

BAB III

BESAR SPLITING MEDAN KRISTAL OKTAHEDRAL

Seperti yang telah diketahui kedatangan ligan menyebabkan energi elektron kulit d atom pusat menjadi terganggu. Bentuk potensial gangguan sesuai dengan persamaan (2.15). Dari teori gangguan didapat, energi terganggu tingkat pertama ditulis sebagai (Dani, 1981):

$$\int \psi^* V \psi d\tau = \langle \psi | V | \psi \rangle \quad (3.1)$$

dimana ψ adalah fungsi gelombang orbital d dari atom pusat

V adalah medan potensial oktahedral

Seluruh orbital d atom pusat mempunyai fungsi gelombang radial yang harganya sama, sehingga persamaan (3.1) dapat ditulis :

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} R_{nl}(r) \theta_{ml}(\theta) \phi_m(\varphi) V R_{nl} \theta_{ml}(\theta) \phi_m(\varphi) r^2 \\ & \quad \sin \theta dr d\theta d\varphi \\ &= \int_0^\infty R_{nl}(r) V(r) R_{nl}(r) r^2 dr \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \theta_{lm}(\theta) \phi_m(\varphi) V(\theta, \varphi) \\ & \quad \theta_{l'm'}(\theta) \phi_{m'}(\varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \\ &= \langle R_{nl} | V(r) | R_{nl} \rangle \langle l m | V(\theta, \varphi) | l' m' \rangle. \end{aligned} \quad (3.2)$$

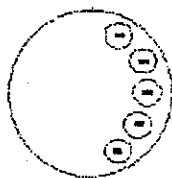
3. Atom adalah bagian terkecil dari suatu unsur yang dapat turut serta dalam suatu reaksi kimia.
4. Molekul suatu senyawa terdiri dari gabungan 2 atom unsur atau lebih.

Setelah ditemukannya elektron oleh J.J.Thomson pendapat John Dalton ini tidak dapat dipertahankan lagi.

II.1.2. Model Atom Thomson

J.J Thomson dalam tahun 1898 mengusulkan bahwa atom merupakan bola bermuatan positif serba sama yang mengandung elektron, hipotesanya dianggap sangat nalar karena tolakan antara elektron dapat diimbangi oleh tarikan antara masa yang positif dengan elektron.

Model struktur atom J.J Thomson, yang terkenal karena keberhasilannya mencirikan elektron dan mengukur nisbah muatan terhadap massa (e/m) elektron, ini berhasil menerangkan banyak sifat atom yang diketahui : ukuran, massa, jumlah elektron dan kenetralan muatan listrik(Krane,1992).



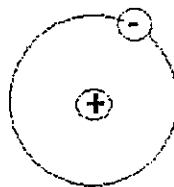
Gambar 2.1. Model atom Thomson

Model ini sering dikenal dengan nama model kue "puding prem" (plum pudding), karena elektron - elektron tersebar diseluruh atom seperti halnya kismis yang tersebar dalam kue puding prem (roti kismis), lihat gambar 2.1.

II.1.3. Model Atom Rutherford

Model atom Thomson kemudian tidak dapat diterima, karena percobaan yang dilakukan oleh Gieger dan Marsden, dengan melewatkan partikel α terhadap suatu lempeng logam yang tipis, menunjukkan adanya hamburan dengan sudut yang besar.

Rutherford menunjukkan bahwa hamburan tersebut disebabkan oleh terkonsentrasinya masa atom menjadi inti yang sangat padat. Sehingga model atom menurut Rutherford (1911) adalah model yang terdiri dari inti kecil yang bermuatan positif dengan elektron - elektronnya terdapat pada jarak yang agak jauh mengelilingi inti seperti halnya planet mengelilingi matahari (gambar 2.2).



Gambar 2.2 Model atom Rutherford

II.1.4. Model Atom Neils Bohr

Pada tahun 1913, seorang ahli fisika berkebangsaan Denmark bernama Neils Bohr, merumuskan teori tentang atom hidrogen, yang melibatkan gabungan antara teori klasik dan teori kuantum. Teori atom Bohr diungkapkan melalui tiga gagasan, dua gagasan pertama adalah anggapan dasar yang menjadi dasar rumusan teorinya, dan yang ketiga berhubungan dengan penentuan orbit elektron yang diizinkan bagi sebuah elektron dalam hidrogen. Teori atom Bohr dapat ditulis sebagai berikut (Sukardjo, 1990):

1. Hanya ada seperangkat orbit tertentu yang diizinkan bagi satu elektron dalam atom hidrogen. Orbit ini dikenal sebagai keadaan yang stasioner (tetap), merupakan lintasan melingkar disekeliling inti. Gerakan elektron dalam lintasan stasioner dapat dijelaskan melalui mekanika biasa, tetapi sepanjang elektron berada dalam lintasan stasioner energi akan konstan sehingga tidak ada cahaya yang dipancarkan.
2. Elektron hanya dapat berpindah dari satu lintasan stasioner ke lintasan stasioner yang lain. Dalam peralihan (transisi) ini, sejumlah energi tertentu terlibat, sesuai persamaan Planck.
3. Lintasan stasioner yang diizinkan mencerminkan sifat-sifat elektron yang mempunyai besaran khas. Yang

paling penting, suatu sifat yang dinamakan momentum sudut harus merupakan kelipatan bulat dari $h/2\pi$, sehingga momentum sudut mempunyai nilai $nh/2\pi$.

II.2. Fungsi Gelombang Atom Hidrogen

Dalam tahun 1926 Heisenber dan Schrödinger, masing - masing mengembangkan teori baru yang disebut mekanika gelombang atau mekanika kuantum, sebagai akibat penemuan De Broglie dan prinsip ketaktentuan dari Heisenberg. Persamaan yang paling umum dalam mekanika kuantum adalah persamaan dari Schrödinger, berupa persamaan gelombang untuk menggambarkan kelakuan elektron secara matematis.

