

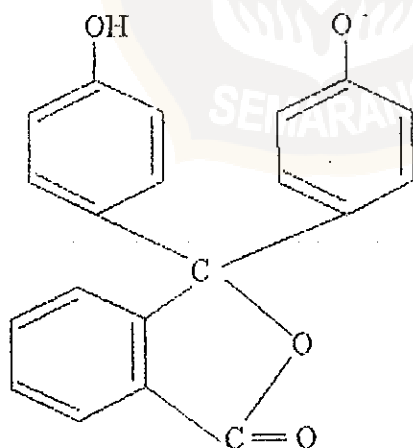
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Indikator Asam Basa

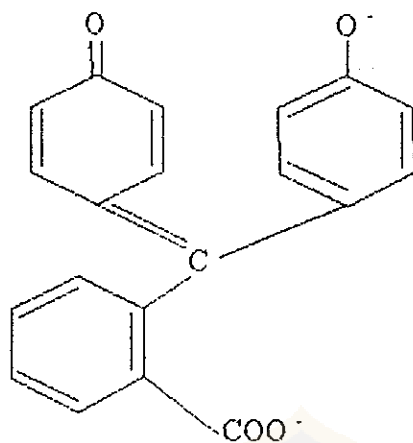
Indikator asam basa adalah senyawa yang dapat menunjukkan titik ekuivalen reaksi asam basa yang ditandai dengan perubahan warna. Perubahan warna dapat terjadi pada pH tertentu. Indikator asam basa, larut dalam pelarut tertentu, stabil dan menunjukkan perubahan warna yang kuat dan biasanya adalah senyawa organik. Diantara senyawa organik tersebut yang dapat berfungsi sebagai indikator asam basa adalah phenoptalein dan metil kuning. Perubahan warna disebabkan oleh resonansi isomer elektron. Indikator mempunyai tetapan ionisasi yang berbeda dan ditunjukkan dengan warna pada range pH berbeda.⁷

Perubahan indikator disertai juga dengan perubahan struktur seperti yang terjadi pada fenolftalein, gambar 2.1 dan gambar 2.2 berikut,



Gambar 2.1. Fenolftalein dalam suasana asam, tidak berwarna⁷

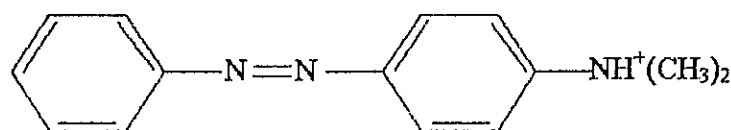
Dalam suasana asam, tiga cincin benzena tidak terkonjugasi dan serapan sinar ultraviolet terjadi oleh masing-masing cincin benzena. Senyawa fenolftalein dalam suasana ini tidak berwarna. Dalam suasana basa terjadi perubahan struktur yang ditunjukkan pada gambar dibawah ini.



Gambar 2.2. Fenolftalein dalam suasana basa, berwarna merah[Ⓞ]

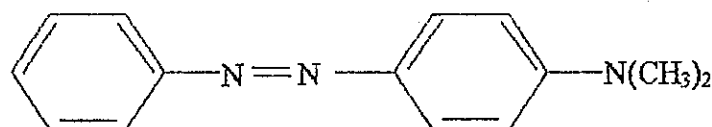
Gambar 2.2. menunjukkan dua cincin benzena terkonjugasi dan dapat mengabsorpsi pada daerah sinar tampak. Pada suasana basa fenolftalein adalah berwarna merah. Fenolftalein dengan fenomena yang terdapat diatas digunakan sebagai indikator asam basa. Perubahan warna dari tidak berwarna menjadi berwarna merah dalam suasana basa disebut halokronis.

Metil kuning dalam suasana asam dapat menyerap sinar tampak dengan menunjukkan warna merah dan struktur metil kuning pada suasana asam ditunjukkan pada gambar 2.3. dibawah ini. Perubahan warna metil kuning dari warna kuning menjadi merah tidak terjadi pada sistem terkonjugasi tetapi pada atom N yang menangkap satu elektrofil H^+ .



Gambar 2.3. Metil kuning dalam suasana asam, berwarna merah[Ⓣ]

Sedangkan dalam suasana basa tidak terjadi perubahan warna pada metil kuning.



