H dan H.

Orbital yang antisimetrik terhadap bidang $x-z$, $1s\sigma^*$ dan $2p_y$ A, berinteraksi satu sama lain dengan interaksi orbital satu ke satu. Tingkat energi orbital ikatan yang berasal dari interaksi ini nampak lebih rendah daripada baik tingkat $1s\sigma^*$ maupun $2p_y$ A, dan tumpang tindih sefasa dua orbital antara atom A dan H menghasilkan orbital molekul ikatan jenis 3σ . Alasan mengapa 3σ lebih rendah daripada 4σ . Akan dijelaskan berikut.

Interaksi yang paling stabil adalah interaksi antara orbital $2p$ A dan $1s$ H. Dalam kasus jenis sudut siku-siku, arah komponen orbital p terhadap ikatan AH pada sudut 45° untuk baik orbital $3s$ dan $4s$. Oleh karena itu, untuk kasus ini tumpang tindih antara orbital $2p$ A dan $1s$ H hampir sama. Namun,

untuk orbital 4σ kontribusi $2s$ A, yang bertumpang tindih dengan $1s$ H dengan fasa yang berlawanan tidak seperti dalam kasus $2p$ A, menghasilkan karakter ikatan yang lebih lemah di daerah AH dibandingkan dengan dalam 3σ . Hasil ini memberikan tingkat energi 4σ lebih tinggi daripada 3σ .

Tingkat energi yang paling tidak stabil adalah orbital 6σ , yang merupakan orbital sangat anti ikatan yang tersusun atas tumpang tindih berlawanan fasa $1s\sigma^*$ dan $2p_y$ A. Tingkat ini jauh lebih tinggi daripada tingkat $1s\sigma^*$ dan $2p_y$ A.

Perubahan dari sudut siku-siku ke bentuk linear

Marilah kita mempelajari tingkat energi dari sudut siku-siku $\theta = 90^\circ$ ke bentuk linear $\theta = 180^\circ$. Karena untuk tingkat terendah, 1σ , yang hampir semuanya tersusun $1s$ A, hampir tidak bergantung pada θ akan menghasilkan garis horizontal. Selanjutnya, 2σ yang agak meningkat dengan meningkatnya θ , sebab tumpang tindih sefasa antara dua atom H akan berkurang dan juga sebab kontribusi sefasa $2p_z$ A menuju nol pada 180° karena simetri. Karena tumpang tindih antara $1s$ H dan $2p_z$ A meningkat dengan semakin linear molekulnya, 3σ menjadi kurva yang sangat menurun dengan membesarnya sudut. Sebaliknya, 4σ meningkat dengan menuju bentuk linear, sebab tumpang tindih sefasa antar dua atom H demikian juga kontribusi sefasa $2p_z$ A menurun, dan akhirnya menjadi lingkungan orbital π yang terdegenerasi dalam bentuk linear. Karena orbital 1π yang berbentuk siku-siku tidak berinteraksi dengan orbital lain karena simetrinya tidak cocok bahkan bila θ meningkat hingga 180° , tingkat energinya tetap horizontal. Walaupun karakter anti ikatan 5σ perubahannya kecil, 6σ menjadi lebih anti ikatan dan energinya meningkat dengan berubah bentuknya menuju linear.

Representasi grafis energi sebagai fungsi sudut ikatan seperti Gambar 5.12 disebut diagram Walsh. Sebagaimana didiskusikan di bawah ini, kita mungkin mengantisipasi sudut ikatan secara kualitatif berdasarkan diagram Walsh.

5.4.4 Diagram Walsh dan sudut ikatan

Bila elektron dimasukkan ke tingkat dalam tingkat yang menurun dengan sudut di Gambar 5.12, elektron ini berfungsi membuka sudut ikatan, karena sistem cenderung menurunkan energinya. Sebaliknya, elektron di tingkat yang meningkat dengan sudut berfungsi memperkecil sudut ikatan. Tingkat yang horizontal tidak memiliki efek pada sudut ikatan, karena tidak ada perubahan energi dengan sudut yang diharapkan walau bagaimanapun pengisian elektronnya. Berdasarkan prinsip ini, kita dapat

mendiskusikan hubungan antara sudut ikatan dan jumlah elektron valensi molekul AH_2 , sebagaimana terlihat di Tabel 5.2.

Table 5.2 Struktur molekul jenis AH_2 dan konfigurasi elektron. Sudut ikatan dan panjang ikatan untuk BeH_2 adalah nilai teoretis yang didapatkan dengan perhitungan akurat, karena tidak ada nilai eksperimen. Data lain adalah nilai eksperimen.

AH_2	Number of valence electrons	Bond angle θ°	Bond length $R_{AH}(\text{pm})$	Electron configuration					Spin state
				1σ	2σ	3σ	4σ	1π	
BeH_2	4	180	133	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$			Singlet
BH_2	5	131	118	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow		Doublet
CH_2	6	136	108	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	Triplet
CH_2	6	102.4	111	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		Singlet
NH_2	7	103.4	102	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	Doublet
H_2O	8	104.5	96	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Singlet

Dalam BeH_2 ada empat elektron valensi, dua dari atom Be dan satu dari masing-masing atom H, dan dengan demikian dua tingkat sampai 3σ diisi ganda. Karena tingkat 3σ menurun dengan drastis dengan meningkatnya sudut sebagaimana terlihat di Gambar 5.12, bentuk linear dengan sudut ikatan 180° adalah yang paling stabil bagi BeH_2 .

