

Bab 11: Atom Berelektron Banyak

Transkripsi dan Adaptasi oleh Gemini

3 November 2025

Daftar Isi

1	Metode Medan Konsisten Diri (Self-Consistent-Field) Hartree-Fock	2
1.1	Metode SCF Hartree	2
1.2	Metode SCF Hartree-Fock	5
2	Orbital dan Tabel Periodik	8
3	Korelasi Elektron	9
4	Penjumlahan Momentum Sudut	10
5	Momentum Sudut pada Atom Berelektron Banyak	12
5.1	Momentum Sudut Orbital dan Spin Elektronik Total	12
5.2	Term Atomik	12
5.3	Penurunan Term Atomik	12
5.4	Aturan Hund	14
5.5	Momentum Sudut Elektronik Total dan Level Atomik	14
6	Interaksi Spin-Orbit	15
7	Hamiltonian Atomik	15
8	Aturan Condon-Slater	16
9	Ringkasan	17
10	Soal-Soal	20

1 Metode Medan Konsisten Diri (Self-Consistent-Field) Hartree-Fock

Untuk atom hidrogen, fungsi gelombang eksaknya diketahui. Untuk helium dan litium, fungsi gelombang yang sangat akurat telah dihitung dengan menyertakan jarak antar-elektronik dalam fungsi variasi. Untuk atom-atom dengan nomor atom yang lebih tinggi, salah satu cara untuk menemukan fungsi gelombang yang akurat adalah dengan terlebih dahulu menemukan fungsi gelombang perkiraan menggunakan prosedur Hartree-Fock, yang akan kami uraikan di bagian ini. Metode Hartree-Fock adalah dasar untuk penggunaan orbital atom dan molekul dalam sistem berelektron banyak.

Operator Hamiltonian untuk atom berelektron n adalah

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

di mana diasumsikan inti titik yang sangat berat. Suku penjumlahan pertama di (11.1) berisi operator-operator energi kinetik untuk n elektron. Suku penjumlahan kedua adalah energi potensial untuk tarikan antara elektron dan inti bermuatan Ze . Untuk atom netral, $Z = n$. Suku penjumlahan terakhir adalah energi potensial dari tolakan antar-elektronik. Pembatasan $j > i$ menghindari penghitungan setiap tolakan antar-elektronik dua kali dan menghindari suku-suku seperti $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{ii}$. Hamiltonian (11.1) tidak lengkap, karena menghilangkan interaksi spin-orbit dan interaksi lainnya. Suku-suku yang dihilangkan ini kecil (kecuali untuk atom dengan Z tinggi) dan akan dipertimbangkan di Bagian 11.6 dan 11.7.

1.1 Metode SCF Hartree

Karena adanya suku tolakan antar-elektronik $e^2/4\pi\epsilon_0 r_{ij}$, persamaan Schrödinger untuk sebuah atom tidak dapat dipisahkan. Mengingat perlakuan perturbasi helium (Bagian 9.3), kita dapat memperoleh fungsi gelombang orde nol dengan mengabaikan tolakan-tolakan ini. Persamaan Schrödinger kemudian akan terpisah menjadi n persamaan mirip hidrogen satu-elektron. Fungsi gelombang orde nol akan menjadi produk dari n orbital mirip hidrogen (satu-elektron):

$$\psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

di mana orbital mirip hidrogen adalah

$$f = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Untuk keadaan dasar atom, kita akan memasukkan dua elektron dengan spin berlawanan ke dalam setiap orbital terendah, sesuai dengan prinsip eksklusi Pauli, yang memberikan konfigurasi keadaan dasar. Meskipun fungsi gelombang perkiraan (11.2) secara kualitatif berguna, ia sangat kurang dalam akurasi kuantitatif. Salah satunya, semua orbital menggunakan muatan inti penuh Z .

Mengingat perlakuan variasional kita terhadap helium dan litium, kita tahu kita bisa mendapatkan perkiraan yang lebih baik dengan menggunakan nomor atom efektif yang berbeda untuk orbital yang berbeda untuk memperhitungkan penyaringan (screening)

elektron. Penggunaan nomor atom efektif memberikan perbaikan yang cukup besar, tetapi kita masih jauh dari memiliki fungsi gelombang yang akurat. Langkah selanjutnya adalah menggunakan fungsi variasi yang memiliki bentuk yang sama dengan (11.2) tetapi tidak terbatas pada bentuk orbital mirip hidrogen atau bentuk khusus lainnya. Jadi kita ambil

$$\phi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

dan kita mencari fungsi-fungsi $g_1, g_2, \dots, g_n$ yang meminimalkan integral variasional $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle / \langle \phi | \phi \rangle$. Tugas kita lebih sulit daripada dalam perhitungan variasional sebelumnya, di mana kita menebak fungsi uji yang menyertakan beberapa parameter dan kemudian memvariasikan parameter tersebut. Dalam (11.4) kita harus memvariasikan fungsi-fungsi g_i . [Setelah kita menemukan fungsi-fungsi g_i terbaik yang mungkin, Persamaan (11.4) masih akan menjadi fungsi gelombang perkiraan. Persamaan Schrödinger berelektron banyak tidak dapat dipisahkan, sehingga fungsi gelombang yang sebenarnya tidak dapat ditulis sebagai produk dari n fungsi satu-elektron.]

Untuk menyederhanakan masalah, kita memperkirakan orbital atom terbaik dengan orbital yang merupakan produk dari faktor radial dan harmonisa sferis:

$$g_i = h_i(r_i) Y_{l_i}^{m_i}(\theta_i, \phi_i)$$

Perkiraan ini umumnya dibuat dalam perhitungan atomik.

