

4 Metoda untuk sistem atom banyak dan penerapannya

Jika atom adalah sebuah bola yang padat, mereka tidak dapat berikatan satu dengan yang lainnya. Atom yang sebenarnya dapat membuat ikatan kimia dan mereka juga dapat mentransfer elektron untuk membentuk ion. Ion juga dapat berikatan dengan atom. Proses pembentukan ikatan seperti ini akan menghasilkan kompleks, klaster, polimer dan kristal. Sistem-sistem yang merupakan kombinasi dari atom dan ion terdiri atas inti dan elektron, yang berinteraksi satu dengan lainnya melalui gaya Coulomb. Dalam bab ini kita akan mempelajari bagaimana inti dan elektron membentuk molekul berdasarkan atas perlakuan mekanika kuantum terhadap sistem diatomik dan poliatomik.

4.1 Gerakan elektron dan inti atom

4.1.1 Operator Hamiltonian untuk inti atom dan elektron

Marilah kita meninjau sistem yang terdiri dari elektron dan inti. Sistem yang demikian itu termasuk di dalamnya adalah molekul, ion, kompleks, kristal dan seluruh material lainnya. Dalam usaha untuk membuat perlakuan atau perhitungan secara mekanika kuantum, beberapa simbol harus diperkenalkan. Untuk pembahasan atau perhitungan yang sistematis, Z_A dan Z_B menyatakan bilangan atom masing-masing untuk atom A dan B dan jarak antar keduanya dinyatakan dengan R_{AB} , sebagaimana ditunjukkan dalam Gambar 4.1. r_{ij} menyatakan jarak antara elektron i dan j dan R_{Ai} menyatakan jarak antar atom A dan elektron i . Operator Laplacian dan masa untuk atom A dan elektron i dinyatakan masing-masing oleh Δ_A , Δ_i , M_A , dan m . Dengan menggunakan simbol atau notasi ini, operator Hamiltonian dapat dinyatakan sebagai sebuah penjumlahan dari lima suku-suku berikut. .

$$\hat{H} = K_n + K_e + U_{nn} + U_{ne} + U_{ee} \quad (4.1)$$

$$\text{(Energi kinetik untuk inti)} \quad K_n = \sum_A \left(-\frac{\hbar^2}{2M_A} \right) \Delta_A \quad (4.2)$$

$$\text{(Energi kinetik untuk elektron)} \quad K_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \Delta_i \quad (4.3)$$

(Energi potensial untuk interaksi antar inti atom)

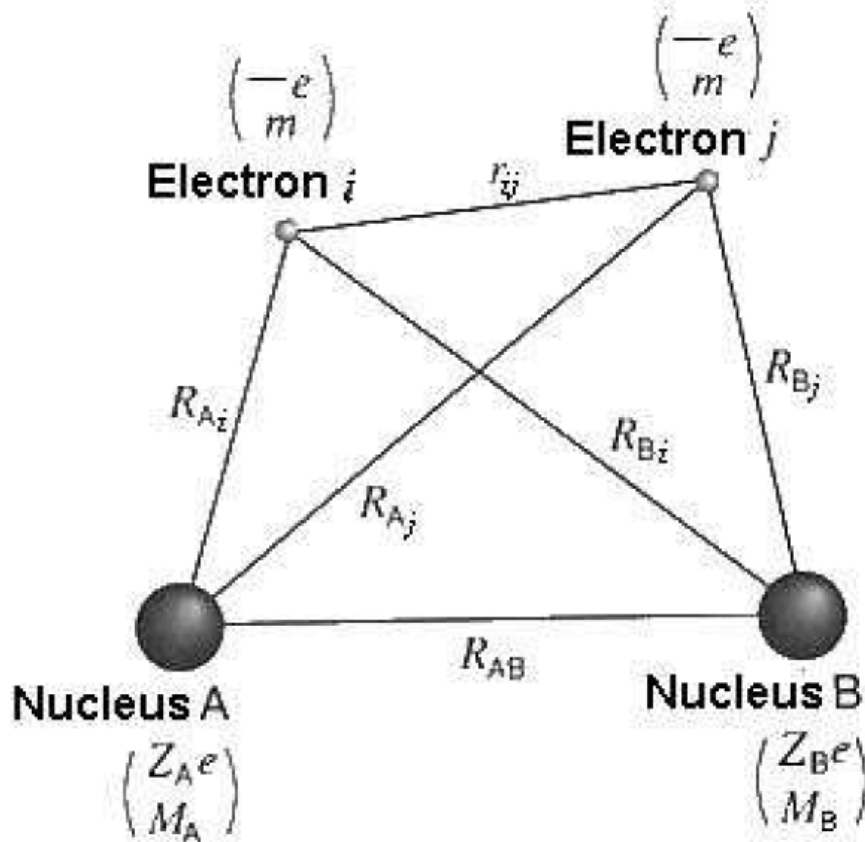
$$U_{nn} = \sum_{A>B} \left(\frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \right) \quad (4.4)$$

(Energi potensial untuk interaksi antar inti atom dan elektron)

$$U_{ne} = \sum_A \sum_i \left(-\frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{Ai}} \right) \quad (4.5)$$

(Energi potensial untuk interaksi antar elektron)

$$U_{ee} = \sum_{i>j} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right) \quad (4.6)$$



Gambar 4.1 Sebuah sistem yang terdiri dari inti dan elektron

Simbol A dan i dalam Σ menunjukkan bahwa penjumlahan harus dilakukan masing-masing untuk seluruh atom atau seluruh elektron. Simbol $A > B$ dan $i > j$ dalam Σ menyatakan bahwa penjumlahan harus dilakukan untuk satu pasangan inti atau elektron tanpa pengulangan.

Operator Hamiltonian yang diberikan di atas dapat diterapkan pada sistem khusus seperti pada sebuah sistem yang terdiri dari hanya sebuah inti dan juga sebuah sistem dengan hanya satu elektron. Jika hanya terdapat satu inti, U_n dapat diabaikan dan penjumlahan terhadap A hanya mengandung satu kontribusi dari inti. Untuk sistem dengan satu elektron, U_e dapat diabaikan dan penjumlahan terhadap i hanya mengandung satu kontribusi yang disebabkan oleh elektron. Lebih lanjut, untuk sistem yang tidak memiliki elektron, K_p , U_m , U_e diabaikan dan untuk sistem tanpa inti atom maka K_p , U_m dan U_e diabaikan. Ini akan membuat Hamiltonian \hat{H} yang diberikan pada persamaan (4.1) dapat diterapkan pada setiap sistem yang terdiri dari sembarang jumlah inti dan elektron.

Ketika kita tidak memperdulikan perbedaan antara inti dan elektron, operator Hamiltonian \hat{H} untuk sebuah sistem yang mengandung partikel dengan masa M_i , M_j dan muatan listrik Q_i , Q_j dapat dinyatakan dengan cara yang sangat lebih sederhana dengan rumus berikut.

$$\hat{H} = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2M_i} \right) \Delta_i + \sum_{i>j} \left(\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}} \right) \quad (4.7)$$

Terdapat beberapa alasan mengapa dalam perlakuan di atas kita mencatat adanya perbedaan antara inti dan elektron sebagaimana didiskusikan di bawah ini.

4.1.2 Pemisahan gerakan inti dan elektron

Ketika sebuah gaya F bekerja pada sebuah benda dengan masa M , benda tersebut akan mengalami percepatan sebesar $a = F/M$. Hal ini sangat jelas untuk dipahami dengan menggunakan persamaan Newton untuk gerak, $F = Ma$. Sekarang, marilah kita mengandaikan bahwa gaya F bekerja secara independen pada dua buah benda dengan masa yang berbeda yaitu M dan m . Besarnya percepatan yang dimiliki pada kedua benda tersebut adalah F/M dan F/m , dan rasio antara keduanya adalah $(F/M)/(F/m) = m/M$. Jika M sangat besar dibandingkan dengan m maka rasio ini akan mendekati nol. Dengan demikian maka percepatan pada benda dengan masa besar (M) dapat diabaikan jika dibandingkan dengan benda yang bermasa kecil (m). Konsekuensinya adalah pada hukum aksi-reaksi, sebuah pasangan gaya dengan besaran yang sama dan bekerja pada dua benda dengan perbedaan rasio

masa yang besar, benda yang berat akan sulit untuk bergerak sedangkan benda yang ringan akan sangat mudah untuk bergerak. Dengan demikian, gerakan dari sebuah partikel berat dapat diabaikan jika dibandingkan dengan gerak pada partikel ringan dengan kata lain, sepanjang gerakan partikel ringan yang menjadi perhatian utama, kita bisa menyatakan bahwa partikel berat berada pada posisi diam yang tetap.