Sebuah atom hidrogen terdiri dari sebuah proton, partikel yang bermuatan listrik $+e$, dan sebuah elektron, partikel yang bermuatan $-e$. Untuk kemudahan akan dianggap proton diam dengan elektron bergerak disekelilingnya tetapi dicegah untuk melepaskan diri oleh medan listrik proton. Dalam koordinat polar berbentuk bola, persamaan Schrödinger untuk persoalan atom hidrogen ditulis sebagai berikut (Beiser, 1991):

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin^2 \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2.1)$$

Dengan menggunakan pemisahan variabel, menganggap fungsi gelombang $\psi_{nml}(r, \vartheta, \varphi)$ mempunyai tiga persamaan bebas, masing - masing hanya mengandung satu koordinat saja : $R(r)$ hanya bergantung dari r , $\theta(\vartheta)$ hanya bergantung dari ϑ , dan $\phi(\varphi)$ yang hanya bergantung dari φ , akan didapat fungsi gelombang $\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi)$ yang merupakan penyelesaian dari persamaan (2.1) yaitu :

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = R_{nl}(r) \theta_{lm}(\vartheta) \phi_m(\varphi) \quad (2.2)$$

dengan

$$\phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (2.2a)$$

$$\theta_{lm}(\vartheta) = \left[\frac{(2l+1)(1-|m|)}{2(1+|m|)} \right]^{1/2} P_l^m(\cos \vartheta) \quad (2.2b)$$

$$R_{nl}(r) = - \left[\left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n \{(n+l)\}^3} \right]^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \quad (2.2c)$$

dimana

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r$$

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 \mu_e^2}$$

dengan : Z = nomor atom

n = tingkat tenaga

a_0 = jari - jari Bohr

r = jari - jari

h = konstanta Planck

Penyelesaian fungsi radial dan fungsi sudut menghasilkan tiga nilai bilangan kuantum, yaitu n , l , dan m_l . Bilangan kuantum utama n menentukan energi total elektron dan bersesuaian dengan bilangan kuantum n dalam teori Bohr. Bilangan kuantum orbital l menentukan besar sudut elektron terhadap inti dan bilangan kuantum magnetik m_l menentukan arah momentum sudut (Beiser, 1991). Harga - harga yang mungkin pada bilangan kuantum tersebut adalah

Bilangan kuantum utama (n) = 1, 2, 3,, n

Bilangan kuantum orbital (l) = 0, 1, 2,, $n-1$

Bilangan kuantum magnetik (m_l) = 0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

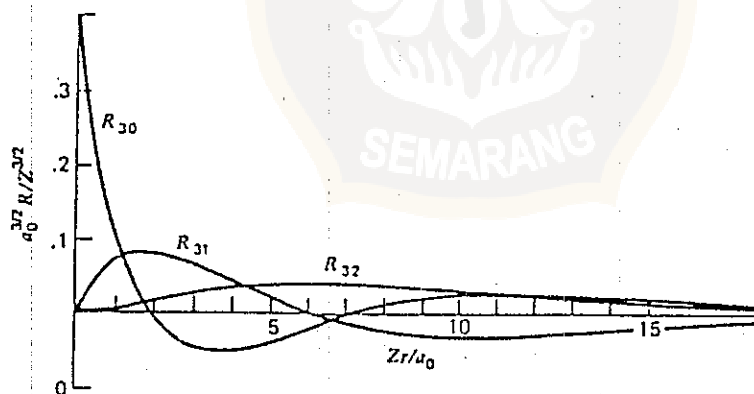
II.2.1. Fungsi Radial ($R(r)$)

Fungsi radial ($R_{nl}(r)$) adalah menggambarkan bagaimana fungsi gelombang (ψ) berubah terhadap jarak (r), bila bilangan kuantum total dan orbital mempunyai harga n dan l . Oleh karena itu fungsi radial, $R_{nl}(r)$, mengandung koordinat r saja.

Kuadrat dari fungsi radial, $R_{nl}^2(r)dv$, menyatakan kebolehjadian menemukan elektron dalam elemen volum dv

pada titik sejarak r dari inti. Untuk fungsi distribusi radial, $4\pi^2 R^2(r) dr$, menyatakan kebolehjadian menemukan elektron dalam kulit sferik setebal dr pada berbagai jarak dari inti.

Dari persamaan (2.2c) dapat diketahui fungsi radial $R_{nl}(r)$ untuk atom hidrogen bergantung pada bilangan kuantum n , bilangan kuantum azimuthal l , dan nomor atom Z . Fungsi radial juga mengandung faktor $e^{-2Zr/na}$. Bila Z bertambah, amplitudo fungsi gelombang turun lebih cepat dengan bertambahnya r , hal ini menyatakan elektron tertarik lebih dekat ke inti yang bermuatan positif. Gambar 2.3 diatas menunjukkan grafik R terhadap r untuk $n = 3$, harga R maksimum pada $r = 0$, ini berarti pada inti sendiri.



Gambar 2.3. Grafik hubungan antara R terhadap r

II.2.2. Fungsi Sudut ($Y(\theta, \phi)$)

Fungsi sudut ($Y(\theta, \phi)$) menyatakan arah ikatan dalam senyawa. Orientasi orbital dapat dihitung dengan memperhatikan besar dan tanda dari fungsi trigonometri pada beberapa sudut.