Prosedur untuk menemukan fungsi g_i diperkenalkan oleh Hartree pada tahun 1928 dan disebut metode medan konsisten diri (self-consistent-field, SCF) Hartree. Hartree sampai pada prosedur SCF melalui argumen fisik intuitif. Bukti bahwa prosedur Hartree memberikan fungsi variasi terbaik dari bentuk (11.4) diberikan oleh Slater dan oleh Fock pada tahun 1930.

Prosedur Hartree adalah sebagai berikut. Kita pertama-tama menebak fungsi gelombang produk

$$\phi_0 = s_1(r_1, \theta_1, \phi_1) s_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots s_n(r_n, \theta_n, \phi_n)$$

di mana setiap S_i adalah fungsi r yang dinormalisasi dikalikan dengan harmonisa sferis. Tebakan yang masuk akal untuk ϕ_0 adalah produk dari orbital mirip hidrogen dengan nomor atom efektif. Untuk fungsi (11.6), kerapatan probabilitas elektron i adalah $|s_i|^2$. Kita sekarang memusatkan perhatian pada elektron 1 dan menganggap elektron 2, 3, ..., n sebagai tersebar membentuk distribusi muatan listrik tetap di mana elektron 1 bergerak. Kita dengan demikian merata-ratakan interaksi sesaat antara elektron 1 dan elektron lainnya.

Energi potensial interaksi antara muatan titik Q_1 dan Q_2 adalah $V_{12} = Q_1 Q_2 / 4\pi\epsilon_0 r_{12}$. Kita sekarang mengambil Q_2 dan menyebarkannya menjadi distribusi muatan kontinu sedemikian rupa sehingga ρ_2 adalah kerapatan muatan, muatan per unit volume. Muatan infinitesimal dalam volume infinitesimal dv_2 adalah $\rho_2 dv_2$, dan menjumlahkan interaksi antara Q_1 dan elemen muatan infinitesimal, kita memiliki

$$V_{12} = \frac{Q_1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} dv_2$$

Untuk elektron 2 (dengan muatan $-e$), kerapatan muatan dari awan muatan hipotetis adalah $\rho_2 = -e|s_2|^2$, dan untuk elektron 1, $Q_1 = -e$. Karenanya

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_2|^2}{r_{12}} dv_2$$

Menambahkan interaksi dengan elektron lain, kita memiliki

$$V_{12} + V_{13} + \cdots + V_{1n} = \sum_{j=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j$$

Energi potensial interaksi antara elektron 1 dan elektron lain serta inti adalah

$$V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{j=2}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{|s_j|^2}{r_{1j}} dv_j - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1}$$

Kita sekarang membuat perkiraan lebih lanjut selain mengasumsikan fungsi gelombang sebagai produk orbital satu-elektron. Kita mengasumsikan bahwa potensial efektif yang bekerja pada elektron dalam atom dapat diperkirakan secara memadai oleh fungsi r saja. Perkiraan medan-pusat (central-field) ini dapat ditunjukkan umumnya akurat. Oleh karena itu kita merata-ratakan $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ terhadap sudut-sudut untuk mendapatkan energi potensial yang hanya bergantung pada r_1 :

$$V_1(r_1) = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi V_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi}$$

Kita sekarang menggunakan $V_1(r_1)$ sebagai energi potensial dalam persamaan Schrödinger satu-elektron,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_1(r_1)\right]t_1(1) = \epsilon_1 t_1(1)$$

dan menyelesaikannya untuk $t_1(1)$, yang akan menjadi orbital yang diperbaiki untuk elektron 1. Dalam (11.9), ϵ_1 adalah energi orbital elektron 1 pada tahap perkiraan ini. Karena energi potensial dalam (11.9) simetris secara sferis, faktor angular dalam $t_1(1)$ adalah harmonisa sferis yang melibatkan bilangan kuantum l_1 dan m_1 . Faktor radial $R_1(1)$ dalam t_1 adalah solusi dari persamaan Schrödinger satu-dimensi.

Kita mendapatkan satu set solusi $R_1(1)$, di mana jumlah simpul k di interior titik batas ($r = 0$ dan ∞) dimulai dari nol untuk energi terendah dan meningkat sebesar 1 untuk setiap energi yang lebih tinggi. Kita sekarang mendefinisikan bilangan kuantum n sebagai $n \equiv l + 1 + k$ di mana $k = 0, 1, 2, \dots$. Dengan demikian kita memiliki orbital 1s, 2s, 2p, dan seterusnya (dengan energi orbital meningkat seiring n) seperti pada atom mirip hidrogen, dan jumlah simpul radial interior ($n - l - 1$) adalah sama seperti pada atom mirip hidrogen. Namun, karena $V_1(r_1)$ bukan potensial Coulomb sederhana, faktor radial $R_1(r_1)$ bukanlah fungsi mirip hidrogen. Dari set solusi $R_1(r_1)$, kita mengambil yang sesuai dengan orbital yang sedang kita perbaiki.

Kita sekarang beralih ke elektron 2 dan menganggapnya bergerak dalam awan muatan dengan kerapatan $-e[|t_1(1)|^2 + |s_3(3)|^2 + |s_4(4)|^2 + \cdots + |s_n(n)|^2]$ karena elektron-elektron lainnya. Kita menghitung energi potensial efektif $V_2(r_2)$ dan menyelesaikan persamaan Schrödinger satu-elektron untuk elektron 2 untuk mendapatkan orbital yang diperbaiki $t_2(2)$. Kita melanjutkan proses ini sampai kita memiliki satu set orbital yang diperbaiki untuk semua n elektron. Kemudian kita kembali ke elektron 1 dan mengulangi proses tersebut. Kita terus menghitung orbital yang diperbaiki sampai tidak ada perubahan lebih lanjut dari satu iterasi ke iterasi berikutnya. Set orbital terakhir memberikan fungsi gelombang medan konsisten diri Hartree.