Ada lima elektron valensi dalam BH_2 , dan satu elektron dimasukkan ke tingkat 4σ bila dibandingkan dengan BeH_2 . Pengamatan teliti pada kebergantungan tumpang tindih pada sudut antara orbital p dan s menghasilkan kesimpulan bahwa perubahan energi antara 90° dan 180° untuk 4σ dua kali lebih besar daripada 3σ . Dengan demikian diharapkan bahwa satu elektron dalam 4σ hampir meniadakan efek dua elektron di 3σ . Hal ini mengindikasikan bahwa sudut ikatan BH_2 mungkin terletak di tengah antara 90° dan 180° , yang cocok dengan nilai yang diamati 131° .

Metilen CH_2 memiliki satu elektron lebih banyak lagi. Berdasarkan bentuk sudut siku-siku, tingkat-tingkat dari 1σ sampai 4σ akan diisi ganda menghasilkan keadaan singlet metilen, yang diharapkan memiliki sudut ikatan jauh lebih rendah dari sudut ikatan 131° dalam BH_2 . Nilai sudut ikatan $102,4^\circ$ untuk keadaan singlet benar jauh lebih kecil dari ikatan di BH_2 . Di pihak lain, dalam struktur linear, 4σ dan 1π memiliki energi yang sama sehingga terdegenerasi. Jadi, aturan Hund menyarankan keadaan triplet sehingga satu elektron ditambahkan sebagai elektron tak berpasangan ke 1π yang memiliki spin sejajar dengan elektron tak berpasangan di 4σ . Dalam metilen triplet, tingkat dari 1σ ke 3σ terisi ganda, sementara 4σ dan 1π terisi tunggal. Elektron dalam tingkat 1π dengan dengan energi konstan tidak

bergantung pada sudut ikatan dengan demikian sudut ikatan metilen triplet diharapkan hampir sama dengan sudut BH_2 (131°), yang cocok dengan nilai yang diamati yaitu 136° untuk metilen triplet.

Penambahan satu elektron lebih lanjut menghasilkan radikal amino NH_2 dengan tujuh elektron valensi. Dalam kasus ini, satu elektron tambahan pada metilen menghasilkan konfigurasi elektron yang sama, di sini tingkat dari 1σ sampai 4σ terisi ganda, sementara satu elektron mengisi tingkat 1π . Karena elektron 1π tidak bergantung pada perubahan sudut ikatan, sudut ikatan NH_2 diharapkan hampir sama dengan sudut ikatan metilen singlet ($102,4^\circ$) dengan konfigurasi elektron yang terisi penuh sampai tingkat 4σ , yang cukup cocok dengan nilai yang diamati $103,4^\circ$ untuk NH_2 .

Akhirnya di deret ini H_2O , semua tingkat sampai 1π terisi ganda. Karena elektron 1π tidak berkaitan dengan sudut ikatan, sudut ikatan H_2O diharapkan sama dengan sudut ikatan di metilen singlet ($102,4^\circ$) dan NH_2 ($103,4^\circ$). Nilai harapan ini cocok dengan nilai pengamatan $104,5^\circ$ untuk H_2O .

5.5 Molekul jenis A_2

Terdapat banyak jenis ikatan dengan beragam kekuatan. Menarik untuk dipelajari bagaimana variasi ikatan kimia dibentuk. Di bagian ini, marilah kita secara kualitatif membangun orbital molekul dan tingkat energi molekul jenis A_2 dan mempelajari konfigurasi elektron serta orde ikatannya.

Molekul diatomik A_2 terdiri dari dua jenis atom A disebut molekul diatomik homonuklir. Karena tumpang tindih yang lebih besar dan perbedaan energi yang lebih kecil menghasilkan interaksi orbital yang lebih kuat, pembentukan orbital molekul A_2 dapat dimulai dengan interaksi sederhana antara pasangan orbital sejenis untuk menghasilkan Gambar 5.13. Kombinasi sefasa menghasilkan orbital ikatan σ_s , σ_p , π_p , dan kombinasi berlawanan fasa menghasilkan orbital anti ikatan σ_s^* , σ_p^* , π_p^* , π_p dan π_p^* yang tersusun dari tumpang tindih jenis π dengan arah vertikal pada sumbu ikatan z. Jadi, dua jenis orbital p dengan arah x dan y menghasilkan orbital yang terdegenerasi dua π_p dan π_p^* .

Dalam atom berelektron banyak, urutan tingkat energi orbital $ns < np$, dan tumpang tindih antar orbital adalah $\pi_p < \sigma_p$. Akibatnya bila perbedaan energi antara tingkat ns dan np (perbedaan energi ns- np) sangat besar, tingkat energi untuk molekul jenis A_2 dapat diungkapkan dengan Gambar 5.13 atau Fig.5.14(a), σ_p menjadi lebih stabil dan lebih rendah daripada π_p . Di pihak lain, σ_p^* menjadi lebih tinggi