Gambar 2.4. Metil kuning dalam suasana basa, berwarna kuning[Ⓣ]

2.2. Teori Orbital Molekul Huckel

Teori orbital molekul Huckel dikemukakan pada tahun 1931. Teori ini bersama-sama dengan teori ikatan valensi merupakan teori yang sangat penting dalam studi kimia organik. Metoda orbital molekul merupakan perluasan mekanika kuantum dari atom ke molekul. Solusi eksak dari persamaan mekanika kuantum sangat sulit dan tidak mungkin diselesaikan, kecuali untuk atom terkecil yaitu atom H. Sehingga, solusi persamaan-persamaan dan penggambaran lengkap dari molekul-molekul organik yang mengandung banyak atom adalah sulit. Huckel menghindari permasalahan ini dengan memperlakukan bagian-bagian yang tak terpecahkan dalam persamaan mekanika kuantum sebagai parameter-parameter, lalu menyatakan energi dari orbital-orbital molekul dengan parameter tersebut.[Ⓣ]

Saat ini teori orbital molekul yang digunakan para peneliti telah jauh lebih kompleks dan hasilnya lebih akurat dibandingkan metoda HMO. Namun demikian,

metoda HMO mampu memprediksi secara kualitatif sifat-sifat molekular sehingga dapat digunakan.

2.2.1. Persamaan variasi

Pengerjaan teoritis terhadap atom dilakukan berdasarkan mekanika kuantum dan persamaan Schrodinger,

$$H\psi = E\psi \quad \dots (1)$$

Dimana H adalah operator Hamiltonian, ψ adalah fungsi eigen yang menjelaskan orbital atom, dan E adalah energi dari fungsi eigen. Bentuk persamaan-1 diatas dapat dinyatakan secara umum sebagai berikut,

$$\alpha f(x) = \lambda f(x) \quad \dots (2)$$

dimana hasil pengoperasian suatu operator terhadap fungsi eigen adalah suatu nilai yang disebut nilai eigen.

Penjelasan mekanika kuantum mengenai persamaan-2 diatas adalah :

1. Setiap sifat dari suatu sistem yang dapat diukur disimbolkan dengan suatu operator.
2. Keadaan dari sistem dinyatakan dengan fungsi eigen.
3. Bila operator dioperasikan pada suatu fungsi eigen, maka akan menghasilkan suatu nilai eigen, dimana sifat hasil pengukuran bersesuaian dengan operatornya.

Untuk menyelesaikan persamaan-1 diatas diperlukan teknik matematis, tetapi kebanyakan sistem persamaan ini sulit diselesaikan. Oleh karena itu digunakan pendekatan terhadap fungsi eigen. Dalam menangani molekul, molekul-molekul tak

jenuh dapat diasumsikan sebagai set-set ikatan σ dan π , dimana ikatan σ diasumsikan lagi sebagai ikatan terlokalisasi yang tidak saling berinteraksi, seperti pada senyawa jenuh dan hal ini tidak dapat diterapkan pada ikatan π . Disini kita dapatkan bahwa $\psi = \phi_\sigma \phi_\pi$. Pada metoda MO, ϕ_σ dapat diprediksi dari ikatan komponen-komponennya, sehingga dapat mengurangi hasil kali dua pusat orbital molekul. Sedangkan ϕ_π diaproksimasikan sebagai hasil dari orbital-orbital molekul, dimana masing-masing orbital molekul pada metoda LCAO merupakan kombinasi linier dari orbital-orbital $2p\pi$. Untuk hidrokarbon tak jenuh orbital $2p\pi$ karbon yang digunakan dan diasumsikan bahwa mereka menyumbang bidang nodal yang sama. Tiap-tiap LCAO-MO ditulis sebagai berikut,

$$\psi_j = c_{j1}\phi_1 + c_{j2}\phi_2 + \dots + c_{jn}\phi_n \quad \dots (3)$$

atau

$$\psi_j = \sum_{i=1}^n c_{ij}\phi_i \quad \dots (4)$$

dimana ψ_j adalah orbital molekul ke-j, ϕ_i adalah orbital atom dari atom ke-1 dan c_{ij} adalah koefisien dari orbital atom ke-i pada orbital molekul ke-j. Indeks i, j, \dots , digunakan untuk menyatakan atom atau orbital atom, sedangkan i, j, \dots , digunakan untuk menyatakan orbital molekul.

Pekerjaan selanjutnya adalah mendapatkan nilai terbaik dari koefisien c_{ij} , untuk membuat ψ sebagai fungsi pendekatan yang sebaik mungkin terhadap fungsi eigen yang sebenarnya. Untuk itu cara yang terbaik adalah dengan menerapkan prinsip persamaan variasi.