Bagaimana kita mendapatkan energi atom dalam perkiraan SCF? Tampaknya wajar untuk mengambil jumlah energi orbital elektron, $\epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_n$, tetapi ini salah. Dalam menghitung energi orbital ϵ_1 , kita secara iteratif menyelesaikan persamaan Schrödinger satu-elektron (11.9). Energi potensial dalam (11.9) mencakup, secara rata-rata, energi tolakan antara elektron 1 dan 2, 1 dan 3, ..., 1 dan n . Ketika kita menyelesaikan ϵ_2 , kita menyelesaikan persamaan Schrödinger satu-elektron yang energi potensialnya mencakup tolakan antara elektron 2 dan 1, 2 dan 3, ..., 2 dan n . Jika kita mengambil $\sum_i \epsilon_i$, kita akan menghitung setiap tolakan antar-elektron dua kali. Untuk mendapatkan total energi E atom dengan benar, kita harus mengambil

$$E = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \iint \frac{e^2 |g_i(i)|^2 |g_j(j)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} dv_i dv_j$$

$$E = \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_{j>i} J_{ij}$$

di mana tolakan rata-rata elektron dalam orbital Hartree dari (11.4) dikurangkan dari jumlah energi orbital, dan di mana notasi J_{ij} digunakan untuk integral Coulomb.

Set orbital yang termasuk dalam bilangan kuantum utama n yang diberikan merupakan sebuah ****kulit****. Kulit $n = 1, 2, 3, \dots$ adalah kulit K, L, M, ... secara berturut-turut. Orbital yang termasuk dalam n tertentu dan l tertentu merupakan sebuah ****subkulit****. Pertimbangkan jumlah kerapatan probabilitas Hartree untuk elektron dalam subkulit yang terisi penuh. Menggunakan (11.5), kita memiliki

$$2 \sum_{m=-l}^l |h_{n,l}(r)|^2 |Y_l^m(\theta, \phi)|^2 = 2 |h_{n,l}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_l^m(\theta, \phi)|^2$$

di mana faktor 2 berasal dari pasangan elektron di setiap orbital. Teorema penjumlahan harmonisa sferis menunjukkan bahwa jumlah di sisi kanan (11.11) sama dengan $(2l+1)/4\pi$. Oleh karena itu, jumlah kerapatan probabilitas adalah $[(2l+1)/2\pi] |h_{n,l}(r)|^2$, yang tidak bergantung pada sudut. Subkulit tertutup memberikan kerapatan probabilitas yang simetris secara sferis, sebuah hasil yang disebut ****teorema Unsöld****. Untuk subkulit setengah penuh, faktor 2 dihilangkan dari (11.11), dan di sini juga kita mendapatkan kerapatan probabilitas yang simetris secara sferis.

1.2 Metode SCF Hartree-Fock

Pembaca yang waspada mungkin menyadari bahwa ada sesuatu yang salah secara fundamental dengan fungsi gelombang produk Hartree (11.4). Meskipun kita telah memberikan perhatian pada spin dan prinsip eksklusi Pauli dengan menempatkan tidak lebih dari dua elektron di setiap orbital spasial, setiap perkiraan untuk fungsi gelombang yang sebenarnya harus menyertakan spin secara eksplisit dan harus antisimetris terhadap pertukaran elektron (Bab 10).

Oleh karena itu, alih-alih orbital spasial, kita harus menggunakan spin-orbital dan harus mengambil kombinasi linear antisimetris dari produk spin-orbital. Ini ditunjukkan oleh Fock (dan oleh Slater) pada tahun 1930, dan perhitungan SCF yang menggunakan spin-orbital antisimetris disebut perhitungan ****Hartree-Fock****.

Kita telah melihat bahwa determinan Slater dari spin-orbital memberikan antisimetri yang tepat. Sebagai contoh, untuk melakukan perhitungan Hartree-Fock untuk keadaan dasar litium, kita mulai dengan fungsi (10.54), di mana f dan g adalah tebakan untuk orbital 1s dan 2s. Kita kemudian melakukan proses iteratif SCF sampai kita tidak mendapatkan perbaikan lebih lanjut pada f dan g . Ini memberikan fungsi gelombang Hartree-Fock keadaan dasar litium.

Persamaan diferensial untuk menemukan orbital Hartree-Fock memiliki bentuk umum yang sama dengan (11.9):

$$\hat{F}u_i = \epsilon_i u_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

di mana u_i adalah spin-orbital ke- i , operator $\hat{F}$ yang disebut operator ****Fock**** (atau Hartree-Fock), adalah Hamiltonian Hartree-Fock efektif, dan nilai eigen ϵ_i adalah energi orbital dari spin-orbital i . Namun, operator Hartree-Fock $\hat{F}$ memiliki suku-suku tambahan dibandingkan dengan Hamiltonian Hartree efektif yang diberikan oleh suku-suku dalam kurung di (11.9).

Ekspresi Hartree-Fock untuk energi total atom melibatkan ****integral pertukaran (exchange integrals)**** K_{ij} selain ****integral Coulomb (Coulomb integrals)**** J_{ij} yang terjadi dalam ekspresi Hartree (11.10). [Sebenarnya, Persamaan (11.12) hanya berlaku ketika fungsi gelombang Hartree-Fock dapat ditulis sebagai determinan Slater tunggal, seperti halnya untuk atom subkulit tertutup dan atom dengan hanya satu elektron di luar subkulit tertutup. Ketika fungsi gelombang Hartree-Fock mengandung lebih dari satu determinan Slater, persamaan Hartree-Fock lebih rumit daripada (11.12).]