Ciri paling khas dari fungsi sudut ini adalah kegayutannya terhadap sudut θ dan ϕ , yang menentukan geometri atom. Kegayutan sudut ini diwakili oleh harmonik bola

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \theta_{lm}(\theta) \phi_m(\phi) \quad (2.3)$$

Dalam tabel 2.1 dapat dilihat harmonik bola untuk orbital s dan p dari atom hidrogen, bersama dengan bilangan kuantum l dan m penentunya.

Fungsi sudut ($Y(\theta, \phi)$) terdiri dari 2 fungsi yang saling bebas. Fungsi $\theta(\theta)$ menggambarkan bagaimana fungsi gelombang (ψ) berubah terhadap sudut zenit θ sepanjang meridian pada bola yang berpusat pada inti, dengan r dan ϕ konstan. Fungsi $\theta(\theta)$ ini mengandung harga l dan m_l . Beberapa harga untuk θ_{lm} dapat dilihat pada tabel 2.1

Sedangkan fungsi $\phi(\phi)$ menggambarkan bagaimana fungsi gelombang ψ berubah terhadap sudut azimut ϕ sepanjang garis pada bola yang berpusat pada inti dengan r dan θ konstan.

Tabel 2.1 Harmonik bola untuk orbital s dan ketiga orbital p atom hidrogen (Beiser, 1991).

n	l	m_l	$\phi(\varphi)$	$\theta(\theta)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \theta$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$
3	0	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
3	1	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \sin \theta$
3	2	0	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$
3	2	± 2	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm i\varphi}$	$\frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$

II.3. Orbital Elektron

II.3.1. Degenerasi

Penyelesaian persamaan schrödinger untuk atom akan menghasilkan tiga nilai bilangan kuantum, yaitu n, l, m_l . Bilangan kuantum n, yang dikenal sebagai bilangan kuantum

utama dan bernilai bulat (1,2,3,...), setara dengan suatu tingkat energi tertentu seperti halnya dalam model atom Bohr, dituliskan sebagai

$$E_n = - \frac{m e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.4)$$

dengan : E_n = tingkat energi

m = massa elektron

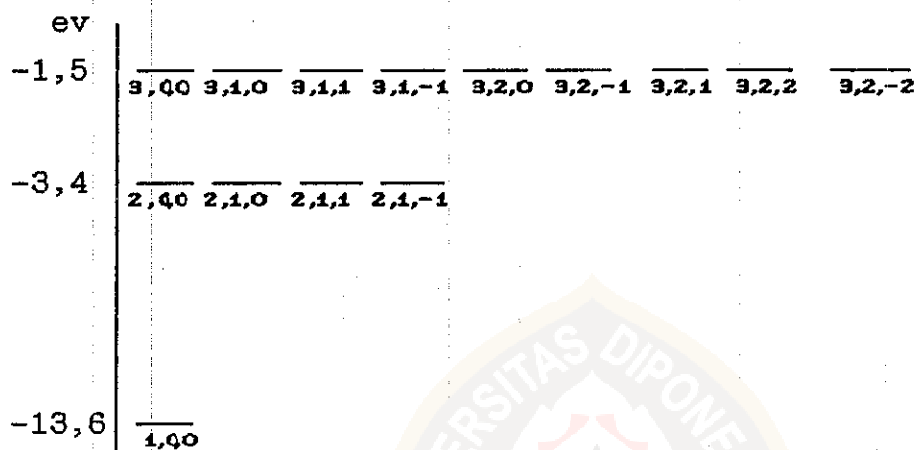
e = muatan elektron

n = bilangan kuantum utama dari orbit

$\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m

Dari persamaan (2.4), diketahui bahwa tingkat energi elektron hanya bergantung pada bilangan kuantum n , tidak bergantung pada l dan m_l . Pada keadaan dasar, atom, memiliki harga $n = 1$, $l = 0$, dan hanya ada satu nilai m_l yang diperbolehkan, $m_l = 0$. Jadi keadaan dasar, atom mempunyai bilangan kuantum (1,0,0). Keadaan eksitasi pertama memiliki $n = 2$, sehingga nilai l yang diperkenankan adalah $l = 0$, dengan harga $m_l = 0$ yang diperbolehkan, dan $l = 1$ dengan harga $m_l = -1, 0, 1$. Dengan demikian, himpunan bilangan kuantum yang mungkin bagi tingkat ini adalah (2,0,0), (2,1,1), (2,1,0), dan (2,1,-1). Semua keadaan ini memiliki $n = 2$ dan

karena itu semuanya memiliki energi yang sama, karena energi hanya bergantung pada n (sesuai persamaan 2.4), dengan demikian keadaan ini terdegenerasi dan dikatakan bahwa tingkat $n = 2$ terdegenerasi rangkap-empat. Gambar 2.5, menggambarkan penamaan masing - masing tingkat ini.



Gambar 2.4. Penamaan masing -masing tingkat degenerasi

II.3.2. Orbital s, p, dan d

Fungsi gelombang satu elektron yang telah didapatkan untuk atom hidrogen biasa disebut dengan orbital elektron. Bentuk orbital dari atom dapat digambarkan dengan memasukkan harga bilangan kuantumnya n , l , dan m_l terhadap fungsi gelombangnya. Oleh karena itu bilangan - bilangan kuantum (n , l , m_l) yang muncul dari penyelesaian prosedur matematis dari persamaan Schrödinger mempunyai

tafsiran geometris. Fungsi gelombang untuk atom seperti hidrogen sampai $n = 3$ pada tabel 2.2(Yariv,1982).

Elektron yang terdapat pada bilangan kuantum orbital $l = 1,2,3,$ dan 4 biasa dikenal dengan orbital s, p, d, dan f. Pemilihan huruf s, p, d, dan f disesuaikan dengan hasil dari pengamatan yang menunjukkan sebagai "sharp", "principal", "diffuse" dan "fundamental".