Adapun prinsip persamaan variasi adalah dengan menyatakan setiap fungsi gelombang pendekatan (yang bukan merupakan fungsi gelombang sebenarnya) akan menghasilkan energi dari orbital, yang secara numerik akan menggambarkan prinsip matematis. Dengan mengalikan ruas kiri dan ruas kanan persamaan (1) dengan ψ maka persamaan (1) menjadi,

$$\psi H \psi = \psi E \psi \quad \dots (5)$$

karena H suatu operator dan E adalah nilai eigen maka,

$$\psi H \psi = E \psi^2 \quad \dots (6)$$

Dengan mengintegrasikan seluruh ruang,

$$\int \psi H \psi \partial \tau = E \int \psi^2 \partial \tau \quad \dots (7)$$

sehingga diperoleh,

$$E = \frac{\int \psi H \psi \partial \tau}{\int \psi^2 \partial \tau} \quad \dots (8)$$

Berdasarkan prinsip persamaan variasi, energi yang diperoleh dari persamaan-6 yang menggunakan pendekatan ψ akan memberikan harga E yang lebih besar dari harga sebenarnya, E_0 . Jadi pernyataan matematis prinsip metoda variasi adalah,

$$E = \frac{\int \psi H \psi \partial \tau}{\int \psi^2 \partial \tau} \geq E_0 \quad \dots (9)$$

Agar ψ merupakan pendekatan yang terbaik terhadap fungsi eigen yang sebenarnya, ψ_0 , parameter-parameter c_i dari $\psi = \sum_i c_i \phi_i$ dipilih sedemikian rupa agar E sekecil mungkin. Hal itu dapat dimungkinkan dengan membuat perubahan energi, E, sekecil mungkin terhadap masing-masing koefisien-koefisiennya, atau :

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0 \quad \dots (10)$$

sehingga diperoleh nilai dari c_i dan energi dari masing-masing orbital molekul, E_n .

Untuk memudahkan pengerjaan maka subskrip indeks orbital molekul dihilangkan untuk sementara. Kemudian jika persamaan-4 disubstitusikan ke persamaan-8 maka diperoleh,

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \int \phi_i H \phi_j \partial \tau}{\sum_i \sum_j c_i c_j \int \phi_i \phi_j \partial \tau} \quad \dots (11)$$

Untuk menyederhanakan persamaan-11 yaitu dengan memisalkan,

$$\int \phi_i H \phi_j \partial \tau = H_{ij} \quad \dots (12)$$

$$\int \phi_i \phi_j \partial \tau = S_{ij} \quad \dots (13)$$

sehingga persamaan-11 menjadi,

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} = \frac{x}{y} \quad \dots (14)$$

Bila persamaan-14 disubstitusikan kedalam persamaan-10 maka diperoleh,

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = \frac{y \left(\frac{\partial x}{\partial c_i} \right) - x \left(\frac{\partial y}{\partial c_i} \right)}{y^2} = 0 \quad \dots (15)$$

$$\frac{\partial x}{\partial c_i} - \frac{x}{y} \frac{\partial y}{\partial c_i} = 0 \quad \dots (16)$$

$$\frac{\partial x}{\partial c_i} - E \frac{\partial y}{\partial c_i} = 0 \quad \dots (17)$$

dari persamaan-14 didapat,

$$\frac{\partial x}{\partial c_i} = \sum 2c_j H_{ij} \quad \dots (18)$$

$$\frac{\partial y}{\partial c_i} = \sum 2c_j S_{ij} \quad \dots (19)$$

Maka persamaan-17 menjadi,

$$\sum 2c_j H_{ij} - E \sum 2c_j S_{ij} = 0 \quad \dots (20)$$

$$\sum c_j (H_{ij} - S_{ij}) = 0 \quad \dots (21)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, n$$

Persamaan-21 adalah persamaan variasi yang merupakan hasil akhir dari prinsip variasi, yang jika diselesaikan akan menghasilkan koefisien-koefisien c_{ij} dari fungsi eigen orbital molekul.

Persamaan variasi seperti pada persamaan-21 dapat diselesaikan dengan memisahkan $(H_{ij} - ES_{ij})$ ke dalam suatu bentuk matrik,

$$[\sum (H_{ij} - ES_{ij})] = 0 \quad \dots (22)$$

dimana matriknya disebut matrik sekuler. Untuk mendapatkan harga E maka matrik sekuler ditentukan determinannya yang disebut determinan sekuler. Untuk mendapatkan harga koefisien c_i selain mensubstitusikan harga E ke dalam persamaan-21 adalah dengan mengalikan invers matrik sekuler dengan hasil persamaan sekuler.