Energi orbital ϵ_i dalam persamaan Hartree-Fock (11.12) dapat ditunjukkan sebagai perkiraan yang baik untuk negatif dari energi yang dibutuhkan untuk mengionisasi atom subkulit tertutup dengan melepaskan elektron dari spin-orbital i (****Teorema Koopmans****).

Awalnya, perhitungan atomik Hartree-Fock dilakukan dengan menggunakan metode numerik untuk menyelesaikan persamaan diferensial Hartree-Fock (11.12), dan orbital yang dihasilkan diberikan sebagai tabel fungsi radial untuk berbagai nilai r .

Pada tahun 1951, Roothaan mengusulkan untuk merepresentasikan orbital Hartree-Fock sebagai kombinasi linear dari satu set lengkap fungsi yang diketahui, yang disebut ****fungsi basis (basis functions)****. Jadi untuk litium kita akan menulis orbital spasial Hartree-Fock 1s dan 2s sebagai

$$f \approx \sum_i b_i \chi_i \quad \text{dan} \quad g \approx \sum_i c_i \chi_i$$

di mana fungsi χ_i adalah beberapa set fungsi lengkap, dan di mana b_i dan c_i adalah koefisien ekspansi yang ditemukan oleh prosedur iteratif SCF. Karena fungsi χ_i (chi i) membentuk set lengkap, ekspansi ini valid. Prosedur ekspansi Roothaan memungkinkan seseorang menemukan fungsi gelombang Hartree-Fock menggunakan aljabar matriks. Prosedur Roothaan mudah diimplementasikan di komputer dan sering digunakan untuk menemukan fungsi gelombang Hartree-Fock atomik dan hampir selalu digunakan untuk menemukan fungsi gelombang Hartree-Fock molekuler.

Set fungsi basis yang umum digunakan untuk perhitungan Hartree-Fock atomik adalah set ****orbital tipe-Slater (Slater-type orbitals, STOs)**** yang bentuk ternormalisasinya adalah

$$\frac{(2\zeta/a_0)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \phi)$$

Set semua fungsi semacam itu dengan n , l , dan m adalah bilangan bulat yang mematuhi batasan yang biasa tetapi dengan ζ memiliki semua nilai positif yang mungkin membentuk satu set lengkap. Parameter ζ disebut **eksponen orbital**. Untuk mendapatkan representasi yang benar-benar akurat dari orbital Hartree-Fock, kita harus menyertakan jumlah orbital Slater yang tak terbatas dalam ekspansi. Dalam praktiknya, seseorang bisa mendapatkan hasil yang sangat akurat dengan menggunakan hanya beberapa orbital Slater yang dipilih dengan bijak.

Clementi dan Roetti melakukan perhitungan Hartree-Fock untuk keadaan dasar dan beberapa keadaan tereksitasi dari 54 elemen pertama tabel periodik. Sebagai contoh, pertimbangkan fungsi gelombang keadaan dasar Hartree-Fock helium, yang memiliki bentuk

$$f(1)f(2) \cdot 2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$$

Clementi dan Roetti mengekspresikan fungsi orbital 1s f sebagai kombinasi berikut dari lima orbital tipe-Slater 1s:

$$f = \pi^{-1/2} \sum_{i=1}^5 c_i \left(\frac{\zeta_i}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\zeta_i r/a_0}$$

di mana koefisien ekspansi c_i adalah $c_1 = 0.76838$, $c_2 = 0.22346$, $c_3 = 0.04082$, $c_4 = -0.00994$, $c_5 = 0.00230$ dan di mana eksponen orbital ζ_i adalah $\zeta_1 = 1.41714$, $\zeta_2 = 2.37682$, $\zeta_3 = 4.39628$, $\zeta_4 = 6.52699$, $\zeta_5 = 7.94252$. Energi Hartree-Fock adalah -77.9 eV, dibandingkan dengan energi nonrelativistik sejati, -79.0 eV. Energi orbital 1s yang sesuai dengan f ditemukan sebesar -25.0 eV, dibandingkan dengan energi ionisasi helium eksperimental sebesar 24.6 eV.

Untuk keadaan dasar litium, Clementi dan Roetti menggunakan set basis yang terdiri dari dua STO 1s (dengan eksponen orbital berbeda) dan empat STO 2s (dengan eksponen orbital berbeda). Orbital Hartree-Fock 1s dan 2s litium masing-masing diekspresikan sebagai kombinasi linear dari keenam fungsi basis ini. Energi Hartree-Fock adalah -202.3 eV, dibandingkan dengan energi sejati -203.5 eV.

Kerapatan elektron yang dihitung dari fungsi gelombang Hartree-Fock cukup akurat. Gambar 11.1 membandingkan fungsi distribusi radial argon (ditemukan dengan mengintegrasikan kerapatan elektron terhadap sudut θ dan ϕ dan mengalikan hasilnya dengan r^2) yang dihitung dengan metode Hartree-Fock dengan fungsi distribusi radial eksperimental yang ditemukan oleh difraksi elektron.

[Gambar 11.1: Fungsi distribusi radial di Ar]

Gambar 1: Fungsi distribusi radial di Ar sebagai fungsi dari r . Garis putus-putus adalah hasil perhitungan Hartree-Fock. Garis solid adalah hasil dari data difraksi elektron.