M. Born dan J. B. Oppenheimer menerapkan sebuah ide yang didasarkan pada rasio masa yang besar pada sistem yang terdiri dari inti dan elektron, dan pada tahun 1927 mereka memperkenalkan sebuah pendekatan adiabatik atau pendekatan Born-Oppenheimer di mana inti atom adalah tetap ketika kita sedang meninjau gerak elektron. Dalam pendekatan ini, kita mengabaikan K_n dari \hat{H} yang lengkap pada persamaan di atas dan Hamiltonian \hat{H}_e berikut yang disebut sebagai Hamiltonian elektronik digunakan.

$$\hat{H}_e = K_e + U_n + U_{ne} + U_e \quad (4.8)$$

Di sini, U_n dapat diabaikan untuk masalah-masalah yang berkaitan dengan gerakan elektron, karena di dalamnya tidak terdapat koordinat elektron. Dalam usaha untuk membahas kestabilan sistem atau gaya yang bekerja pada inti, U_m sebaiknya dimasukkan ke dalam \hat{H}_e . Marilah kita mengandaikan bahwa persamaan eigen untuk He yang juga persamaan eigen untuk elektron-elektron $\hat{H}_e \psi = u \psi$ telah berhasil dipecahkan. Untuk lebih menjelaskan arti dari koordinat, koordinat inti dan koordinat elektron masing-masing dinyatakan oleh R dan r . Dengan notasi ini, persamaan eigen untuk elektron dinyatakan dengan

$$\hat{H}_e(R, r) \psi(R, r) = u(R) \psi(R, r) \quad (4.9)$$

Kita perlu dicatat di sini bahwa R merepresentasikan parameter dari koordinat inti atom yang tetap. Jika R bergeser maka \hat{H}_e akan berubah dan akan menghasilkan fungsi eigen ψ dan nilai eigen u yang termodifikasi. Ketika $\psi(R, r)$ telah diperoleh, maka kemudian kita dapat mengetahui distribusi probabilitas untuk menemukan elektron di sekitar inti atom yang diam. Demikian pula, saat $u(R)$ dapat ditentukan, kita akan mengetahui energi pada konfigurasi inti yang diam. Nilai-nilai dari fungsi $u(R)$ bergantung pada R . Penurunan pada u akan mengakibatkan situasi yang lebih stabil secara energetik dan peningkatan u akan membawa pada sistem yang tidak stabil. Ini memberi arti bahwa $u(R)$ adalah energi potensial untuk gerakan inti atom yang perubahannya bergantung pada posisi-posisi relatif dari inti atom. Hal ini dapat terlihat pada arti dari Hamiltonian yang lengkap \hat{H} yang dinyatakan oleh $\hat{H} = K_n + \hat{H}_e$,

dan juga dari arti Hamiltonian berikut yang dapat diturunkan dari \hat{H} dengan mengganti \hat{H}_e dengan nilai eigen $u(R)$.

$$\hat{H}_n = K_n + u(R) \quad (4.10)$$

\hat{H}_n adalah Hamiltonian untuk gerakan inti dalam pendekatan adiabatik, K_n adalah energi kinetik dan $u(R)$ menyatakan energi potensial. Dalam ruang lingkup ini maka $u(R)$ disebut sebagai potensial adiabatik. Sebagaimana akan didiskusikan di bawah ini, dari fungsi $u(R)$ kita dapat memperoleh informasi tentang konfigurasi inti yang stabil (seperti struktur molekul untuk molekul), panas dari reaksi (berkaitan dengan energi ikatan dari molekul diatomik) dan kekuatan dari ikatan kimia.

Marilah kita menyelesaikan persamaan eigen \hat{H} dalam persamaan (4.1).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4.11)$$

Nilai eigen E adalah untuk energi total termasuk di dalamnya untuk gerakan elektron dan inti atom. Dengan memperhatikan bahwa fungsi eigen $\psi(R, r)$ dalam persamaan (4.9) untuk gerakan elektron menggambarkan perilaku elektron dengan inti yang hampir diam, kita dapat mengasumsikan bentuk berikut untuk fungsi gelombang Ψ .

$$\Psi(R, r) = \phi(R)\psi(R, r) \quad (4.12)$$

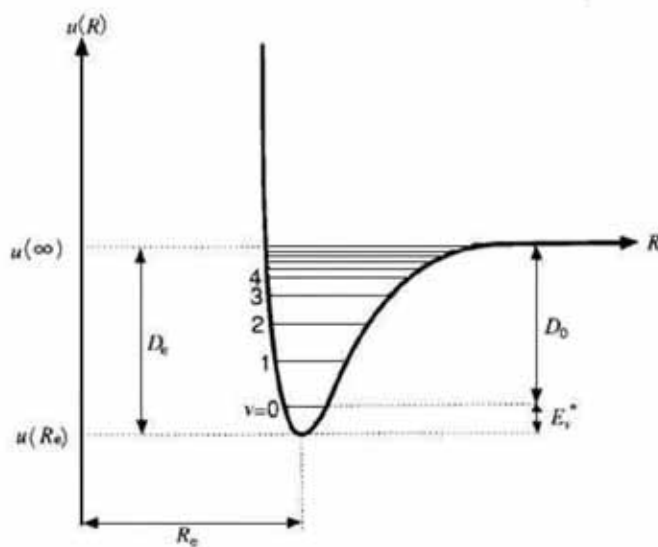
Dengan memasukkan persamaan (4.12) ke dalam persamaan (4.11) diikuti dengan penggunaan persamaan (4.9), pendekatan dari $\Delta_A \psi(R, r) = 0$ dan berdasarkan pada pertimbangan di atas tentang perubahan yang lambat untuk $\psi(R, r)$ terhadap R , maka kita akan mendapatkan persamaan berikut.

$$\hat{H}_n \phi(R) = E \phi(R) \quad (4.13)$$

Dengan mencari solusi dari persamaan ini, kita akan mendapatkan tingkat-tingkat energi baik itu untuk gerakan inti maupun gerakan elektron. Energi yang diperoleh dari persamaan (4.13) mengandung energi translasi, rotasi dan vibrasi disamping energi untuk gerakan elektron. Metoda-metoda untuk memisahkan gerak translasi, rotasi dan vibrasi telah dipelajari pada bagian 1.12 yaitu pada sistem dengan dua partikel (molekul diatomik)

4.1.3 Potensial adiabatik untuk molekul diatomik

Ketika potensial adiabatik diberikan untuk sebuah sistem poliatomik, berbagai sifat dapat ditentukan. Marilah kita mempelajari sifat-sifat ini untuk sistem diatomik sebagai sebuah contoh. $u(R)$ untuk sebuah molekul diatomik secara umum adalah sebuah kurva yang ditunjukkan pada Gambar 4.2. R adalah jarak antar inti atau dua atom yang terpisah berkaitan dengan limit pemisahan $R \rightarrow \infty$. Dalam gambar, $u(R)$ akan menurun jika kita bergerak dari $R = \infty$ menuju jarak yang lebih pendek antara dua buah inti. Kedua inti secara bersama-sama akan mengalami gaya tarik-menarik yang berkaitan dengan menurunnya energi. Ini berarti bahwa terdapat gaya ikat. Penurunan jarak yang berlanjut akan menyebabkan nilai minimum dari $u(R)$ pada suatu jarak R_e dan untuk jarak yang lebih dekat lagi $u(R)$ akan meningkat secara cepat. Ini memberikan indikasi bahwa untuk $R < R_e$, atom-atom akan saling tolak-menolak secara kuat. Gaya F dapat didefinisikan sebagai $F = dU/dR$, yang secara formal menyatakan sebuah gaya yang bekerja sepanjang jarak antar atom R . Untuk $R < R_e$ F akan menjadi positif dan menyebabkan gaya tolak-menolak antar inti. Untuk $R > R_e$ akan menjadi negatif dan akan menyebabkan gaya tarik-menarik antar inti. R_e disebut sebagai jarak keseimbangan antar inti yang juga berarti panjang ikatan atau jarak interatomik yang merupakan sebuah konstanta yang sangat penting yang menentukan struktur molekul.



Gambar 4.2 Kurva potensial energi untuk sebuah molekul diatomik

Besarnya energi stabilisasi yang berkaitan dengan pembentukan sebuah molekul disebut sebagai energi ikatan dan didefinisikan dalam besaran D_e berikut ini.

$$D_e = u(\infty) - u(R_e) \quad (4.14)$$

Energi ikatan secara kasar sama dengan energi disosiasi, meskipun beberapa koreksi untuk energi termal dan energi titik nol (*zero point energy*) perlu dilakukan jika kita ingin membandingkannya secara langsung dengan panas reaksi yang diukur. Jika energi ikatan kecil, koreksi untuk energi panas menjadi sangat penting. Ketika temperatur sangat tinggi dan energi termal melampaui energi ikatan, molekul akan cenderung untuk terurai dan menjadi tidak stabil.

Pada daerah di sekitar titik keseimbangan $R = R_e$ dalam kurva potensial adiabatik $u(R)$, gaya pembalik (*restoring force*) akan muncul dan besarnya akan sebanding dengan $\Delta R = R - R_e$. Menurut hukum Hooke ($F = -k\Delta R$), ikatan yang memanjang akan cenderung untuk mengkerut dan sebaliknya ikatan yang mengkerut akan cenderung untuk memanjang. Gaya yang konstan memberikan indikasi bahwa besaran dari konstanta pegas dapat diperoleh dari turunan kedua $u(R)$ sebagai berikut.

$$k = \frac{d^2 u}{dR^2} \text{ (diferensiasi harus dilakukan pada } R = R_e) \quad (4.15)$$

Rumus ini dapat diturunkan dari ekspansi deret pangkat untuk $u(R)$ dalam suku-suku $\Delta R = R - R_e$ di sekitar $R = R_e$. Sebuah diferensiasi akan menghasilkan gaya F yang kemudian diikuti oleh perbandingan terhadap hukum Hooke, pengabaian terhadap suku yang lebih tinggi akan memberikan rumusan untuk k .