2.2.2. Metoda orbital molekul Huckel (HMO) sederhana

Metoda orbital molekul Huckel dapat menjelaskan sistem terkonjugasi poliena linier dan poliena siklik. Tiap karbon tak jenuh dalam molekul terkonjugasi

mempunyai satu orbital $2p\pi$. dalam sistem terkonjugasi ini, orbital $2p\pi$ diperlakukan terpisah dengan orbital σ (dianggap sebagai kerangka yang kaku).

Dari persamaan variasi, Huckel menggunakan aproksimasi-aproksimasi sebagai berikut, istilah H_{ii} disebut sebagai integral Coulomb, yang menggambarkan energi aproksimasi sebuah elektron pada orbital $2p$ karbon, $H_{ii} = \int \phi_i H \phi_i \delta\tau$. Dalam senyawa hidrokarbon, sistem elektron- π terdiri dari atom karbon, maka semua H_{ii} harganya sama dan diberi simbol α . Sedangkan H_{ij} untuk $i \neq j$ disebut integral ikatan atau integral resonansi, yang menggambarkan energi interaksi dari dua orbital atom, $H_{ij} = \int \phi_i H \phi_j \delta\tau$. Energi interaksi tergantung pada jarak pemisahan dari dua orbital, sehingga bila atom i dan j tak berikatan, energi interaksinya kecil dan harga $H_{ij} = 0$. Untuk atom i dan atom j yang berikatan, H_{ij} harganya tertentu, dan diasumsikan semua harga H_{ij} sama serta diberi simbol β .

Integral S_{ij} adalah integral tumpangtuh atau integral tumpang tindih, dimana untuk orbital atom ternormalisasi, $S_{ii} = 1$. Untuk atom r dan s yang terpisah jauh, integral tumpang tindih cukup kecil sehingga dapat dianggap $S_{ij} = 0$ untuk $r \neq s$. Dengan asumsi-asumsi ini maka dapat menyederhanakan perhitungan, meskipun sebenarnya S_{ij} untuk ikatan π pada atom r dan s mempunyai harga mendekati 0,25 yang jauh dari nol. Dari asumsi-asumsi diatas maka metoda Huckel sederhana dapat dinyatakan sebagai berikut :

- a. $H_{ii} = \alpha$
- b. $H_{ij} = \beta$ jika i dan j bertetangga, dan $H_{ij} = 0$ jika i dan j tak bertetangga.

Solusi dari matrik sekuler adalah determinan sekuler yang merupakan persamaan polinomial. Akar-akar dari persamaan polinomial ini bila disubstitusikan ke $\frac{\alpha - E}{\beta} = x$, maka harga energi tiap orbital atom dapat diketahui.

2.2.3. Kerapatan elektron, q

Kebolehjadian menemukan elektron pada daerah yang sangat kecil $\delta\tau$, ditulis sebagai $\psi_i \psi_i^*$ dimana ψ_i adalah fungsi gelombang ternormalisasi pada daerah yang sangat kecil $\delta\tau$. Untuk kombinasi linier dari orbital molekul,

$$\begin{aligned}\psi &= \sum_i c_i \phi_i \\ \int \psi^2 \delta\tau &= \int (\sum_i c_i \psi_i)^2 \delta\tau \\ &= \int \sum_i c_i^2 \phi_i^2 \delta\tau + \sum_i \sum_{j \neq i} c_i c_j \phi_i \phi_j \delta\tau\end{aligned}\quad \dots (27)$$

dengan asumsi ortogonalitas

$$\int \phi_i \phi_j \delta\tau = 0 \text{ untuk } i \neq j \quad \dots (28)$$

maka,

$$\int \psi^2 \delta\tau = \int \sum_i c_i^2 \phi_i^2 \delta\tau = \sum_i \int \phi_i^2 \delta\tau \quad \dots (29)$$

yang dikenal sebagai kondisi normalisasi, $\int \psi^2 \delta\tau$, menunjukkan kebolehjadian menemukan elektron di daerah tertentu pada orbital atom ϕ_i . Karena integrasi dilakukan pada seluruh ruang, harga tiap integral adalah satu, tetapi masih harus dikalikan dengan faktor c_i^2 . Pada aproksimasi LCAO (HMO) sederhana, c_i^2 mempunyai arti fisik sebagai kebolehjadian menemukan elektron dalam orbital

molekul, yang berhubungan dengan orbital atom ϕ_i atau lebih mudahnya bahwa, c_i^2 adalah kerapatan elektron pada atom i dalam orbital molekul.^(6,9)