Representasi akurat dari orbital atomik (AO) berelektron banyak membutuhkan kombinasi linear dari beberapa orbital tipe-Slater. Untuk perhitungan kasar, lebih mudah untuk memiliki perkiraan sederhana untuk AO. Kita mungkin menggunakan orbital mirip hidrogen dengan muatan inti efektif, tetapi Slater menyarankan metode yang lebih sederhana: untuk memperkirakan AO dengan fungsi tunggal bentuk (11.14) dengan eksponen orbital ζ diambil sebagai

$$\zeta = (Z - s)/n$$

di mana Z adalah nomor atom, n adalah bilangan kuantum utama orbital, dan s adalah konstanta penyaringan (screening) yang dihitung dengan seperangkat aturan. Orbital Slater menggantikan polinomial dalam r di orbital mirip hidrogen dengan pangkat tunggal r . Oleh karena itu, orbital Slater tunggal tidak memiliki jumlah simpul radial yang tepat dan tidak mewakili dengan baik bagian dalam orbital.

2 Orbital dan Tabel Periodik

Konsep orbital dan prinsip eksklusi Pauli memungkinkan kita untuk memahami tabel periodik unsur-unsur. Orbital adalah fungsi gelombang spasial satu-elektron. Kita telah menggunakan orbital untuk mendapatkan fungsi gelombang perkiraan untuk atom berelektron banyak, menuliskan fungsi gelombang sebagai determinan Slater dari spin-orbital satu-elektron. Dalam perkiraan paling kasar, kita mengabaikan semua tolakan antar-elektronik dan mendapatkan orbital mirip hidrogen. Orbital terbaik yang mungkin adalah fungsi SCF Hartree-Fock. Kita membangun tabel periodik dengan memasukkan elektron ke dalam orbital-orbital ini, yang masing-masing dapat menampung sepasang elektron dengan spin berlawanan.

Latter menghitung energi orbital perkiraan untuk atom-atom tabel periodik dengan mengganti ekspresi rumit untuk energi potensial Hartree-Fock dalam persamaan radial Hartree-Fock dengan fungsi yang jauh lebih sederhana yang diperoleh dari metode Thomas-Fermi-Dirac. Gambar 11.2 menunjukkan energi orbital hasil perhitungan Latter untuk atom netral keadaan dasar. Energi AO ini cukup sesuai dengan energi orbital Hartree-Fock dan yang ditemukan secara eksperimental.

[Gambar 11.2: Energi orbital atomik sebagai fungsi nomor atom]

Gambar 2: Energi orbital atomik sebagai fungsi dari nomor atom untuk atom netral, seperti yang dihitung oleh Latter. E_H adalah energi atom hidrogen keadaan dasar, -13.6 eV. Perhatikan skala logaritmik.

Energi orbital berubah dengan perubahan nomor atom Z . Seiring Z meningkat, energi orbital menurun karena peningkatan tarikan antara inti dan elektron. Penurunan ini paling cepat untuk orbital dalam, yang kurang terlindungi dari inti.

Untuk $Z > 1$, orbital dengan nilai n yang sama tetapi l yang berbeda memiliki energi yang berbeda. Misalnya, untuk energi orbital $n = 3$, kita memiliki $\epsilon_{3s} < \epsilon_{3p} < \epsilon_{3d}$ untuk $Z > 1$. Pemisahan tingkat-tingkat ini, yang berdegenerasi dalam atom hidrogen, muncul dari tolakan antar-elektronik. Dalam batas $Z \rightarrow \infty$, orbital dengan nilai n yang sama kembali berdegenerasi, karena tolakan antar-elektronik menjadi tidak signifikan dibandingkan dengan tarikan elektron-inti.

Posisi relatif orbital tertentu berubah dengan perubahan Z . Jadi dalam hidrogen, orbital 3d terletak di bawah orbital 4s, tetapi untuk Z dalam kisaran 7 hingga 20, 4s berada di bawah 3d. Untuk nilai Z yang besar, 3d kembali lebih rendah. Pada $Z = 19$, 4s lebih rendah; karenanya ${}_{19}\text{K}$ memiliki konfigurasi keadaan dasar $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s$. Ingat bahwa orbital s lebih menembus (penetrating) daripada orbital p atau d; ini memungkinkan orbital 4s terletak di bawah orbital 3d untuk beberapa nilai Z .

Untuk menjelaskan konfigurasi elektron yang diamati dari unsur-unsur transisi dan ion-ionnya, Vanquickenborne dan rekan-rekannya menghitung energi orbital Hartree-Fock 3d dan 4s untuk atom dan ion dari $Z = 1$ hingga $Z = 29$. Mereka menemukan $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ untuk $Z < 6$ dan $\epsilon_{4s} < \epsilon_{3d}$ untuk $Z = 7$ hingga 19 pada atom netral. Untuk Z di atas 20, mereka menghitung ϵ_{3d} dan ϵ_{4s} untuk setiap konfigurasi elektron valensi dan menemukan $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ di setiap konfigurasi ini untuk atom netral dan ion $+1$ dan $+2$ dari unsur transisi $_{21}\text{Sc}$ hingga $_{29}\text{Cu}$.

Meskipun $\epsilon_{3d} < \epsilon_{4s}$ untuk $_{21}\text{Sc}$, konfigurasi keadaan dasarnya adalah $3d^1 4s^2$, bukan $3d^3$. Ini karena orbital 4s jauh lebih besar daripada orbital 3d, sehingga tolakan yang melibatkan elektron 4s secara substansial lebih kecil daripada tolakan yang melibatkan elektron 3d. Memindahkan elektron dari 4s ke 3d akan meningkatkan tolakan antar-elektronik total, yang menaikkan energi total, meskipun energi orbital 3d lebih rendah.