Ketika konstanta gaya k untuk ikatan pegas bersama dengan masa tereduksi diketahui, frekuensi vibrasi dalam pendekatan harmonik diberikan oleh persamaan berikut.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.16)$$

Energi titik nol E_v^0 dari osilator harmonik diberikan oleh

$$E_v^0 = \frac{1}{2} h \nu = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.17)$$

Keadaan dasar dari sebuah molekul diatomik bukan merupakan energi minimum dari potensial adiabatik. Ini jelas berkaitan dengan penjelasan dari energi titik-nol dalam bagian 1.10. Karenanya, energi total yang

diperlukan untuk pemecahan (energi disosiasi) D_0 lebih kecil dari energi ikatan D_e dengan adanya energi titik nol vibrasi E_v^0 .

$$D_0 = D_e - E_v^0 \quad (4.18)$$

Sebagaimana dapat dilihat di atas, kurva energi potensial adiabatik akan memberikan beberapa kuantitas penting sebagai berikut.

- (1) Panjang ikatan (keseimbangan jarak antar inti) R_e
- (2) Energi ikatan D_e
- (3) Konstanta pegas dari ikatan (konstanta gaya) k
- (4) Frekuensi vibrasi ν
- (5) Energi vibrasi titik nol E_v^0
- (6) Energi disosiasi D_0

Contoh 4.1 P. M. Morse mengusulkan sebuah rumus eksperimental dari kurva potensial adiabatik untuk molekul diatomik yang diberikan oleh

$$M(R) = D[e^{-2(R-R_0)/a} - 2e^{-(R-R_0)/a}]$$

Ini disebut sebagai potensial Morse. Dengan menggunakan potensial ini, dapatkan (1) jarak keseimbangan antar inti R_e , (2) Energi ikatan D_e , (3) Konstanta gaya k , dan (4) Frekuensi vibrasi ν . Dalam perhitungan ν , asumsikan sebuah osilator harmonik dengan masa tereduksi μ .

(Jawaban) Dalam masalah ini kita dapat menuliskan $u(R) = M(R)$, dan kita memperoleh

$$\begin{aligned}\frac{du}{dR} &= D \left[-\frac{2}{a} e^{-2(R-R_0)/a} - 2 \left(-\frac{1}{a} \right) e^{-(R-R_0)/a} \right] \\ &= D \left(-\frac{2}{a} \right) \left[e^{-(R-R_0)/a} - 1 \right] e^{-(R-R_0)/a}\end{aligned}$$

Untuk memenuhi kondisi keseimbangan, nilai dari persamaan ini haruslah sama dengan nol. Dengan demikian tanda kurung disebelah kanan harus sama dengan nol dan kita akan mendapatkan kondisi yaitu $R = R_0$.

Karenanya,

$$R_e = R_0 \quad (1)$$

Berikutnya kita menghitung $D_e = u(\infty) - u(R_e)$.

$$D_e = M(\infty) - M(R_0) = 0 - D[1 - 2] = D \quad (2)$$

Kemudian kita menghitung $k = d^2u/dR^2$.

$$\begin{aligned}k &= \frac{d^2M}{dR^2} \\ &= D \left[\left(-\frac{2}{a} \right)^2 e^{-2(R-R_0)/a} - 2 \left(-\frac{1}{a} \right)^2 e^{-(R-R_0)/a} \right]\end{aligned}$$

Dengan memasukkan kondisi keseimbangan $R = R_e = R_0$, kita memperoleh

$$k = D \left[\left(\frac{2}{a} \right)^2 - 2 \left(\frac{1}{a} \right)^2 \right] = \frac{2D}{a^2} \quad (3)$$

Dengan mengasumsikan bentuk sebagai sebuah osilator harmonik,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dengan memasukkan persamaan di atas (3) untuk k dalam persamaan ini kita akan memperoleh

$$\nu = \frac{1}{2\pi a} \sqrt{\frac{2D}{\mu}}$$

4.2 Gaya ikat dan kerapatan elektron

Dalam bagian sebelumnya kita mempelajari hubungan antara kemiringan potensial adiabatik dan gaya ikat. Dalam bagian ini kita akan mempelajari bagaimana gaya-gaya ikat yang menghubungkan inti atom berkaitan dengan perilaku mekanika kuantum dan menjelaskan hal yang menyebabkan ikatan kimia.

4.2.1 Gaya-gaya yang bekerja pada inti dan teorema elektrostatik Feynman

Gaya yang bekerja pada masing-masing atom dapat dihitung melalui proses diferensiasi potensial adiabatik u terhadap masing-masing koordinat inti. Sebagai contoh, gaya yang bekerja pada inti A $(F_A)_x$, sepanjang koordinat x (x_A) diberikan oleh persamaan berikut.

$$(F_A)_x = -\frac{du}{dx_A} \quad (4.19)$$

R. P. Feynman memberikan sebuah teori pada tahun 1939 yang menyatakan bahwa sisi sebelah kanan dalam persamaan (4.19) berhubungan dengan distribusi spasial elektron berdasarkan pada pendekatan adiabatik. $\rho(x,y,z)dxdydz$ diperkenalkan sebagai sebuah kuantitas yang mengindikasikan berapa banyak elektron yang berada dalam sebuah elemen volume $dxdydz$. ρ adalah sebuah besaran yang bergantung pada koordinat spasial dan disebut sebagai kerapatan elektron. Kerapatan ini berkaitan dengan semua elektron yang berada dalam sistem dan dengan demikian disebut sebagai rapat elektron total. Harus diperhatikan di sini bahwa ρ adalah besaran kerapatan bukannya probabilitas kerapatan dengan demikian, integrasi terhadap ρ pada seluruh ruang akan menghasilkan jumlah total elektron N .

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,y,z)dxdydz = N \quad (4.20)$$

Kerapatan elektron ρ dapat dihitung dari persamaan berikut dengan syarat bahwa fungsi-fungsi orbital yang terisi ϕ_i dan juga bilangan okupasinya n_i diketahui.

$$\rho = \sum_i n_i |\phi_i|^2 \quad (4.21)$$

Dari prinsip Pauli, bilangan okupasi n_i adalah 0, 1, atau 2, bergantung pada konfigurasi elektron. Jika ρ diperoleh dengan mekanika kuantum, distribusi spasial muatan negatif yang disebabkan oleh elektron diberikan oleh $-e\rho(x,y,z)dxdydz$.

Gaya yang bekerja pada inti dapat diekspresikan dengan kerapatan elektron sebagai berikut.

[Teorema elektrostatik Feynman]

Gaya yang bekerja pada sebuah inti merupakan gaya resultan dari penjumlahan semua gaya tolak-menolak elektrostatik yang disebabkan oleh seluruh kerapatan elektron. Ini disebut sebagai teorema elektrostatik Feynman.

Dikarenakan gaya resultan adalah sebuah besaran vektor, penjumlahannya harus dilakukan dengan memperhatikan arah. Sebagaimana telah dipelajari pada Bab 1, gaya elektrostatik yang bekerja pada atom A, yang berada pada posisi vektor \mathbf{R}_A , dengan sebuah bilangan atom Z_A dan dengan muatan listrik $Q_A = Z_A e$ yang disebabkan oleh sebuah muatan listrik Q yang ditempatkan pada sebuah vektor posisi \mathbf{r} diberikan oleh

$$F = \frac{QQ_A}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2} \quad (F < 0 \text{ untuk tarik menarik, } F > 0 \text{ untuk tolak menolak})$$

Dalam perumusan ini, arah dari vektor-vektor tidak dispesifikasi. Vektor gaya memiliki arah yang berlawanan dengan posisi dari muatan yang lain, ketika gaya tersebut merupakan gaya tolak menolak antara muatan dengan tanda yang sama. Vektor unit dari arah ini dinyatakan sebagai $-(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|$. Dengan menggunakan hubungan ini, vektor gaya \mathbf{F} pada atom A yang disebabkan oleh sebuah muatan listrik Q yang ditempatkan pada \mathbf{r} diberikan oleh

$$\mathbf{F} = \frac{QQ_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} = -Q\mathbf{E}_A(\mathbf{r}) \quad (4.22)$$

Di sini ,

$$\mathbf{E}_A(\mathbf{r}) = \frac{Q_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^3} \quad (4.23)$$

\mathbf{E}_A merepresentasikan gaya pada sebuah unit muatan pada \mathbf{r} yang disebabkan oleh muatan pada inti A dan ini disebut sebagai medan listrik. Persamaan (4.22) menyatakan reaksi yang memiliki besaran gaya yang sama pada arah yang berlawanan terhadap gaya pada sebuah muatan listrik Q pada \mathbf{r} dalam pengaruh medan listrik yang disebabkan oleh inti A.

Argumen-argumen di atas akan memberikan teorema berikut.

[Teorema] Gaya elektrostatis yang bekerja pada sebuah partikel bermuatan sama dengan gaya resultan dari seluruh reaksi terhadap gaya-gaya pada partikel bermuatan yang lain yang disebabkan oleh partikel itu sendiri.

Dengan menggunakan teorema ini dan perumusan medan listrik, maka sebuah ekspresi matematika untuk vektor gaya \mathbf{F}_A yang bekerja pada sebuah inti A yang berasal dari teorema elektrostatis Feynman dapat ditulis sebagai berikut.