Kerapatan elektron total pada atom, ϕ_i adalah jumlah dari kerapatan elektron yang didistribusikan oleh tiap-tiap elektron pada tiap-tiap orbital molekul, yaitu

$$q_i = \sum_j n_j c_{ij}^2 \quad \dots (30)$$

dimana c_{ij} adalah koefisien atom i pada orbital molekul ke- j , yang ditempati oleh n_j elektron. Penjumlahan dilakukan untuk seluruh orbital molekul.

2.2.4. Orde ikatan, P dan Valensi bebas, Fi

Orde ikatan mobil parsial, p_{ik}^j , diperkenalkan oleh Coulson tahun 1932, untuk ikatan i - k pada orbital molekul (MO) ke- j , sebagai

$$p_{ik}^j = c_{ji} c_{jk} \quad \dots (31)$$

Sedangkan orde ikatan mobil total, atau lebih sederhananya orde ikatan adalah

$$p_{ik} = \sum_{\substack{\text{semua} \\ \text{elektron}}} p_{ik}^j = \sum_j n_j c_{ji} c_{jk} \quad \dots (32)$$

dimana n_j adalah jumlah elektron pada orbital molekul ke- j .

Orde ikatan berhubungan dengan kekuatan ikatan, karena hasil kali koefisien dari atom yang bersebelahan dapat ditafsirkan sebagai kerapatan elektron ikatan. Bila kedua koefisien besar dan sama tandanya, hasil kali adalah besar dan ikatannya kuat, yang menunjukkan keadaan bonding. Bila salah satu koefisiennya adalah nol, menunjukkan adanya simpul (node) pada atom, orde ikatan parsial sama dengan nol, dan merupakan keadaan non bonding. Terakhir, bila koefisiennya berbeda tanda,

menunjukkan adanya simpul diantara atom-atomnya dan orde ikatannya negatif, merupakan keadaan antibonding.^(6,9)

Coulson dan Longuet-Higgins menunjukkan bahwa energi elektron- π total merupakan fungsi kerapatan elektron dan orde ikatan:

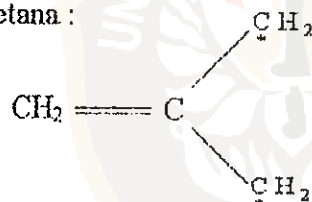
$$E_{\pi} = \sum_i q_i \alpha + 2 \sum_{i < k} \sum_k p_{ik} \beta \quad \dots (33)$$

Teorema ini untuk mengecek perhitungan setelah mendapatkan koefisien-koefisien, bisa juga digunakan untuk menghitung orde ikatan, yang jumlah orde ikatan pada semua ikatan sama dengan energi ikatan total.^(6,9)

Valensi bebas, F_i , didefinisikan oleh Coulson sebagai,

$$F_i = N_{\text{maks}} - N_i \quad \dots (34)$$

Dimana N_i adalah jumlah dari semua orde ikatan pada atom i dan N_{maks} adalah harga maksimumnya yang besarnya sama dengan $\sqrt{3}$. Harga N_{maks} didapatkan dari atom pusat pada trimetilen metana :



Orde ikatan pada trimetilen metana adalah $\frac{\sqrt{3}}{3}$, sehingga F untuk posisi ujung adalah

$$\sqrt{3} - \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{2}{3}\sqrt{3} = 1.16, \text{ sedangkan } F \text{ atom pusat adalah } \sqrt{3} - 3\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\right) = 0.$$

Untuk karbon aromatik harga F sekitar 0.4 dan untuk radikal bebas, beberapa posisi mempunyai harga F sebesar satu.