—

3 Korelasi Elektron

Energi yang dihitung dengan metode Hartree-Fock biasanya memiliki kesalahan sekitar 0.5

Fungsi gelombang SCF Hartree-Fock hanya memperhitungkan interaksi antar elektron secara rata-rata. Sebenarnya, kita harus mempertimbangkan interaksi sesaat antar elektron. Karena elektron saling tolak-menolak, mereka cenderung untuk saling menjauh. Misalnya, di helium, jika satu elektron dekat dengan inti pada suatu saat, secara energik lebih menguntungkan bagi elektron lain untuk berada jauh dari inti pada saat itu. Gerakan elektron saling ber**korelasi**, dan kita berbicara tentang **korelasi elektron (electron correlation)**.

Sebenarnya, fungsi gelombang Hartree-Fock memiliki beberapa korelasi elektron sesaat. Fungsi Hartree-Fock memenuhi persyaratan antisimetri. Oleh karena itu, ia bernilai nol ketika dua elektron dengan spin yang sama memiliki koordinat spasial yang sama. Untuk fungsi Hartree-Fock, ada sedikit probabilitas menemukan elektron dengan spin yang sama di wilayah ruang yang sama. Ini disebut **lubang Fermi (Fermi hole)**.

Energi korelasi E_{corr} adalah perbedaan antara energi nonrelativistik eksak E_{nonrel} dan energi Hartree-Fock (nonrelativistik) E_{HF} :

$$E_{\text{corr}} \equiv E_{\text{nonrel}} - E_{\text{HF}}$$

Untuk atom He, $E_{\text{corr}} = -1.14$ eV. Untuk atom dan molekul netral keadaan dasar, $|E_{\text{corr}}|$ ditemukan meningkat secara kasar secara linear dengan jumlah elektron n .

Kita telah menunjukkan dua cara untuk memperhitungkan korelasi elektron sesaat. Salah satu metodenya adalah dengan memasukkan jarak antar-elektronik r_{ij} ke dalam fungsi gelombang. Metode lainnya adalah **interaksi konfigurasi (configuration interaction, CI)**.

Metode CI yang paling umum menggunakan metode variasi. Kita memulai dengan memilih satu set basis fungsi satu-elektron χ_i . Orbital SCF ϕ_i ditulis sebagai kombinasi linear dari anggota set basis, dan persamaan Hartree-Fock (11.12) diselesaikan. Orbital

berenergi terendah adalah orbital terisi (occupied orbitals) untuk keadaan dasar. Orbital sisanya yang tidak terisi disebut **orbital virtual (virtual orbitals)**.

Menggunakan set spin-orbital terisi dan virtual, seseorang dapat membentuk fungsi berelektron banyak antisimetris Φ_i yang memiliki hunian orbital yang berbeda (misalnya, untuk He, $1s^2$, $1s2s$, $1s2p$, $2s^2$, dll.). Masing-masing Φ_j disebut **fungsi keadaan konfigurasi (configuration state function, CSF)**.

Fungsi gelombang sejati ψ mengandung kontribusi dari konfigurasi selain yang memberikan kontribusi utama, jadi kita mengekspresikan ψ sebagai kombinasi linear dari fungsi konfigurasi Φ_i :

$$\psi = \sum_i c_i \Phi_i$$

Kita kemudian menganggap (11.17) sebagai fungsi variasi linear. Variasi koefisien c_i untuk meminimalkan integral variasional mengarah ke persamaan sekuler:

$$\det(H_{ij} - ES_{ij}) = 0$$

di mana $H_{ij} \equiv \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ dan $S_{ij} \equiv \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle$.

Jika seseorang mulai dengan set basis satu-elektron yang lengkap dan mencakup semua fungsi konfigurasi yang mungkin, perhitungan CI akan memberikan fungsi gelombang atomik (atau molekuler) eksak untuk keadaan yang dipertimbangkan. Dalam praktiknya, seseorang terbatas pada set basis yang terbatas dan tidak lengkap, dan jumlah fungsi konfigurasi yang mungkin sangat besar.

Sebagai contoh, Bunge melakukan perhitungan CI untuk keadaan dasar berilium menggunakan kombinasi linear dari 650 fungsi konfigurasi. Energi Hartree-Fock adalah -14.5730 au, hasil CI Bunge adalah -14.6669 au, dan energi nonrelativistik eksak adalah -14.6674 au. Bunge mampu memperoleh 99.5

—

4 Penjumlahan Momentum Sudut

Untuk atom berelektron banyak, operator untuk momentum sudut individu elektron tidak komut dengan operator Hamiltonian, tetapi jumlah mereka komut. Oleh karena itu, kita ingin belajar cara menjumlahkan momentum sudut.

Misalkan kita memiliki sistem dengan dua vektor momentum sudut $\mathbf{M}_1$ dan $\mathbf{M}_2$. Kita mendefinisikan momentum sudut total $\mathbf{M}$ dari sistem sebagai jumlah vektor

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$$

Ini memberikan tiga persamaan skalar:

$$M_x = M_{1x} + M_{2x}, \quad M_y = M_{1y} + M_{2y}, \quad M_z = M_{1z} + M_{2z}$$

Untuk operator $\hat{M}^2$, kita memiliki

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_1^2 + \hat{M}_2^2 + 2\hat{M}_1 \cdot \hat{M}_2$$

Dapat ditunjukkan bahwa komponen-komponen momentum sudut total mematuhi hubungan komutasi momentum sudut yang biasa:

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = i\hbar\hat{M}_z$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$$

Dengan demikian, kita dapat secara simultan mengkuantisasi M^2 dan salah satu komponennya, katakanlah M_z . Nilai eigen dari $\hat{M}^2$ adalah $J(J+1)\hbar^2$, dan nilai eigen dari $\hat{M}_z$ adalah $M_J\hbar$.