Tabel 2.2. Fungsi gelombang dari atom seperti hidrogen

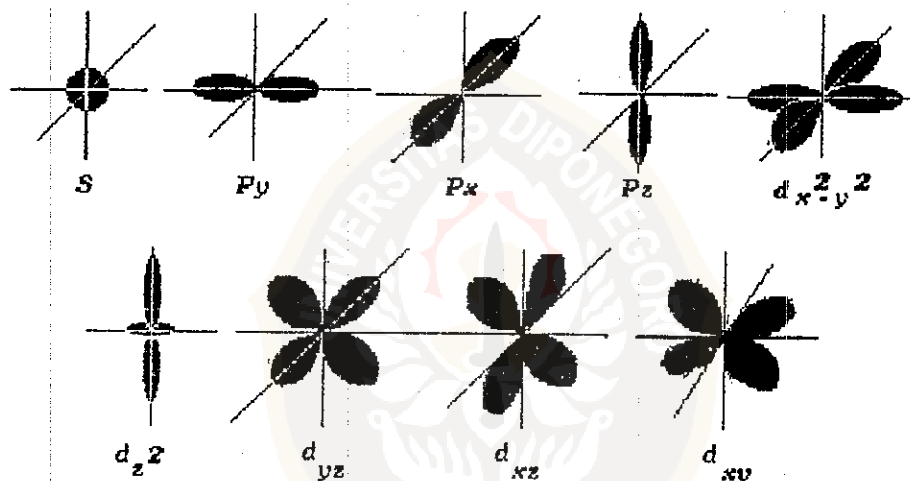
s:	$u_{100} = \pi^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0'} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0'}$
s:	$u_{200} = (32\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0'} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0'} \right) e^{-Zr/2a_0'}$
p:	$u_{210} = (32\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0'} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0'} e^{-Zr/2a_0'} \cos \theta$
p:	$u_{21=1} = (64\pi)^{-1/2} \left(\frac{Z}{a_0'} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0'} e^{-Zr/2a_0'} \sin \theta e^{i\varphi}$
s:	$u_{300} = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{81(3\pi)^{1/2}} \left(27 - 18 \frac{Zr}{a_0'} + 2 \frac{Z^2 r^2}{a_0'^2} \right) e^{-Zr/3a_0'}$
p:	$u_{310} = \frac{2^{1/2} (Z/a_0')^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0'} \right) \frac{Zr}{a_0'} e^{-Zr/3a_0'} \cos \theta$
p:	$u_{31=1} = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \left(6 - \frac{Zr}{a_0'} \right) \frac{Zr}{a_0'} e^{-Zr/3a_0'} \sin \theta e^{i\varphi}$
d:	$u_{320} = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{81(6\pi)^{1/2}} \frac{Z^2 r^2}{a_0'^2} e^{-Zr/3a_0'} (3 \cos^2 \theta - 1)$
d:	$u_{32=1} = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{81\pi^{1/2}} \frac{Z^2 r^2}{a_0'^2} e^{-Zr/3a_0'} \sin \theta \cos \theta e^{i\varphi}$
d:	$u_{32=2} = \frac{(Z/a_0')^{3/2}}{162\pi^{1/2}} \frac{Z^2 r^2}{a_0'^2} e^{-Zr/3a_0'} \sin^2 \theta e^{2i\varphi}$

Untuk orbital s yang disesuaikan dengan keadaan dasar (ground state) mempunyai harga $n = 1, l = 0,$ dan

$m_l = 0$ akan mempunyai fungsi harmonik bola

$$\psi_{0,0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (2.5)$$

Dari harga tersebut dapat dilihat bahwa orbital s tak gayut pada sudut θ dan φ , dengan demikian orbital s akan berbentuk simetris seperti bola (gambar 2.5)



Gambar 2.5. Permukaan konvensional orbital atom s,p,dan d

Orbital p mempunyai geometri seperti pada gambar 2.5, jika dibuat suatu plot untuk masing - masing dari ketiga orbital p, maka ditemukan bahwa mereka membentuk pola bak halter yang identik, sehingga akan didapatkan 1 orbital p yang membentuk pola halter sepanjang sumbu x,

yang lain sepanjang sumbu y dan yang lainnya lagi sepanjang sumbu z dari sistem koordinat kartesian.

Orbital d mempunyai bilangan kuantum $n = 3$ akan mempunyai harga l sebesar 0, $+1$, dan $+2$. Hal ini menggambarkan 5 orbital d, kelima orbital d mempunyai harga $m_l = 2, 1, 0, -1, \text{ dan } -2$. Yang dapat diilustrasikan sebagai kotak, yang dapat berisi maksimum 2 elektron di setiap kotaknya, sehingga bila orbital d terisi elektron secara penuh, akan terdapat 10 elektron. Orientasi orbital d yang menggambarkan bentuk - bentuk elektron terhadap sumbu - sumbu x, y, dan z, dapat dilihat pada gambar 2.5.