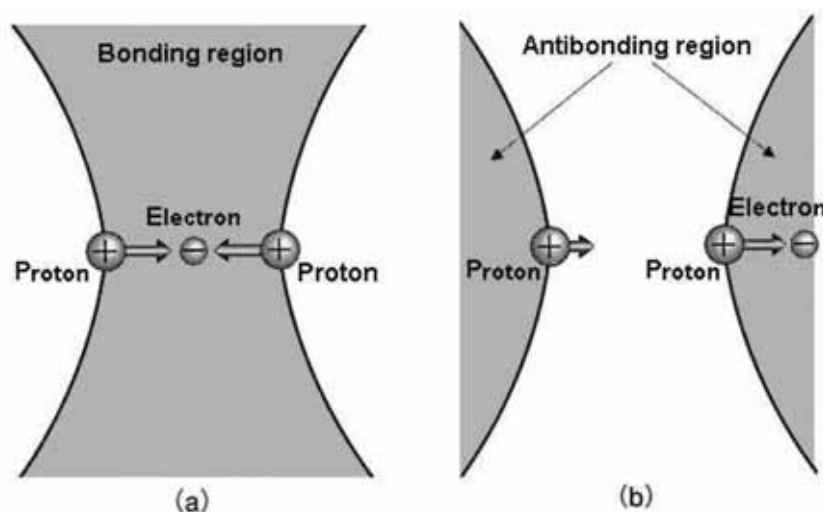
$$\mathbf{F}_A = \int e\rho(\mathbf{r})\mathbf{E}_A(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \sum_{B(B \neq A)} eZ_B\mathbf{E}_A(\mathbf{R}_B) \quad (4.24)$$

Dalam rumus ini, elemen volume tiga dimensi $dx dy dz$ ditulis sebagai $d\mathbf{r}$. Integrasi terhadap suku pertama di sisi kanan pada persamaan (4.24) adalah gaya resultan tarik-menarik yang disebabkan oleh kerapatan elektron yang terdistribusi secara spasial dan suku kedua adalah gaya resultan yang disebabkan oleh inti lain yang memiliki bilangan atom Z_B . Karena arah dari \mathbf{E}_A didefinisikan pada arah muatan yang lain, gaya tarik-menariknya adalah positif sementara gaya tolak-menolaknya adalah negatif di dalam persamaan (2.24).

4.2.2 Daerah ikatan dan daerah anti ikatan

Apakah kerapatan elektron akan memberikan gaya tarik-menarik atau tolak menolak, hal itu akan bergantung secara sederhana pada di daerah mana kerapatan elektron tersebut diletakkan secara spasial. Dalam usaha untuk memahami hal ini, marilah kita mempelajari dua kasus yang ditunjukkan dalam Gambar 4.3, (a) sebuah elektron diletakkan di tengah antara dua buah proton dan (b) sebuah elektron diletakkan di luar pada jarak setengah dari jarak antara proton.

Dalam kasus (a), jarak antara elektron di titik tengah dan sebuah proton adalah setengah dari jarak antara proton dan dengan demikian gaya tarik-menarik pada proton yang disebabkan oleh elektron adalah empat kali lebih besar dibandingkan dengan gaya tolak menolak antar proton (lihat Contoh 1.2). Pada situasi (a), kedua proton akan mendekat satu dengan yang lainnya, disebabkan oleh gaya tarik-menarik elektron melebihi gaya tolak antara proton. Dalam kasus (b), proton berada dekat dengan elektron akan tertarik keluar oleh elektron dengan besaran gaya yang sama dengan kasus dalam (a), di mana proton yang lain dalam jarak yang jauh ditarik kearah yang sama akan tetapi sangat lemah dengan besaran $(1/3)^2$ kali dari gaya yang bekerja pada proton dalam jarak yang pendek. Meskipun dalam kasus ini elektron menarik kedua proton ke arah kanan, proton yang terdekat akan tertarik lebih kuat dan akan mengakibatkan pemisahan relatif dari proton. Efek yang terjadi dalam (b) akan mempercepat gaya tolak-menolak antara dua buah proton.



Gambar 4.3 Daerah ikatan dan daerah anti ikatan

Berdasarkan pada ilustrasi dalam Gambar 4.3, gaya-gaya pada sebuah pasangan muatan positif yang disebabkan oleh muatan negatif dapat diklasifikasikan dalam kasus-kasus sebagai berikut.

- (1) Gaya yang disebabkan oleh muatan negatif mengikat dua buah inti secara relatif.
- (2) Gaya yang disebabkan oleh muatan negatif memisahkan dua inti secara relatif.

Klasifikasi ini membagi setiap titik spasial ke dalam daerah terikat (daerah ikatan) dan daerah tidak terikat (daerah anti ikatan) atau perbatasan antara daerah terikat dan tidak terikat.

Ketika sepasang inti saling tarik-menarik oleh gaya yang disebabkan oleh kerapatan elektron dalam daerah terikat, yang menghilangkan gaya tolak-menolak di antara mereka, inti-inti tersebut secara bersama-sama terikat dan membentuk ikatan. Mekanisme ini akan menghasilkan sebuah ikatan kimia yang disebabkan oleh perilaku kerapatan elektron. Ketika sebuah ikatan kimia telah dihasilkan donasi-resepsi oleh oksidasi-reduksi, penyerapan cahaya atau variasi dari vibrasi distribusi elektron yang disebabkan oleh atom atau molekul lain dapat menyebabkan perubahan pada keseimbangan antara gaya ikat dan gaya anti ikatan. Bergantung pada situasi, ikatan dapat dikuatkan dan menjadi pendek dan sebaliknya ikatan dapat dilemahkan dan menjadi panjang atau bahkan terputus. Dalam cara ini, bergantung pada bagaimana kerapatan elektron terdistribusi pada daerah ikatan dan anti ikatan, ikatan-ikatan kimia dapat dibuat atau diputus.

4.2.3 Teorema virial

Kita telah mempelajari bahwa gaya ikatan disebabkan oleh aksi dari kerapatan elektron. Teorema elektrostatik Feynman, akan tetapi, akan kehilangan signifikansinya jika kerapatan elektron tidak secara akurat diperoleh. Kerapatan elektron yang akurat memerlukan fungsi gelombang yang akurat. Dalam usaha untuk melakukan tes terhadap akurasi fungsi gelombang, teorema virial berikut sering digunakan.

Teorema virial dinyatakan dengan menggunakan jarak antar inti R sebagai berikut.

$$2\langle K \rangle + \langle U \rangle + R \frac{du(R)}{dR} = 0 \quad (4.25)$$

$u(R)$ adalah potensial adiabatik dalam pendekatan Born-Oppenheimer, dan $\langle K \rangle$ dan $\langle U \rangle$ adalah nilai ekspektasi masing-masing untuk energi kinetik dan energi potensial. Pada jarak keseimbangan antar inti, suku terakhir dalam persamaan (4.25) adalah sama dengan nol dan dengan demikian kuantitas berikut akan sama dengan 2.

$$-\frac{\langle U \rangle}{\langle K \rangle} = 2 \quad (4.26)$$

Nilai yang dihitung pada sisi sebelah kiri akan berbeda dengan 2, jika fungsi gelombang tidaklah akurat, dan rasio ini disebut sebagai rasio virial dalam persamaan (4.26) dan memiliki arti penting untuk melakukan tes terhadap kualitas fungsi gelombang. Persamaan (4.26) juga dapat diterapkan pada sebuah atom. Hubungan dalam persamaan (4.26) secara umum berlaku untuk sebuah sistem dengan sebuah energi potensial dengan perbandingan terbalik dari pangkat terhadap jarak seperti pada gaya Coulomb.

4.3 Metoda orbital molekul

Sebuah fungsi orbital menyatakan gerakan elektron dan disebut sebagai orbital atomik (AO) untuk sebuah atom dan orbital molekul (MO) untuk sebuah molekul. Sebuah pendekatan dengan menggunakan orbital molekul untuk berbagai masalah dalam kimia disebut sebagai metoda orbital molekul. Sebuah teknik yang fundamental untuk memperoleh orbital molekul adalah metoda SCF yang didasarkan pada persamaan Hatree-Fock yang telah dipelajari pada bagian 3.3. Pada bagian ini, kita akan mempelajari sebuah metoda SCF dengan menggunakan kombinasi linier sebagai cara yang paling ampuh dalam kimia kuantum dan juga aplikasinya pada metoda orbital molekul.

Hingga sekitar tahun 1980, bidang ini telah menjadi bidang yang sangat khusus dan terbatas hanya pada mereka yang bekerja pada bidang kimia kuantum. Akan tetapi perkembangan terakhir pada perangkat keras dan perangkat lunak komputer telah membuat hal ini dapat dilakukan oleh banyak orang bahkan untuk mereka yang tidak memperoleh latihan khusus dalam kimia untuk menggunakan metoda orbital molekul. Setelah tahun 1990, kecenderungan ini semakin meningkat. Dengan demikian kita akan mempelajari beberapa ide dasar dan teknik untuk perhitungan yang sebenarnya yang digunakan dalam kimia kuantum.

4.3.1 Metoda SCF dengan menggunakan kombinasi linier

Meskipun metoda Hatree-Fock yang telah dipelajari pada bagian 3.3 adalah metoda umum untuk menentukan fungsi orbital berdasarkan prinsip variasi, penerapannya hampir tidak mungkin kecuali pada atom-atom atau molekul diatomik sederhana. Jika kita menggunakan kombinasi linier dari beberapa fungsi yang diketahui yang disebut sebagai fungsi basis atau himpunan basis, masalah untuk menentukan fungsi orbital direduksi menjadi masalah untuk melakukan perhitungan numerik yang mungkin sebagaimana telah dipelajari pada metoda variasi Ritz dalam bagian 3.2. Kita dapat memperoleh fungsi

orbital yang terbaik dan dapat dinyatakan dalam suku-suku yang merupakan kombinasi linier dari himpunan basis.