Kita ingin menemukan bagaimana bilangan kuantum J dan M_J terkait dengan bilangan kuantum j_1, j_2, m_1, m_2 dari dua momentum sudut yang kita jumlahkan. Dapat ditunjukkan bahwa koefisien dalam ekspansi

$$|j_1 j_2 J M_J\rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1 j_2 J M_J; m_1 m_2) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$$

akan nol kecuali jika

$$m_1 + m_2 = M_J$$

Koefisien C ini disebut koefisien Clebsch-Gordan atau Wigner.

Nilai maksimum yang mungkin untuk $M_J = m_1 + m_2$ adalah $j_1 + j_2$. Karena M_J berkisar dari $-J$ hingga $+J$, nilai maksimum J juga harus $j_1 + j_2$.

$$J_{\max} = j_1 + j_2$$

Dengan argumen yang serupa dan dengan mengharuskan jumlah total keadaan $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ tetap sama, kita dapat menemukan nilai minimum J .

$$J_{\min} = |j_1 - j_2|$$

Singkatnya, penjumlahan dua momentum sudut yang ditandai oleh bilangan kuantum j_1 dan j_2 menghasilkan momentum sudut total yang bilangan kuantumnya J memiliki nilai-nilai yang mungkin

$$J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$$

Contoh: Cari nilai-nilai J yang mungkin ketika momentum sudut dengan bilangan kuantum $j_1 = 1$, $j_2 = 2$, dan $j_3 = 3$ dijumlahkan. *Solusi:* Untuk menjumlahkan lebih dari dua momentum sudut, kita menerapkan (11.39) berulang kali. Penjumlahan $j_1 = 1$ dan $j_2 = 2$ memberikan bilangan kuantum yang mungkin 3, 2, dan 1. Penjumlahan $j_3 = 3$ ke setiap nilai ini memberikan kemungkinan berikut untuk bilangan kuantum momentum sudut total:

- Dari $J_{12} = 3$ dan $j_3 = 3$: $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$
- Dari $J_{12} = 2$ dan $j_3 = 3$: $J = 5, 4, 3, 2, 1$
- Dari $J_{12} = 1$ dan $j_3 = 3$: $J = 4, 3, 2$

Nilai-nilai J yang mungkin adalah 6, 5(2), 4(3), 3(3), 2(3), 1(2), 0, di mana angka dalam kurung menunjukkan berapa kali nilai J tersebut muncul.

5 Momentum Sudut pada Atom Berelektron Banyak

5.1 Momentum Sudut Orbital dan Spin Elektronik Total

Momentum sudut orbital elektronik total $\mathbf{L}$ dari sebuah atom berelektron n didefinisikan sebagai jumlah vektor dari momentum sudut orbital elektron-elektron individu:

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{L}_i$$

Operator $\hat{L}$ komut dengan Hamiltonian atomik (jika interaksi spin-orbit diabaikan). Oleh karena itu, kita dapat mengkarakterisasi keadaan atomik dengan bilangan kuantum L , di mana $L(L+1)\hbar^2$ adalah kuadrat dari besarnya momentum sudut orbital elektronik total. Bilangan kuantum L ditentukan oleh kode huruf sebagai berikut:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Huruf	S	P	D	F	G	H	I	K	L

Momentum sudut spin elektronik total $\mathbf{S}$ dari sebuah atom didefinisikan sebagai jumlah vektor dari spin elektron-elektron individu:

$$\mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i$$

Hamiltonian atomik $\hat{H}$ dari (11.1) komut dengan operator spin total $\hat{S}^2$ dan $\hat{S}_z$. Kita memiliki $\hat{S}^2\psi = S(S+1)\hbar^2\psi$, dan setiap keadaan atomik dapat ditandai dengan bilangan kuantum spin elektronik total S .

5.2 Term Atomik

Konfigurasi elektron tertentu menimbulkan beberapa keadaan atomik yang berbeda. Keadaan-keadaan yang timbul dari konfigurasi elektron yang sama dan memiliki energi yang sama (dengan interaksi spin-orbit diabaikan) akan memiliki nilai L yang sama dan nilai S yang sama.

Satu set keadaan atomik berenergi sama yang timbul dari konfigurasi elektron yang sama dan memiliki nilai L dan S yang sama merupakan sebuah **term atomik** (atomic term). Untuk nilai L tetap, ada $2L+1$ nilai M_L . Untuk nilai S tetap, ada $2S+1$ nilai M_S . Energi atomik tidak bergantung pada M_L atau M_S , dan setiap term terdiri dari $(2L+1)(2S+1)$ keadaan atomik dengan energi yang sama. Degenerasi term atomik adalah $(2L+1)(2S+1)$.

Setiap term atom dilambangkan dengan **simbol term** (term symbol) yang dibentuk dengan menuliskan nilai kuantitas $2S+1$ sebagai superskrip kiri pada kode huruf yang memberikan nilai L . Misalnya, term yang memiliki $L=2$ dan $S=1$ memiliki simbol term ^3D (dibaca "triplet D"), karena $2S+1=3$.

5.3 Penurunan Term Atomik

Pertama, pertimbangkan konfigurasi yang hanya berisi subkulit yang terisi penuh. Dalam konfigurasi seperti itu, $M_S = \sum_i m_{s_i} = 0$, sehingga S harus nol. Demikian pula,

$M_L = \Sigma_i m_i = 0$, sehingga L harus nol. Singkatnya, konfigurasi subkulit tertutup hanya menimbulkan satu term: ^1S . Untuk konfigurasi yang terdiri dari subkulit tertutup dan subkulit terbuka, subkulit tertutup tidak memberikan kontribusi pada L atau S dan dapat diabaikan.