II.3.3. Diagram Tingkat Tenaga

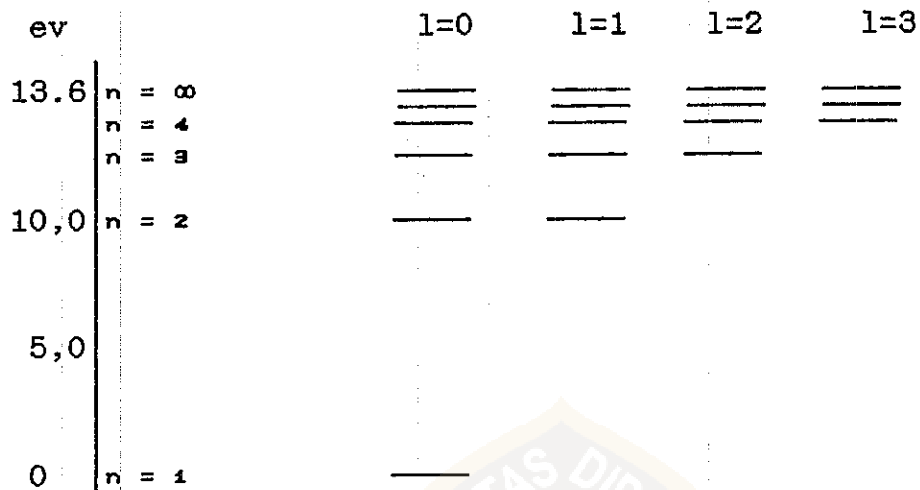
Diagram tingkat tenaga (energi level diagrams) didefinisikan sebagai diagram yang menunjukkan aras tenaga dari keadaan suatu sistem atau bagian dari sistem. Aras - aras tenaga ditunjukkan dengan garis - garis datar, mulai dari sebuah garis yang menunjukkan aras nol keatas atau kebawah, sedangkan aras tenaga adalah keadaan tenaga yang stasioner pada suatu sistem fisika. Gambar 2.6 menunjukkan diagram tingkat tenaga untuk atom H.

Menurut kaidah seleksi persyaratan transisi yang diperbolehkan adalah (Beiser, 1991),

$$\Delta L = \pm 1 \quad (2.6a)$$

$$\Delta M_l = 0, \pm 1 \quad (2.6b)$$

Dari persamaan (2.6a) dan (2.6b) dapat diketahui, transisi yang diperbolehkan jika $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$, dan $d \leftrightarrow f$, tetapi untuk $s \leftrightarrow d$, dan $p \leftrightarrow f$ dilarang.



Gambar 2.6. Diagram tingkat tenaga untuk atom hidrogen.

II.4. Ion Komplek


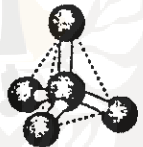

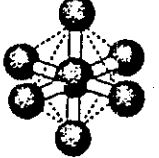
Ion komplek dapat didefinisikan sebagai satu grombol bermuatan yang kurang lebih stabil dan terbentuk jika suatu atom atau ion, biasanya dari logam, terikat secara langsung pada ligan (Day, 1987).

Ligan berasal dari kata "*Ligare*" yang berarti mengikat, sehingga ligan adalah spesies yang memiliki ion yang dapat menyumbangkan sepasang elektron pada ion logam pusat

Jumlah atom ligan yang secara langsung terikat pada

atom pusat disebut dengan bilangan koordinasi dari ion tersebut. Bilangan koordinasi yang paling sering dijumpai adalah 6 dan 4, selain itu dikenal juga bilangan koordinasi 2,3,5,7,8,9, dan 10.

Struktur beberapa ion kompleks yang biasa dijumpai dapat dilihat pada gambar 2.7, bentuk geometri tersebut akan mereduksi gaya tolak antara ligan menjadi seminim mungkin.

Bilangan Koordinasi	Bentuk	Struktur Ruang	Contoh
2	Linier		$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
4	Tetrahedral		$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
	Bujur sangkar		$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
6	Oktahedral		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

Gambar 2.7 Struktur ion kompleks

II.5. Medan Potensial Oktahedral

Bila ligan yang berupa ion negatif mendekati ion pusat, maka medan listrik yang ditimbulkan oleh ligan tersebut akan mempengaruhi elektron d pada ion pusat. Elektron pada orbital d akan memberikan gaya tolak yang lebih kuat dari gaya tarik yang ada antara ligan dan ion pusat. Penolakan tersebut akan menyebabkan bertambahnya energi potensial orbital d pada ion pusat yang bersangkutan, yang dapat ditulis dengan

$$V_1 = \frac{Z e^2}{d} \quad (2.7)$$

dengan d adalah jarak muatan 1 dengan p

Dari gambar 2.8 dapat diketahui harga d dengan menggunakan aturan cosinus

$$d = \sqrt{a^2 + r^2 - 2 a r \cos \vartheta}$$

$$d/a = \sqrt{1 + (r/a)^2 - 2 (r/a) \cos \vartheta} \quad (2.8)$$

Persamaan (2.8) dinamakan *fungsi pembangkit* (Dunn, 1965) dari suku banyak Legendre ($P_n(\cos \vartheta)$) Untuk selanjutnya d diekspansikan dalam bentuk polinomial legendre dengan anggapan $r < a$,

$$\frac{1}{\sqrt{1 - 2(r/a) \cos \vartheta + (r/a)^2}} = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \vartheta) (r/a)^l \quad (2.9)$$

$$\text{dimana : } P_l (\cos \vartheta) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d \cos^l \vartheta} (\cos^2 \vartheta - 1^l) \quad (2.10)$$