Jika suatu atom mempunyai harga valensi bebas (F_i) lebih besar dari nol, maka atom tersebut masih mempunyai kemampuan untuk berikatan yang belum dipakai, sehingga kereaktifan dapat ditunjukkan oleh valensi bebas.^(6,9)

2.2.5. Heteroatom (variasi α dan β)

Harga α dan β untuk atom bukan C tidak sama dengan harga α dan β atom C, hal ini dipengaruhi oleh keelektronegatifan atom bukan C tersebut. Penerapan orbital molekul Huckel (HMO) sederhana untuk atom bukan C pada Senyawa indikator asam basa dilakukan dengan merubah harga α dan β sebagai berikut,

$$\alpha_x = \alpha + h_x \beta_0 \quad \dots (35)$$

$$\beta_{cx} = k_{cx} \beta_0 \quad \dots (36)$$

dengan α = integral Coulomb atom C

α_x = integral Coulomb atom bukan C

β_0 = integral resonansi antara atom C - C dalam benzena

β_{cx} = integral resonansi antara atom C - X

h_x dan k_{cx} adalah parameter empiris atom bukan C

Parameter h_x dan k_{cx} biasanya diperoleh dari pendekatan teoritis, kemudian diterapkan ke beberapa molekul atom bukan karbon, selanjutnya dilakukan penyesuaian secara sistematis agar diperoleh harga h dan k terbaik, yang sesuai dengan sifat kimia maupun sifat fisik molekul eksperimental.

Untuk mendekati harga h_x yang sebenarnya adalah bahwa h_x sebanding dengan perbedaan keelektronegatifan atom x dengan atom C,

$$h_x = X_X - X_C \quad \dots (37)$$

X_X dan X_C skala keelektronegatifan atom-atom dalam tabel periodik unsur-unsur bersesuaian dengan perubahan muatan inti efektif. Untuk baris pertama tabel periodik $h_B < h_C < h_N < h_O < h_F$, dan untuk kolom pertama $h_S < h_O$ dan $h_{Cl} < h_F$.

Harga k_{cx} sangat dipengaruhi oleh jarak ikatan antara atom C dan X, sehingga harga k dari ikatan tunggal (k_{c-x} , misal pirol), ganda ($k_{c=x}$, misal pada piridin) akan berbeda. Pada umumnya untuk atom X yang sama, bila ikatan C – X makin pendek harga $k_{c-x} < k_{cx} < k_{c=x}$. Harga h dan k dari atom-atom bukan C belum seluruhnya diketahui, namun untuk keperluan pendekatan dapat digunakan tabel berikut ini,

Tabel 2.1. Parameter h dan k untuk heteroatom dalam penggunaan dengan teori LCAO sederhana⁹

Unsur	Integral Coulomb	Integral resonansi
Karbon		$k_{C-C} = 0.9$ $k_{CC} = 1.0$ $k_{C=C} = 1.1$
Nitrogen	$h_N^- = 0.5$ $h_N^0 = 1.5$ $h_N^+ = 2$	$k_{C-N} = 0.8$ $k_{CN} = 1.1$ $k_{N-O} = 0.7$
Oksigen	$h_O = 1$ $h_{\ddot{O}} = 2$	$k_{C-O} = 0.8$ $k_{C=O} = 1.1$
Fluor	$h_F = 3$	$k_{C-F} = 0.7$
Klor	$h_{Cl} = 2$	$k_{C-Cl} = 0.4$
Brom	$h_{Br} = 1.5$	$k_{C-Br} = 0.3$

2.2.6. Penggunaan teori orbital molekul Huckel (HMO)

Dalam menafsirkan spektra tampak dari indikator asam basa, partikel dalam kotak dan model HMO diterangkan secara umum dalam kimia fisik, pada konsep mekanika kuantum dan metodologinya. Penerapan laboratorium untuk model partikel dalam kotak untuk elektron π pada molekul yang mengandung sistem terkonjugasi (model elektron bebas) yang digunakan menerangkan panjang gelombang maksimum pada daerah serapan sinar tampak yang menandakan perubahan warna indikator asam basa, dan perubahan panjang gelombang terhadap pertambahan panjang sistem terkonjugasi.^①

Model HMO dapat juga digunakan untuk menerangkan daerah absorpsi pada molekul dengan sistem terkonjugasi yang merupakan syarat solusi dari determinan sekuler kepada energi kuantisasi elektron π yang diperbolehkan. Energi ini ditunjukkan dari dua parameter, yaitu :

1. α , integral Coulomb, merupakan pendekatan energi dari elektron dalam orbital 2p atom karbon.
2. β , integral resonansi atau integral ikatan, merupakan pendekatan dari energi interaksi antara dua orbital p dua atom.