Fungsi orbital $\{\phi_i\}$ akan ditentukan dan diekspansi dalam suku-suku yang merupakan kombinasi linier dari fungsi basis $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N$.

$$\phi_i = \sum_{p=1}^N C_{pi} \chi_p \quad (4.27)$$

C. C. Roothaan telah menurunkan sebuah himpunan dari persamaan simultan untuk menentukan fungsi orbital terbaik dalam batasan yang diberikan oleh himpunan basis dengan mengatur koefisien $\{C_{pi}\}$ pada tahun 1951. Kita tidak akan menjelaskan secara detail fungsi-fungsi ini. Gambaran yang penting adalah sebagai berikut. Untuk sebuah himpunan basis yang terdiri dari N buah fungsi yang bergantung secara linier, masalahnya akan tereduksi menjadi bagaimana memecahkan persamaan sekular dengan orde N, sebagaimana dalam metoda variasi Ritz. Teknik SCF digunakan untuk memecahkan persamaan sekular dalam cara yang iteratif sehingga sebuah himpunan dari solusi SCF diperoleh sebagaimana dalam metoda Hatree-Fock. Konsekuensinya, kita dapat memperoleh koefisien $\{C_{pi}\}$ yang menentukan bentuk dari orbital dan juga energi orbitalnya $\{\epsilon_i\}$. Sebagai tambahan, energi total dari sistem, yang dapat disebut sebagai energi SCF dapat diperoleh sebagai sebuah pendekatan dari energi keadaan dasar. Untuk molekul, beberapa struktur khusus dengan posisi inti yang tetap diasumsikan berada pada pendekatan adiabatik. Penggunaan prosedur SCF yang konsisten dengan memvariasikan struktur molekul akan menghasilkan potensial adiabatik terdekat. Metoda SCF dengan menggunakan kombinasi linier oleh Roothaan secara krusial bergantung pada pemilihan fungsi basis $\{\chi_p\}$.

Ketidaksamaan berikut berlaku pada energi Hatree-Fock SCF, E_{HF} , energi SCF dalam pendekatan kombinasi linier E_{LC} dan keadaan dasar E_G yang sebenarnya.

$$E_G \leq E_{HF} \leq E_{LC} \quad (4.28)$$

Kesamaan di atas hanya berlaku untuk sistem dengan satu elektron. Untuk sistem dengan elektron banyak, kesamaan tersebut tidak berlaku dan energi korelasi elektron $E_{HF} - E_G = E_{CORR}$, selalu positif. Sebagai tambahan $E_{LC} - E_{HF}$ juga positif untuk sistem elektron banyak, yang disebabkan oleh

ketidaklengkapan himpunan basis karena jumlah fungsi basis yang terbatas tidak dapat membentuk sebuah sistem yang lengkap.

4.3.2 Fungsi-fungsi basis

Untuk mendapatkan orbital molekul dalam pendekatan kombinasi linier, fungsi orbital atomik seperti $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ untuk atom-atom yang membentuk sebuah molekul digunakan sebagai fungsi basis. Ide ini datang dari konsep kimia tradisional bahwa sebuah molekul terdiri dari atom. Dari sudut pandang fisika, orbital molekul ditinjau sebagai sebuah superposisi dari gelombang elektron dan orbital atomik disebabkan oleh karena sebuah elektron yang berada dekat dengan sebuah atom tertentu diharapkan akan berlaku sama dengan orbital atom tersebut.

Meskipun beberapa cara untuk membangun sebuah basis telah diajukan, satu pilihan standar untuk atom individual adalah menggunakan semua orbital atom dari kulit terdalam hingga elektron valensi dalam keadaan dasar atomiknya. Sebagai contoh untuk sebuah atom nitrogen, lima jenis orbital $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ digunakan sebagai fungsi orbital atomik. Untuk sebuah atom alkali atau sebuah atom alkali tanah, orbital np dimasukkan sebagai tambahan dari orbital ns . Himpunan basis yang demikian itu disebut sebagai basis minimal. Basis minimal adalah basis standar untuk memperoleh orbital molekul dan kita dapat mengasumsikan himpunan basis ini jika tidak ada hal-hal khusus lainnya.

Untuk perhitungan kimia kuantum yang detil, kita perlu memperhatikan pilihan-pilihan dari fungsi basis. Jika kita menggunakan sejumlah tambahan fungsi basis untuk meningkatkan ketelitian perhitungan, ukuran pekerjaan komputasi (waktu komputasi dan ukuran memori) yang besar tidak dapat dihindari dan akan meningkat. Dalam usaha untuk menghindari ekspansi perhitungan komputasi yang tidak diperlukan, fungsi basis yang dipilih secara hati-hati harus ditambahkan bergantung pada akurasi perhitungan yang diperlukan. Untuk gambaran yang lebih baik pada elektron valensi, fungsi orbital valensi dengan berbagai ekspansi spasial digunakan lipat dua atau tiga sebagai tambahan terhadap fungsi standar. Himpunan basis seperti ini disebut sebagai basis valensi yang terpisah. Fungsi orbital atomik dengan bilangan kuantum orbital azimut yang lebih tinggi sering ditingkatkan untuk mengatur bentuk dari fungsi gelombang elektron dari setiap atom individu bergantung situasi dalam molekul. Tipe fungsi gelombang yang ditingkatkan ini disebut sebagai fungsi polarisasi. Sebagai contoh, sebuah himpunan basis yang hanya terdiri dari fungsi tipe s dan p ditingkatkan oleh fungsi tipe d sebagai fungsi polarisasi. Lebih lanjut, elektron yang tidak terikat secara kuat seperti pada elektron tambahan dalam ion negatif

memerlukan fungsi yang melebar yang mencakup area yang jauh di mana tambahan elektron tersebut didistribusikan.

Fungsi orbital atomik sebagai fungsi basis tidak perlu fungsi orbital atomik yang eksak. Dalam perhitungan yang sebenarnya, bentuk pendekatan dari fungsi orbital atomik telah digunakan secara umum dengan memperhatikan pengaturan yang mudah pada berbagai jenis integral. Untuk fungsi pendekatan seperti itu, fungsi orbital yang proporsional dengan $e^{-\zeta r}$ yang diusulkan oleh Slater dan disebut sebagai orbital tipe Slater (STO) telah digunakan secara luas digunakan dalam tahun-tahun terakhir dan analoginya telah diperluas dalam suku-suku yang terdiri dari beberapa fungsi Gaussian dengan sebuah faktor $e^{-\alpha^2 r^2}$ dan disebut sebagai STO- n G jika jumlah fungsi Gaussiannya adalah n . Beberapa himpunan basis lain yang terdiri dari beberapa Gaussian seperti 4-31G dan 6-31G dikembangkan oleh J. A. Pople dan koleganya dan secara ekstensif digunakan. Penjelasan yang lebih detail dari fungsi basis harus dilihat pada buku-buku tentang metoda orbital dan perhitungan kimia kuantum. Metoda SCF dengan pendekatan kombinasi linier digunakan tidak hanya untuk perhitungan orbital molekul tetapi juga untuk mendapatkan orbital atomik yang tepat.

Konvensi tanda dan arah dari orbital atomik harus dicatat untuk penggunaan praktis. Secara prinsip, setiap fungsi orbital atomik dapat dikalikan dengan -1 atau divariasikan tandanya dan tanda tersebut dapat dipilih secara bebas untuk setiap atom dalam kebebasan matematika. Akan tetapi dalam usaha untuk memahami hasil-hasil perhitungan, kebebasan dalam memilih tanda untuk digunakan dalam orbital atomik dapat menyebabkan kebingungan. Untuk orbital dengan kebergantungan arah yang besar seperti pada orbital p, sumbu koordinat dapat dipilih secara bebas untuk setiap atom, meskipun analisa dan interpretasi menjadi sulit. Ini kemudian menyebabkan bahwa sebuah pilihan sistematik untuk tanda dan arah perlu direkomendasikan; biasanya, sumbu koordinat yang sama diasumsikan untuk seluruh atom dan tanda untuk jenis orbital yang sama seperti pada 1s, 2p secara umum dipilih. Sebagai contoh, tanda untuk orbital $2p_x$ dibuat positif pada daerah terluar sepanjang sumbu x yang dipilih umum. Dalam banyak program untuk perhitungan kimia kuantum, pilihan sistematik telah digunakan. Akan tetapi biasanya tidak ada deskripsi yang dibuat dalam program komputasi dan manualnya serta tidak ada penjelasan dalam buku-buku teks. Dengan demikian, untuk mahasiswa, konvensi untuk orbital atomik sering membuat kebingungan. Kita juga harus berhati-hati terhadap pemilihan sistem koordinat dan tanda-tanda, karena perbedaan konvensi dapat digunakan sesuai kebutuhan seperti pada simetri. Pilihan yang berbeda dapat ditemui ketika kita melihat beberapa referensi.

Contoh 4.2 Tulislah semua anggota dari basis minimal untuk sebuah molekul air dan berikan jumlah total fungsi basisnya.

(Jawaban) Lima fungsi basis $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ digunakan untuk atom oksigen. Terdapat dua atom hidrogen dan setiap atom menggunakan sebuah orbital $1s$. Dengan demikian jumlah total dari fungsi basis adalah $5 + 1 + 1 = 7$. Dengan demikian orbital molekul dari sebuah molekul air dalam basis minimal diperoleh sebagai kombinasi linier dari tujuh fungsi basis ini.