dan

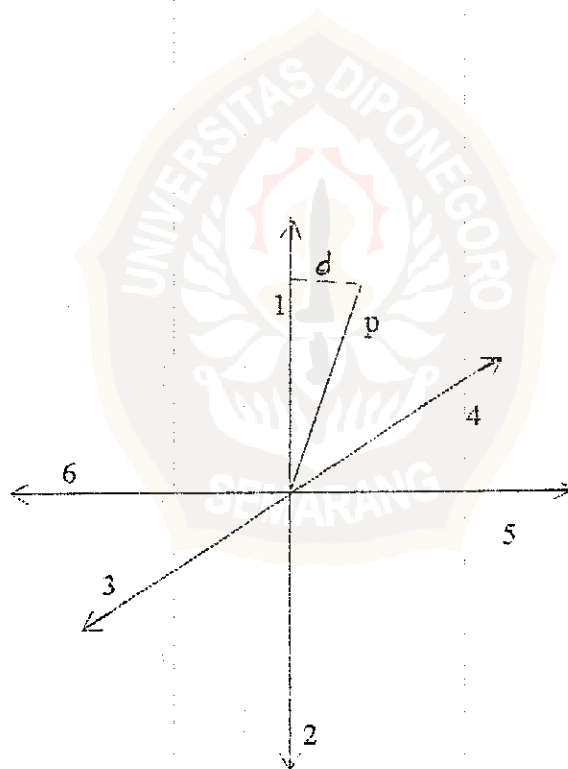
$$P_0 (\cos \vartheta) = 1$$

$$P_1 (\cos \vartheta) = \cos \vartheta$$

$$P_2 (\cos \vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$$

$$P_3 (\cos \vartheta) = \frac{1}{2} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$$

$$P_4 (\cos \vartheta) = \frac{1}{8} (35 \cos^4 \vartheta - 30 \cos^2 \vartheta + 3)$$



Gambar 2. B. Medan kristal oktahedral.

Untuk $n > 4$ akan memberikan sumbangan nol pada elektron orbital d, sehingga potensial oktahedral adalah

$$V_1 = \frac{Z e^2}{a} \left[1 + (r/a) P_1(\cos\vartheta) + (r/a)^2 P_2(\cos\vartheta) + (r/a)^3 P_3(\cos\vartheta) + (r/a)^4 P_4(\cos\vartheta) \right] \quad (2.11)$$

dan potensial muatan ke 2 terhadap p dapat ditulis

$$V_2 = \frac{Z e^2}{a} \left[1 + (r/a) P_1(\cos\vartheta) + (r/a)^2 P_2(\cos\vartheta) + (r/a)^3 P_3(\cos\vartheta) + (r/a)^4 P_4(\cos\vartheta) \right] \quad (2.12)$$

Jumlah dari persamaan (2.11) dan persamaan (2.12) adalah

$$V_1 + V_2 = \frac{2 Z e^2}{a} \left[1 + (r/a)^2 P_2(\cos\vartheta) + (r/a)^4 P_4(\cos\vartheta) \right] \quad (2.13)$$

Dengan mensubstitusikan harga $P_1(\cos\vartheta)$ dan $\cos \vartheta = \frac{z}{r}$ kedalam persamaan (2.13) di peroleh

$$V_1 + V_2 = \frac{2 Z e^2}{a} \left[1 + \frac{1}{2} (r/a)^2 \left(\frac{3 z^2}{r^2} - 1 \right) + \frac{1}{8} (r/a)^4 \left(\frac{35 z^4}{r^4} - \frac{30 z^2}{r^2} + 3 \right) \right] \quad (2.14)$$

dengan cara yang sama akan didapat

$$V_3 + V_4 = \frac{2 Z e^2}{a} \left[1 + \frac{1}{2} (r/a)^2 \left(\frac{3 x^2}{r^2} - 1 \right) + \frac{1}{8} (r/a)^4 \left(\frac{35 x^4}{r^4} - \frac{30 x^2}{r^2} + 3 \right) \right] \quad (2.15)$$

$$V_5 + V_6 = \frac{2 Z e}{a} \left[1 + \frac{1}{2} (r/a)^2 \left(\frac{3 y^2}{r^2} - 1 \right) + \frac{1}{8} (r/a)^4 \left(\frac{35 y^4}{r^4} - \frac{30 y^2}{r^2} + 3 \right) \right] \quad (2.16)$$

Dengan menjumlahkan persamaan (2.14), persamaan (2.15), dan persamaan (2.16) akan diperoleh medan potensial oktahedral, V , yaitu

$$\begin{aligned} V = \sum_{i=1}^6 V_i &= \frac{6 Z e^2}{a} + \frac{35 Z e^2}{4 a^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) \\ &= \frac{6 Z e^2}{a} + D (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) \end{aligned} \quad (2.17)$$

dengan $D = \frac{35 Z e^2}{4 a^5}$

II.6. Efek Jahn - Teller

Suatu teorima yang dirumuskan pada tahun 1937 oleh Jahn dan Teller yang menyatakan bahwa suatu molekul non linier yang memiliki keadaan terdegenerasi dalam orbit haruslah terpiuh untuk menghilangkan degenerasi sejauh mungkin.

Teori diatas mengisyaratkan bahwa apabila struktur kerangka inti tak terpiuh mempunyai pusat simetri, maka struktur terpiuh juga harus memiliki pusat simetri semacam itu. Akan tetapi, teori dasar tersebut tidak menunjukkan peiuhan (yang menghilangkan degenerasi) dimana yang akan memberikan kesetabilan paling besar bagi senyawa kompleks.

Pembelahan Jahn - Teller yang terjadi pada senyawa kompleks koordinasi enam d, dimana aras - aras d tidak kosong, setengah penuh, atau penuh. Pembelahan yang terjadi sangat kecil karena elektron - elektron tersebut terkumpul pada daerah antara ligan satu dan lainnya yang tidak terlibat dalam ikatan.

Untuk selanjutnya m_l ditulis dengan m , dan l tidak perlu digunakan lagi karena seluruh elektron pada orbital d mempunyai harga bilangan kuantum orbital yang sama ($l = l' = 2$).