Penggunaan HMO, kita menganggap nilai β untuk semua integral resonansi sesuai ke orbital 2p antara atom yang berikatan dan nol yang tidak berikatan. Contoh penggunaan sederhana HMO untuk menghitung energi (E) pada empat elektron π

dalam butadiena terkonjugasi dalam istilah α dan β . Solusi 4 x 4 matrik sekuler adalah :

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

dimana $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$ dan didapat determinan sekuler, $x^4 - 3x^2 + 1 = 0$, sehingga solusi

dari determinan sekuler dalam hubungan bertambahnya energi adalah :

$$E_1 = \alpha + 1.620\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.618\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.618\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.620\beta$$

Dimana, - α dan β berharga negatif.

- E_1 dan E_2 adalah energi ikatan molekul orbital mengandung empat elektron.
- E_3 dan E_4 adalah energi anti ikatan molekul orbital.

Energi terendah transisi elektron terjadi antara HOMO (E_2) dan LUMO (E_3). Energi serapan foton (ΔE) karena transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ diberikan oleh persamaan dibawah ini :

$$\Delta E = E_3 - E_2 = -1.23\beta$$

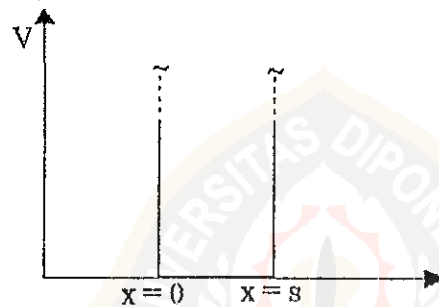
Untuk poliena linier, perbedaan energi (ΔE) adalah :

$$\Delta E = -4\beta \sin\left(\frac{\pi}{2(n+1)}\right) \quad \dots (38)$$

dimana n adalah jumlah atom pusat-pusat dalam molekul.

2.3. Partikel Dalam Kotak

Interpretasi spektra dan keraktifan molekul dapat dipelajari dengan teori partikel dalam kotak atau sering disebut teori elektron bebas (Free electron). Analogi molekul dengan partikel dalam kotak karena elektron dalam molekul tidak dapat lepas tetapi dapat berpindah pada ikatan-ikatan dalam molekul. Partikel dalam kotak adalah partikel dengan massa m terkurung diantara dua dinding kotak dengan batas $x = 0$ dan $x = s$, dengan energi potensial tak terhingga. Energi potensial di dalam kotak adalah nol, $V = 0$, kemudian menjadi tak hingga pada batas atau dinding kotak seperti terlihat pada gambar 2.5.



Gambar 2.5. Partikel kotak satu dimensi dengan batas-batas potensial $V = \infty$ pada $x = 0$ dan $x = s$, dan $V = 0$ pada $0 < x < s$

Persamaan Schrodinger pada kotak antara $x = 0$ dan $x = s$ dengan energi potensial nol $V = 0$, adalah :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E \psi \quad \dots (39)$$

penyelesaian umum persamaan diatas menghasilkan fungsi gelombang

$$\psi = A \sin kx + B \cos kx \quad \dots (40)$$

dengan,

$$E = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} \quad \dots (41)$$

dimana A , B , k , \hbar adalah tetapan, sedangkan m adalah massa partikel. Persamaan Schrodinger dengan potensial V sebagai berikut :

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V \psi = E \psi \quad \dots (42.a)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = (E - V) \psi \quad \dots (42.b)$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{-\hbar^2}{2m} (V - E) \psi \quad \dots (42.c)$$

Bila pada dinding atau batas kotak $\psi > 0$ (untuk x sedikit lebih kecil dari nol atau sedikit lebih besar dari s), dan karena ruas kanan persamaan (42.c) positif (karena V sangat besar sehingga melebihi E dan ψ positif) maka ψ molekul pada dinding dengan cepat menuju nilai tak terhingga. Hal ini tidak dapat diterima, menurut kriteria ψ harus bernilai berhingga sebaliknya bila pada dinding $\psi < 0$ turunan keduanya adalah negatif, ψ turun dengan cepat menuju nilai tak terhingga. $\psi < 0$ ini juga tidak memenuhi syarat-syarat fungsi gelombang. Karena $\psi > 0$ dan $\psi < 0$ tidak memenuhi syarat maka nilai ψ pada dinding yang dapat diterima sesuai syarat-syarat fungsi gelombang adalah $\psi = 0$. Karena fungsi gelombang harus kontinue, maka ψ diluar dinding (pada $x < 0$ dan $x > s$) harus sama dengan nol. Jadi pada $x = 0$ dan $x = s$ fungsi gelombang $\psi = 0$.