4.3.3 Metoda non empiris dan metoda semi empiris

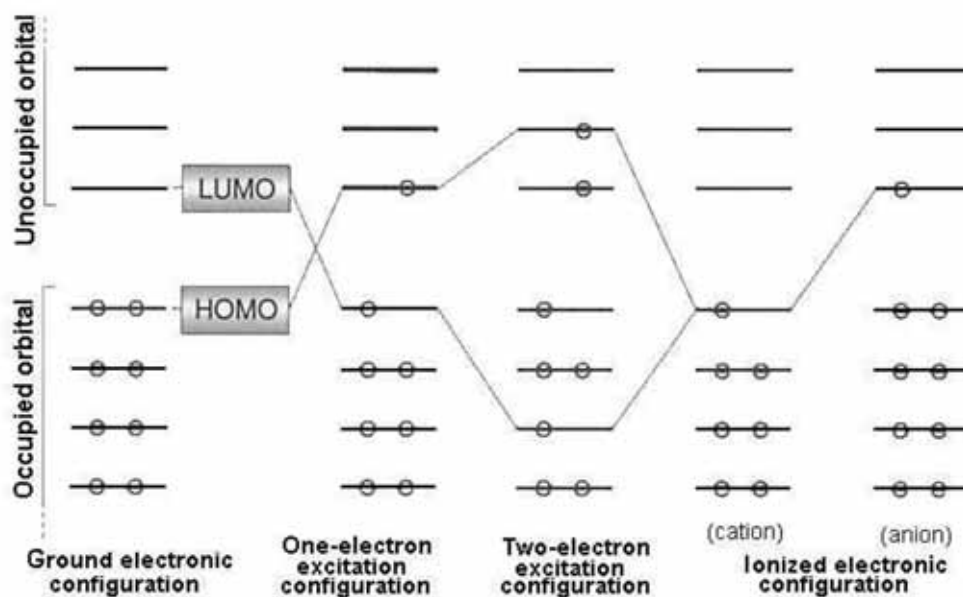
Sebuah pendekatan teoritis dengan tidak menggunakan informasi yang empiris kecuali untuk bilangan atom, koordinat geometri dan jumlah elektron pada sistem yang dipelajari disebut sebagai metoda *ab initio* (dari awal) atau metoda non empiris. Dalam metoda *ab initio*, fungsi orbital dan energinya ditentukan oleh metoda SCF dalam pendekatan kombinasi linier dan kemudian energi total sistem, fungsi gelombang, kerapatan elektron dan sifat-sifat yang lainnya dihitung. Metoda orbital molekul non empiris secara umum memerlukan perhitungan integral dalam jumlah yang sangat besar, dan jumlahnya adalah pangkat empat kali dari jumlah fungsi basisnya. Untuk alasan ini, perhitungan non empiris untuk molekul besar sering berhadapan pada kesulitan yang disebabkan oleh sistem yang terbatas pada fasilitas komputasi.

Sebuah pendekatan untuk menurunkan waktu komputasi dan jumlah data yang diperlukan untuk memperkirakan nilai integral dengan beberapa persamaan yang mengandung parameter empiris disebut sebagai metoda semi empiris. Parameter empiris pada metoda semi empiris diatur sedemikian rupa sehingga memberikan hasil yang sebaik mungkin. Dalam metoda orbital molekul semi empiris, hanya elektron valensi yang diperlakukan atau dipertimbangkan dan muatan inti sering dikombinasikan dengan elektron kulit dalam akan diperlakukan sebagai inti efektif dengan sebuah muatan positif yaitu (bilangan atom)-(jumlah elektron dalam). Untuk molekul planar dengan ikatan tidak tersaturasi seperti pada benzen, elektron (elektron π) dalam orbital p dengan arah vertikal terhadap bidang molekul saja yang diperhitungkan dan pendekatan yang demikian itu disebut sebagai pendekatan elektron π . Dalam sebuah metoda orbital molekul sederhana yang diberikan oleh E. Hückel, yang akan diperkenalkan pada bab berikut, persamaan eigen untuk mendapatkan orbital molekul disederhanakan dan dengan hanya sebuah prosedur untuk memecahkan persamaan sekular yang memberikan fungsi orbital molekul dan energi orbitalnya, dengan syarat bahwa integral yang diperlukan telah dihitung sebelumnya dengan suatu prosedur.

4.3.4 Konfigurasi elektron dan HOMO/LUMO

Setelah fungsi orbital $\{\phi_i\}$ dan orbital energi $\{\varepsilon_i\}$ diperoleh dengan metoda SCF atau beberapa metoda yang lain, kita dapat membangun fungsi gelombang determinan Φ yang berkaitan dengan beberapa konfigurasi elektron seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 4.4 (lihat, keadaan dasar dan keadaan tereksitasi dari sebuah atom helium pada bagian 2.7)

Bilangan okupasi elektron, n_i untuk sebuah orbital ϕ_i tanpa spin adalah 0, 1 atau 2 dengan memperhatikan prinsip Pauli. Sebuah orbital yang mengandung satu atau dua elektron disebut sebagai sebuah orbital terisi. Sebuah orbital dengan $n_i = 0$ disebut sebagai orbital kosong. Sebuah orbital terisi dengan $n_i = 1$ disebut sebagai orbital molekul yang terisi tunggal (*Single Occupied Molecular Orbital-SOMO*) atau sebuah elektron tidak berpasangan. Sebuah orbital dengan $n_i = 2$ disebut sebagai orbital terisi penuh oleh sebuah pasangan elektron. Di antara orbital yang terisi, orbital molekul tertinggi yang terisi disebut sebagai HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) dan orbital molekul terendah yang tidak terisi disebut sebagai LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). HOMO, LUMO dan SOMO disebut sebagai orbital terdepan dikarenakan orbital-orbital ini berkaitan dengan kereaktifan kimia dan akan dipelajari pada Bab 6.



Gambar 4.4 HOMO/LUMO dan beberapa konfigurasi elektron

Sebuah konfigurasi elektron yang tidak memiliki elektron yang tidak berpasangan disebut sebagai sebuah kulit tertutup, sedangkan sebuah konfigurasi elektron dengan beberapa elektron yang tidak berpasangan disebut sebagai kulit terbuka. Di antara seluruh konfigurasi elektron yang dibentuk dengan jumlah fungsi orbital yang sama dari $\{\phi\}$, sebuah konfigurasi elektron yang khusus dengan nilai ekspektasi yang paling rendah yang diberikan oleh fungsi gelombang determinan Φ disebut sebagai konfigurasi elektron dasar. Konfigurasi elektron dasar yang biasanya memberikan jumlah minimum dari orbital energi $\sum_i n_i \varepsilon_i$ dapat dinyatakan merepresentasikan keadaan dasar. Dalam konfigurasi elektron dasar, orbital terendah hingga HOMO diisi oleh sebuah pasangan elektron. Perkecualiannya, beberapa sistem dengan HOMO dan LUMO yang terdegenerasi atau hampir terdegenerasi menyukai untuk memiliki sebuah konfigurasi dari dua elektron yang tidak berpasangan dengan spin paralel yang diturunkan dari aturan Hund. Konfigurasi elektron yang dihasilkan oleh eksitasi elektron menempati orbital yang kosong disebut sebagai konfigurasi elektron tereksitasi. Konfigurasi elektron tereksitasi diklasifikasikan pada konfigurasi satu elektron tereksitasi, dua elektron tereksitasi dan seterusnya bergantung pada jumlah elektron tereksitasi.

Ketika penambahan atau pengurangan beberapa elektron dilakukan pada sebuah sistem dengan N buah elektron yang netral secara listrik, kita dapat membangun sebuah konfigurasi sebuah sistem dengan $N + z$ elektron. Sistem akan menjadi negatif ion jika $z > 0$ dan menjadi ion positif jika $z < 0$. Konfigurasi elektron untuk ion disebut sebagai konfigurasi ionik (atau terionisasi).

4.3.5 Energi orbital dan energi ionisasi

Dalam kaitannya dengan sebuah ion monopositif, perbedaan antara energi E_i dari sebuah konfigurasi ionik Φ_i dibangun dengan orbital SCF dari sistem netral dan energi E_g dari konfigurasi keadaan dasar elektron Φ_g , $E_i - E_g$ secara sederhana disamakan dengan -1 dikalikan dengan nilai dari orbital energi ε_i untuk orbital ϕ_i yang mana merupakan asal dari elektron yang dilepaskan.

$$E_i - E_g = -\varepsilon_i \quad (4.29)$$

Persamaan ini dipresentasikan pada tahun 1934 dan disebut sebagai teorema Koopman. Jika kita mengasumsikan bahwa $E_i - E_g$ sama dengan energi ionisasi, kita dapat mengandaikan bahwa -1 kali energi orbital SCF yang terisi berkaitan dengan energi ionisasi untuk melepaskan sebuah elektron dari suatu orbital. Dengan demikian persamaan berikut berlaku.

$$I_i = -\varepsilon_i \quad (4.30)$$

Ini disebut sebagai rumus Koopman. Perlakuan yang sama untuk sebuah ion mononegatif akan menghasilkan persamaan yang analog yang mengan dung energi orbital ε_k untuk penambahan elektron dan energi E_k untuk konfigurasi ion negatif

$$E_g - E_k = -\varepsilon_k \quad (4.31)$$

Jika kita mengasumsikan bahwa sisi sebelah kiri dari persamaan ini merepresentasikan afinitas elektron A_k dan kita akan memperoleh

$$A_k = -\varepsilon_k \quad (4.32)$$

Sebagaimana jelas terlihat dari definisi HOMO dan LUMO, afinitas elektron menjadi maksimum pada LUMO dan ionisasi energi menjadi minimum pada HOMO dengan ketentuan bahwa konfigurasi elektron tersebut merepresentasikan keadaan dasar.

$$A_k \leq A_{LUMO} \leq I_{HOMO} \leq I_i \quad (4.33)$$

Persamaan di tengah dibatasi pada sistem yang khusus di mana sebuah orbital adalah HOMO dan juga LUMO.