Potensial gangguan terhadap elektron d , persamaan (2.17) dikenakan fungsi gelombang magnetik dan ditulis dengan

$$\langle m \mid D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \mid m' \rangle \quad (3.3)$$

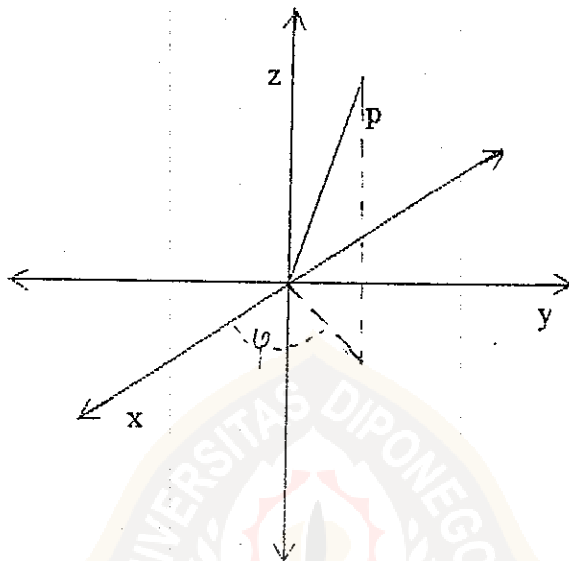
Bentuk potensial $6 \frac{Z e^2}{a}$ akan hilang dalam simetris bola dan tidak dapat menyebabkan splitting pada orbital d , karena potensial tersebut akan memberikan harga yang sama pada seluruh set dari energi orbital d sebesar $6 \frac{Z e^2}{a}$.

Fungsi gelombang yang telah dikenakan operator medan potensial akan menghasilkan harga eigen untuk masing - masing harga bilangan kuantum magnetik. Dengan menggunakan determinan gangguan sekular untuk harga eigen tersebut, akan didapat hasil besar gangguan.

III.1. Bagian Yang Tergantung φ

Dari gambar 3.1 dapat diketahui besar harga $x = r \sin\theta \cos\varphi$ dan $y = r \sin\theta \sin\varphi$, sehingga

$$x^2 + y^2 = r^2 \sin^2\theta (\cos^2\varphi + \sin^2\varphi) \quad (3.4)$$



Gambar 3.1. Bagian yang tergantung φ

Medan potensial oktahedral yang tergantung φ , persamaan (3.4), dikenakan terhadap fungsi gelombang yang juga bergayut terhadap sudut φ , yaitu

$$\phi_m(\varphi) = e^{\pm im\varphi}$$

dan secara matematis ditulis dengan

$$\langle \phi_m | \sin^2\varphi + \cos^2\varphi | \phi_m \rangle$$

$$= \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} (\sin^4\varphi + \cos^4\varphi) e^{-im\varphi} d\varphi. \quad (3.5)$$

dengan,

$$\begin{aligned} \sin^4\varphi + \cos^4\varphi &= \left[\frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2i} \right]^4 + \left[\frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \right]^4 \\ &= \frac{e^{4i\varphi} + e^{-4i\varphi} + 6}{8} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dengan mensubstitusikan persamaan (3.6) ke dalam persamaan (3.5), didapat

$$\begin{aligned} &\langle \phi_m | \sin^4\varphi + \cos^4\varphi | \phi_m \rangle \\ &= \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} \left(\frac{e^{4i\varphi} + e^{-4i\varphi} + 6}{8} \right) e^{-im\varphi} d\varphi \end{aligned} \quad (3.7)$$

Persamaan (3.7), bila diintegrasikan akan berharga nol, kecuali untuk

1. Untuk $m = m' + 4$, akan berharga $= \frac{1}{8}$

$$\text{Sehingga : } \langle \phi_m | x^4 + y^4 | \phi_m \rangle = \frac{1}{8} r^4 \sin^4 \theta \quad (3.8)$$

2. Untuk $m = m'$, akan berharga $= \frac{3}{4}$

$$\text{Sehingga : } \langle \phi_m | x^4 + y^4 | \phi_m \rangle = \frac{3}{4} r^4 \sin^4 \theta \quad (3.9)$$

III.2. Solusi Dari Integral ϑ

Dari persamaan (3.9) diatas, akan didapat

$$\langle \phi_m | x^4 + y^4 + z^4 | \phi_m \rangle = r^4 \left(\frac{3}{4} \sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta \right) \quad (3.10)$$

untuk $m = m'$ dan $z = r \cos \vartheta$

Kemudian persamaan (3.10) dikenakan terhadap fungsi gelombang pada orbital d yang bergayut terhadap sudut ϑ , yaitu $\theta_{lm}(\vartheta)$. Sebagai contoh :

$$\int_0^\pi \theta_{20} \langle \phi_m | (x^4 + y^4 + z^4) | \phi_m \rangle \theta_{20} \sin \vartheta \, d\vartheta \quad (3.11)$$

Subtitusikan persamaan (3.10) ke dalam persamaan (3.11) akan menghasilkan

$$\begin{aligned} r^4 \langle \theta_{20} | \left(\frac{3}{4} \sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta \right) | \theta_{20} \rangle \\ = \frac{5}{8} r^4 \int_0^\pi (3 \cos^2 \vartheta - 1)^2 \left(\frac{3}{4} \sin^4 \vartheta + \cos^4 \vartheta \right) \sin \vartheta \, d\vartheta \\ = \frac{5}{7} r^4 \end{aligned}$$

sehingga,

$$\langle 0 | (x^4 + y^4 + z^4) | 0 \rangle = \frac{5}{7} r^4$$

dengan cara yang sama akan didapat

dengan cara yang sama akan didapat

$$\langle 1 | (x^4 + y^4 + z^4) | 1 \rangle = \langle \bar{1} | (x^4 + y^4 + z^4) | \bar{1} \rangle = \frac{11}{21} r^4 \quad (3.13)$$

$$\langle 2 | (x^4 + y^4 + z^4) | 2 \rangle = \langle \bar{2} | (x^4 + y^4 + z^4) | \bar{2} \rangle = \frac{13}{21} r^4 \quad (3.14)$$

$$\langle 2 | (x^4 + y^4 + z^4) | \bar{2} \rangle = \langle \bar{2} | (x^4 + y^4 + z^4) | 2 \rangle = \frac{73}{105} r^4 \quad (3.15)$$