Dengan substitusi $\psi = 0$ pada $x = 0$ ke dalam persamaan-40 akan menghasilkan $B = 0$. Dengan demikian fungsi gelombang menjadi $\psi = A \sin kx$. Dengan cara yang sama yaitu substitusi $\psi = 0$ pada $x = s$ ke dalam persamaan-39 diperoleh $ks = 0, \pi, 2\pi, \dots$ atau $ks = n\pi$ dimana $n = 0, 1, 2, \dots$ dan disebut bilangan kuantum. Untuk $n = 0$ maka $ks = 0$ sehingga mengakibatkan $\psi = 0$ yang artinya partikel tidak ada dan ini tidak sesuai dengan penafsiran Born karena partikel harus selalu ada. Oleh karena itu n bilangan asli. Substitusi $ks = n\pi$ ke dalam persamaan-41 akan menghasilkan,

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ms^2} \quad \dots (43)$$

karena nilai A tidak mungkin nol maka konstanta A dapat ditentukan dengan cara normalisasi, yaitu :

$$\int_0^s \psi^2 dx = 1 \quad \dots (44)$$

menghasilkan $A = \left(\frac{2}{s}\right)^{\frac{1}{2}}$.

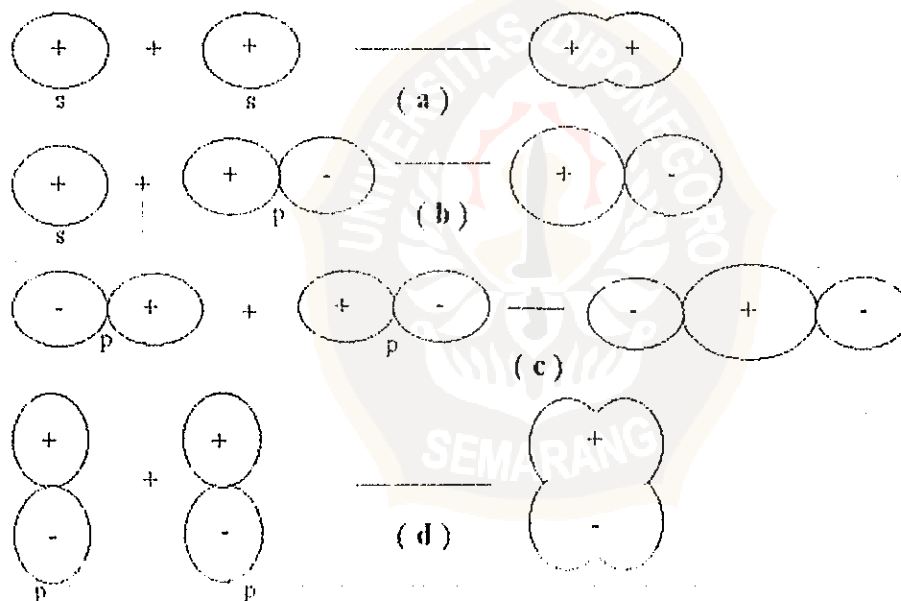
Pemisahan tingkat energi, ΔE , yang berdekatan adalah :

$$\Delta E = E_{(n+1)} - E_n = \frac{(2n+1)h^2}{8ms^2} \quad \dots (45)$$

dari persamaan-48, selisih energi orbital molekul yang tidak ditempati (LUMO) dengan orbital molekul yang ditempati (HOMO) dapat ditentukan.

2.4. Orbital σ dan Orbital π

Orbital σ adalah orbital molekul yang terbentuk dan simetris terhadap rotasi keliling ikatan atau orbital molekul yang mempunyai simetri silindris disekitar sumbu antar inti. Sedangkan orbital- π adalah orbital molekul yang tidak simetris terhadap rotasi keliling ikatan. Orbital σ merupakan orbital yang terjadi dari tumpang tindih antara dua orbital atom s, orbital atom s dengan orbital atom p, dan dua orbital atom p yang searah dengan sumbu antar inti. Orbital- π terjadi dari tumpang tindih antara dua orbital atom p yang tegak lurus dengan sumbu antar inti dan dapat bertumpang tindih pada semua sisi yang dapat bersifat konstruktif atau destruktif.



Gambar 2.6. Orbital σ dan orbital- π

(a), (b), (c) Pembentukan Orbital σ

(d) Pembentukan orbital- π