4.3.6 Metoda dengan memasukkan korelasi elektron

Sebagaimana telah disebutkan dalam bagian 3.3, metoda SCF tidak memperhitungkan efek korelasi elektron, metoda interaksi konfigurasi (*Configuration Interaction*-CI) didasarkan pada pendekatan variasi dan metoda Møller-Pleset (MP) yang didasarkan pada pendekatan gangguan, sangat sering digunakan untuk memperhitungkan efek korelasi elektron.

Dalam metoda CI, kombinasi linier dari berbagai konfigurasi elektron $\{\Phi_i\}$ sebanyak mungkin digunakan untuk memecahkan $\hat{H}\Psi = E\Psi$.

$$\Psi = \sum_j C_j \Phi_j \quad (4.34)$$

Perhitungan matematika untuk masalah ini adalah sama dengan yang telah disebutkan untuk metoda variasi Ritz. Dengan memasukkan konfigurasi elektron sebanyak mungkin untuk mendapat ketepatan dan kehandalan yang tinggi tidak sebanding dengan penghematan waktu komputasi dan memori komputer untuk mereduksi biaya perhitungan. Kompromi antara keinginan yang berlawanan harus dilakukan. Metoda CI sering memerlukan pengetahuan yang khusus untuk memilih pilihan yang pantas dari konfigurasi elektron yang perlu dilibatkan. Metoda CI memiliki keunggulan untuk memperoleh energi keadaan tereksitasi dan fungsi gelombang disamping pada sifat-sifat keadaan dasar dengan meminjam pada sifat-sifat dan karakter metoda variasi Ritz.

Dalam metoda MP, sebuah operator Hamiltonian yang tidak diganggu \hat{H}_0 didefinisikan sehingga ia dapat memiliki fungsi eigen yang dibangun sebagai fungsi gelombang determinan $\{\Phi_i\}$ yang berasal dari orbital SCF. Dengan demikian, gangguan pada metoda MP, \hat{H}' diperkenalkan sebagai $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$, yang mana merupakan perbedaan antara Hamiltonian eksak \hat{H} dan \hat{H}_0 . Perlakuan pada orde kedua telah disebutkan dalam bagian 3.1. Koreksi energi oleh metoda MP mulai dilakukan dari orde kedua yang dinyatakan sebagai MP2. Secara umum perlakuan orde ke- n dalam metoda MP dinyatakan sebagai MP n . Meskipun sangat mungkin untuk memasukkan suku-suku dengan orde yang lebih tinggi seperti MP3 atau MP4, suku yang lebih tinggi membutuhkan waktu perhitungan yang sangat lama. Karena tidak terdapat kesulitan kecuali untuk pilihan orde n , metoda MP sangat mudah digunakan untuk melakukan koreksi terhadap energi keadaan dasar.

4.4 Perhitungan-perhitungan kimia kuantum

Dalam bagian ini perhitungan kimia kuantum dengan menggunakan metode orbital molekul non empiris dibandingkan dengan hasil eksperimen.

4.4.1 Struktur molekul

Dengan mencari titik minimum dari energi potensial permukaan yang bergantung pada koordinat inti (optimalisasi geometri), kita dapat menentukan struktur molekul. Tabel 4.1 memberikan daftar struktur molekul yang dihitung dan perbandingannya dengan eksperimen. Struktur molekul ditentukan dengan metoda eksperimental, seperti difraksi elektron dan spektroskopi gelombang mikro.

Struktur molekul yang diperoleh secara teoritis dapat digunakan untuk memprediksi spektra gelombang mikro dan eksperimen yang lain.

4.4.2 Vibrasi molekul

Frekuensi vibrasi ν dapat dihitung dengan kurvatur (turunan kedua) di sekitar titik minimum permukaan energi potensial. Table 4.2 memberikan daftar frekuensi vibrasi yang terhitung dalam pendekatan harmonik dan perbandingannya dengan frekuensi harmonik eksperimental yang diturunkan dari eksperimen dengan asumsi berupa potensial Morse dengan satuan bilangan gelombang (cm^{-1}). Meskipun kita tidak akan menjelaskan secara detil untuk menghindari keluar dari kerangka buku ini, perhitungan vibrasi molekul sangat berguna untuk memprediksi serapan infra merah (IR) dan juga spektra hamburan Raman. Lebih lanjut, pengetahuan tentang vibrasi molekul dapat digunakan untuk memperoleh besaran termodinamika yang sangat penting seperti kapasitas panas dan entropi.

Tabel 4.1 Struktur molekul (Panjang ikatan $R/\text{\AA}$ dan sudut ikatan $\theta/^\circ$)

Molecule	Structure constant	SCF method	MP2 method	CI method	Experiment
H ₂	$R(\text{H} - \text{H})$	0.730	0.738	0.746	0.742
CH ₄	$R(\text{C} - \text{H})$	1.084	1.090	1.091	1.092
	$\theta(\text{HCH})$	109.47	109.47	109.47	109.47
H ₂ O	$R(\text{O} - \text{H})$	0.947	0.969	0.966	0.958
	$\theta(\text{HOH})$	105.5	104.0	104.3	104.5
HCN	$R(\text{C} - \text{N})$	1.133	1.177	1.154	1.153
	$R(\text{C} - \text{H})$	1.509	1.070	1.067	1.065
HNC	$R(\text{C} - \text{N})$	1.154	1.187	1.171	1.169
	$R(\text{N} - \text{H})$	0.985	1.002	0.997	0.994
HCHO	$R(\text{C} - \text{O})$	1.184	1.221	1.205	1.208
	$R(\text{C} - \text{H})$	1.092	1.104	1.101	1.116
	$\theta(\text{HCH})$	115.7	115.6	115.8	116.5

Tabel 4.2 Vibrasi molekul dari molekul diatomik dalam pendekatan harmonik/cm⁻¹. Frekuensi harmonik eksperimental diperoleh dari data yang diamati dengan mengasumsikan potensial Morse.

Molecule	SCF method	MP2 method	Experiment
H ₂	4647	4528	4401
HF	4358	4038	4139
LiH	1415	1393	1406
LiF	1033	998	914
Li ₂	339	368	351
CO	2438	2113	2170
N ₂	2763	2173	2360

4.4.3 Panas reaksi

Perhitungan kimia kuantum dari reaktan dan produk akan menghasilkan panas reaksi, yang mana dapat diperoleh dari perubahan energi setelah reaksi. Untuk reaksi $A + B \rightarrow 2C$, kita perlu untuk menghitung energi $E(A)$, $E(B)$, $E(C)$ dengan metoda orbital molekul dan panas reaksi dapat diperoleh sebagai $\Delta E = 2E(C) - E(A) - E(B)$. Untuk reaksi endotermik dengan $\Delta E > 0$, dan untuk reaksi eksotermik dengan $\Delta E < 0$. Tabel 4.3 menunjukkan hasil perhitungan untuk panas hasil reaksi dengan perbandingan nilai eksperimennya. Meskipun nilai eksperimen dari panas reaksi secara konvensional ditunjukkan oleh keadaan standar pada tekanan 1 atm dan suhu 298 K, nilai yang tertera pada Tabel 4.3 adalah untuk suhu 0 K yang dikoreksi dengan energi titik nol sehingga mereka berkaitan dengan nilai-nilai yang diperoleh secara eksperimen.

4.4.4 Distribusi elektron dan momen dipol listrik

Kita dapat memperoleh distribusi kerapatan elektron dengan perhitungan orbital molekul. Gambar 4.5 menunjukkan kerapatan elektron pada beberapa molekul. Garis kontur dalam gambar ditunjukkan dalam sebuah deret geometri dengan sebuah rasio bernilai 2. $HC\equiv CH$, $HC\equiv N$, dan $N\equiv N$ disebut sebagai deret isoelektronik, karena mereka memiliki jumlah elektron yang sama, konfigurasi elektron yang sama dan bentuk orbital yang sama. Orbital ketiga dan keempat dari bawah adalah orbital kulit terdalam, yang kerapatan elektronnya terkonsentrasi di sekitar ini dengan spasi yang sangat sempit. Peta yang berada di bawah adalah kontur dari kerapatan elektron total dan peta ini merepresentasikan bentuk dari molekul.