III.3. Penyederhanaan Dari Bagian Radial

Perlakuan dari bagian radial tidak mungkin secara lengkap, karena pada kenyataannya elektron pada orbital d tidak sama dengan atom hidrogen, oleh karena itu diperlukan parameter tambahan pada bagian ini (Dunn, 1965), yaitu :

$$\int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^4 r^2 dr \quad (3.16)$$

Sebagai contoh penyederhanaan dengan parameter tersebut

$$\begin{aligned} \langle \psi(0) | V | \psi(0) \rangle &= \langle \psi(0) | D (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4) | \psi(0) \rangle \\ &= \frac{5}{7} D \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^4 r^2 dr - \frac{3}{5} D \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^4 r^2 dr \\ &= \frac{12}{105} D \int_0^{\infty} R_{nl}^2 r^4 r^2 dr \\ &= 6 Dq \quad (3.17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{dimana } q &= \frac{2}{105} \int_0^{\infty} R_{nl}^2(r) r^4 r^2 dr \\ &= \frac{2}{105} \bar{r}^4 \end{aligned}$$

Dan dengan cara yang sama akan didapatkan

$$\langle \psi(1) | V | \psi(1) \rangle = \langle \psi(\bar{1}) | V | \psi(\bar{1}) \rangle = -4 Dq \quad (3.18)$$

$$\langle \psi(2) | V | \psi(2) \rangle = \langle \psi(\bar{2}) | V | \psi(\bar{2}) \rangle = Dq \quad (3.19)$$

$$\langle \psi(2) | V | \psi(\bar{2}) \rangle = \langle \psi(\bar{2}) | V | \psi(2) \rangle = 5 Dq \quad (3.20)$$

III.4. Besar Gangguan pada Orbital d'

Energi terganggu tingkat pertama untuk yang terdegenerasi, sesuai dengan persamaan (3.1), dapat diketahui dengan menghitung determinan matrik gangguan (Pauling, 1963), yang ditulis

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.22)$$

dengan H_{nn} adalah eigen value dari hamiltonian terganggu

Sehingga besar gangguan pada medan kristal oktahedral, yang sesuai dengan persamaan (3.21) dan persamaan (3.17), (3.18), (3.19) serta persamaan (3.20), yang ditulis,

$$\begin{array}{cccccc|c}
 m_i & 2 & 1 & 0 & -1 & -2 & \\
 2 & Dq-E & & & & 5Dq & \\
 1 & & -4Dq-E & & & & \\
 0 & & & 6Dq-E & & & = 0 \\
 -1 & & & & -4Dq-E & & (3.22) \\
 -2 & 5Dq & & & & Dq-E &
 \end{array}$$

Determinan pada persamaan (3.22), dihitung dengan memanfaatkan transformasi elementer pada baris dan kolom suatu matrik, yaitu menukar tempat kolom 1 dan kolom 4, yang ditulis dengan $K_{14}(A)$

$$K_{14}(A) = \begin{array}{cccc|c}
 & & & Dq-E & 5Dq & \\
 & & -4Dq-E & & & \\
 & & & 6Dq-E & & = 0 \\
 -4Dq-E & & & & & (3.24) \\
 & & & 5Dq & Dq-E &
 \end{array}$$

Dari teorima Laplace, determinan suatu matrik sama dengan jumlah perkalian elemen - elemen dari sembarang baris atau kolom dengan kofaktornya (Suryadi, 1991). Dari definisi tersebut terlihat bahwa bila suatu elemen matrik $a_{ij} = 0$, maka dapat diabaikan perkalian dengan kofaktornya, karena hasilnya akan nol sehingga determinan pada persamaan (3.23) ditulis

$$(-4Dq-E) \begin{vmatrix} & Dq-E & 5Dq \\ -4Dq-E & & \\ & 6Dq-E & \\ & & 5Dq & Dq-E \end{vmatrix} = 0 \quad (3.24)$$

$$= (-4Dq-E)(-4Dq-E) \begin{vmatrix} & Dq-E & 5Dq \\ & 6Dq-E & \\ & & 5Dq & Dq-E \end{vmatrix}$$

$$= (-4Dq-E)(-4Dq-E)(6Dq-E) \begin{vmatrix} Dq-E & 5Dq \\ 5Dq & Dq-E \end{vmatrix}$$

$$= (-4Dq-E)(-4Dq-E)(6Dq-E)[(Dq-E)^2 - 25 Dq^2]$$

$$= (-4Dq-E)(-4Dq-E)(6Dq-E)(4Dq+E)(-6Dq+E) = 0 \quad (3.25)$$

Dari persamaan (3.25) didapat, $E_1 = E_2 = E_3 = -4 Dq$, yang merupakan T_{2g} dari medan oktahedral dan bersesuaian dengan energi dari cuping d_{xy} , d_{xz} , dan d_{yz} dari atom pusat, dimana ketiganya tidak langsung menghadap ligan. Secara diagram, T_{2g} digambarkan lebih rendah dari energi degenerasi asli atom pusat karena berharga negatif.

Untuk $E_4 = E_5 = 6 Dq$ yang juga didapat dari persamaan (3.15), merupakan E_g dari medan oktahedral yang kedua cupingnya langsung menghadap ligan dan digambarkan lebih tinggi dari energi degenerasi asli atom pusat.