Distribusi elektron dari sebuah molekul berkaitan dengan polarisasi listriknya. Polarisasi listrik dari sebuah molekul direpresentasikan oleh momen dipol listrik. Ketika sebuah muatan listrik Q_i ditempatkan pada R_i dalam sebuah grup muatan listrik, momen dipol listrik μ dari sistem ini diberikan oleh rumus berikut.

$$\mu = \sum_i Q_i \mathbf{R}_i \quad (4.35)$$

Dalam pendekatan adiabatik, kita mungkin memperlakukan elektron sebagai kerapatan elektron dan inti yang diam dan ini akan menghasilkan momen dipol listrik yang didasarkan pada teori kuantum dan diberikan oleh persamaan berikut.

$$\mu = -\int e\rho(r)dr + \sum_A eZ_A \mathbf{R}_A \quad (4.36)$$

Tabel 4.4 memberikan beberapa contoh dari momen dipol listrik yang dihitung secara teoritik dan perbandingannya dengan eksperimen. Nilai eksperimen dari momen dipol molekul diperoleh dengan eksperimen berikut

- (1) Pengukuran konstanta dielektrik atau indeks refraksi dari gas dan cairan.
- (2) Pengukuran perubahan dari spektra mikrowave di bawah pengaruh medan listrik (Efek Stark).
- (3) Pengukuran pada perubahan arah dari berkas molekul di bawah pengaruh medan listrik yang dilepaskan melalui sebuah nozel dalam ke dalam ruang vakum.

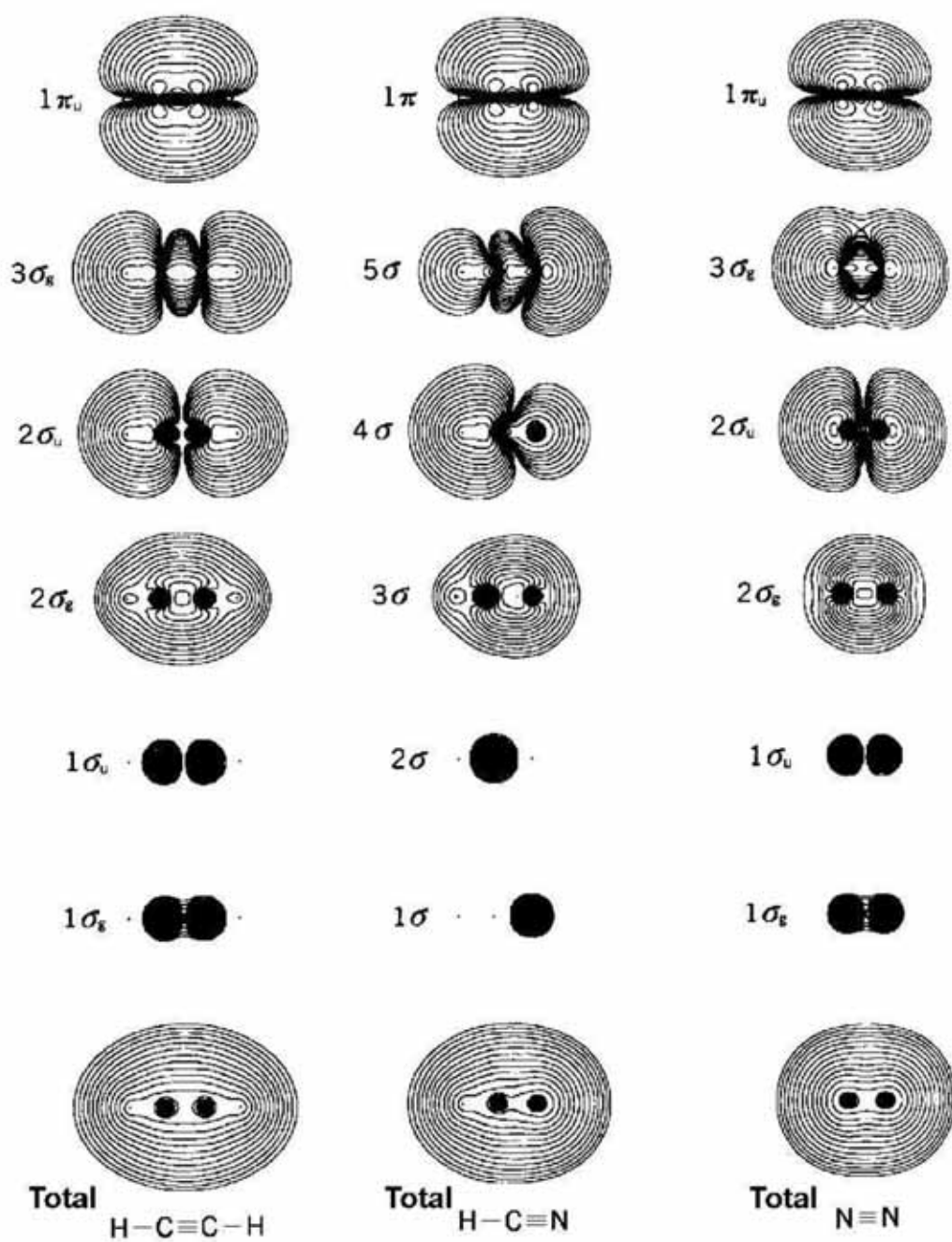
Satuan untuk momen dipol, 1 D(debye) = 3.3356×10^{-30} Cm seringkali digunakan.

Tabel 4.3 Panas reaksi termasuk energi titik nol pada 0K (satunya adalah kJmol⁻¹)

Reaction	SCF method	Experiment
$\text{Li}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{LiH}$	92	84
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{HF}$	-561	-556
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{HCl}$	-230	-192
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-439	-523
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$	-138	-155
$\text{HC} \equiv \text{CH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2$	-226	-201
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{CH}_4$	-268	-238
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-247	-264
$\text{HOOH} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-364	-360
$\text{HCN} \longrightarrow \text{HNC}$	52	61
$\text{CH}_3\text{CN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NC}$	87	87

Tabel 4.4 Momen dipol listrik molekul (dalam satuan 10⁻³⁰ Cm)

Molecule	SCF method	Experiment
H ₂	0.0	0.0
HF	6.6	6.1
HCl	5.0	3.6
LiH	19.3	19.4
LiF	20.2	21.0
LiCl	24.8	23.8
NaF	26.7	27.2
NaCl	31.3	30.0
HCN	10.8	10.0
C ₂ H ₂	0.0	0.0
NH ₃	6.5	4.9
PH ₃	2.6	1.9
H ₂ O	7.4	6.2
H ₂ S	4.6	3.2
HCHO	9.2	7.8



Gambar 4.5 Peta kontur kerapatan elektron

4.4.5 Energi ionisasi

Energi ionisasi dapat dengan mudah diperoleh dari energi orbital molekul melalui rumus Koopman (4.30). Tabel 4.5 memberikan contoh dari energi ionisasi yang dihitung dengan rumus Koopman dan perbandingannya dengan nilai eksperimen. Tabel ini hanya menunjukkan energi ionisasi terendah yang berkaitan dengan energi yang diperlukan untuk memindahkan elektron dari HOMO. Hasil yang lebih baik dengan menggunakan metoda interaksi konfigurasi (CI) juga diberikan untuk beberapa molekul. Energi ionisasi dapat diukur dengan eksperimen berikut.

- (1) Pengukuran spektra photoelektron.
- (2) Pengukuran energi minimum yang diperlukan untuk mengionisasi sampel molekul dengan tumbukkan terhadap berkas elektron yang dapat dibuat dengan sebuah spektrometer masa.
- (3) Observasi dan analisis dari deret garis spektra yang disebut sebagai deret Rydberg yang sama dengan deret garis spektral atom hidrogen.

Spektroskopi fotoelektron memberikan tidak hanya energi ionisasi terendah akan tetapi juga energi ionisasi yang lain yang berkaitan dengan pemindahan elektron dari berbagai orbital molekul (lihat bagian 5.8)

Tabel 4.5 Energi ionisasi terendah untuk molekul (eV)

Molecule	SCF method	CI method	Experiment
F ₂	18.20	15.48	15.83
N ₂	17.13	16.62	15.60
H ₂ O	13.64	11.70	12.62
H ₂ S	10.43	9.61	10.48
NH ₃	11.29	9.68	10.85
HF	17.09	15.14	16.05
HCN	13.56	13.28	13.60
HCHO	11.96	10.32	10.88
CO ₂	14.63	13.01	13.78
CS ₂	9.94	9.23	10.06
CH ₂ = CH ₂	12.12	10.22	10.51
CH≡CH	11.02	10.75	11.40
CH ₃ CN	12.56	12.10	12.21
CH ₃ Cl	11.68	10.70	11.29
CH ₃ OCH ₃	11.38	9.62	10.04
CH ₃ OH	12.16	10.37	10.94
C ₂ H ₅ OH	11.89		10.64
C ₂ H ₅ SH	9.58		9.36
C ₂ H ₅ NH ₂	10.19		9.50
C ₂ H ₅ Cl	11.54		11.06
C ₆ H ₆	9.03		9.25
C ₆ H ₅ NH ₂	7.95		8.00
C ₆ H ₅ OH	8.55		8.70
B ₂ H ₆	12.75	11.86	11.89

Latihan

- 4.1 J. E.Lennard-Jones mengusulkan sebuah rumus eksperimental yang menyatakan kurva energi potensial dalam molekul yang mengandung bilangan bulat n dan m (biasanya $n = 12$, $m = 6$) dan konstanta D dan σ .

$$U(R) = D \left[\frac{m}{n-m} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^m \right]$$

Dengan menggunakan persamaan ini dapatkan jarak keseimbangan antar inti R_e dan energi ikatan d_e .

- 4.2 Hitunglah nilai ekspektasi dari energi potensial $\langle U \rangle$, energi kinetik $\langle K \rangle$ dan rasionya (rasio virial) = $\langle U \rangle / \langle K \rangle$ untuk fungsi gelombang 1s dari atom hidrogen.
- 4.3 Susunlah himpunan basis minimal untuk perhitungan orbital molekul dari molekul formaldehid dan jawablah jumlah fungsi basis.