Sekarang pertimbangkan dua elektron dalam subkulit yang berbeda (**elektron non-ekuivalen**). Kita tidak perlu khawatir tentang batasan yang diberlakukan oleh prinsip eksklusi. Kita cukup menemukan nilai L yang mungkin dari l_1 dan l_2 menurut (11.39); menggabungkan s_1 dan s_2 memberikan $S = 0, 1$. Misalnya, kasus pd ($l_1 = 1, l_2 = 2$) memiliki $L = 3, 2, 1$ dan $S = 1, 0$. Term-term yang mungkin adalah $^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$.

Sekarang pertimbangkan dua elektron dalam subkulit yang sama (**elektron ekuivalen**). Situasinya rumit karena keharusan untuk menghindari memberikan dua elektron empat bilangan kuantum yang sama. Sebagai contoh, mari kita cari term yang timbul dari konfigurasi np^2 . Kita harus membuat daftar semua kombinasi m dan m_s yang diizinkan untuk kedua elektron, dengan mematuhi prinsip eksklusi.

Tabel 1: Bilangan Kuantum untuk Dua Elektron p Ekuivalen

m_1	m_{s1}	m_2	m_{s2}	$M_L = m_1 + m_2$	$M_S = m_{s1} + m_{s2}$
1	$+\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	2	0
1	$+\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	1	1
1	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$+\frac{1}{2}$	1	0
1	$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	-1
1	$+\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	0	1
1	$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	0	0
1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	0	-1
0	$+\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	0	0
0	$+\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	-1	1
0	$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	0
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$+\frac{1}{2}$	-1	0
0	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	-1
-1	$+\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	0

Nilai tertinggi M_L dalam Tabel 11.1 adalah 2, yang harus sesuai dengan term $L = 2$ (term D). Nilai $M_L = 2$ terjadi bersamaan dengan $M_S = 0$, yang menunjukkan $S = 0$. Jadi kita memiliki term ^1D , yang sesuai dengan lima keadaan ($M_L = 2, 1, 0, -1, -2$ dan $M_S = 0$).

Nilai tertinggi M_S adalah 1, menunjukkan term $S = 1$. $M_S = 1$ terjadi bersamaan dengan $M_L = 1, 0, -1$, yang menunjukkan term P. Oleh karena itu kita memiliki term ^3P , yang sesuai dengan $3 \times 3 = 9$ keadaan.

Eliminasi keadaan ^1D (5 keadaan) dan ^3P (9 keadaan) dari total 15 keadaan di tabel menyisakan satu keadaan, yang memiliki $M_L = 0, M_S = 0$. Ini sesuai dengan term ^1S .

Jadi, konfigurasi p^2 menimbulkan term $^1S, ^3P$, dan ^1D . (Berbeda dengan dua elektron p non-ekuivalen, yang menimbulkan enam term: $^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D$).

5.4 Aturan Hund

Untuk memutuskan mana dari term-term yang timbul dari konfigurasi elektron tertentu yang energinya paling rendah, kita menggunakan **Aturan Hund** empiris:

1. Untuk term-term yang timbul dari konfigurasi elektron yang sama, term dengan nilai S terbesar terletak paling rendah energinya.
2. Jika ada lebih dari satu term dengan S terbesar, maka term dengan S terbesar dan L terbesar terletak paling rendah.

Contoh: Prediksi term terendah dari konfigurasi keadaan dasar karbon $1s^2 2s^2 2p^2$. *Solusi:* Konfigurasi p^2 menimbulkan term ^3P , ^1D , dan ^1S . Term dengan S terbesar akan memiliki nilai superskrip kiri $2S + 1$ terbesar. Aturan Hund memprediksi ^3P sebagai term terendah (karena $S = 1$, sedangkan untuk yang lain $S = 0$).

Penjelasan tradisional untuk Aturan Hund adalah bahwa elektron dengan spin yang sama cenderung saling menjauh (ingat lubang Fermi), sehingga meminimalkan tolakan Coulombik di antara mereka. Penjelasan ini ternyata salah dalam kebanyakan kasus. Perhitungan yang akurat menunjukkan bahwa term ^3S helium $1s2s$, misalnya, terletak di bawah term ^1S karena tarikan elektron-inti yang jauh lebih besar pada term ^3S dibandingkan dengan term ^1S .

5.5 Momentum Sudut Elektronik Total dan Level Atomik

Momentum sudut elektronik total $\mathbf{J}$ dari sebuah atom adalah jumlah vektor dari momentum sudut orbital dan spin elektronik total:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Operator $\hat{J}$ komut dengan Hamiltonian atomik, dan kita dapat mengkarakterisasi keadaan atomik dengan bilangan kuantum J , yang memiliki nilai-nilai yang mungkin

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Kita memiliki $\hat{J}^2\psi = J(J + 1)\hbar^2\psi$.

Untuk Hamiltonian (11.1), semua keadaan yang termasuk dalam term yang sama memiliki energi yang sama. Namun, ketika **interaksi spin-orbit** (Bagian 11.6) dimasukkan ke dalam $\hat{H}$, ditemukan bahwa nilai bilangan kuantum J sedikit mempengaruhi energi. Oleh karena itu, keadaan-keadaan yang termasuk dalam term yang sama tetapi memiliki nilai J yang berbeda akan memiliki energi yang sedikit berbeda.

Satu set keadaan yang termasuk dalam term yang sama dan memiliki nilai J yang sama merupakan sebuah **level atomik (atomic level)**. Energi level yang berbeda yang termasuk dalam term yang sama sedikit berbeda. Untuk menunjukkan level, seseorang menambahkan nilai J sebagai subskrip kanan pada simbol term. Misalnya, term ^3P (dengan $L = 1, S = 1$) memiliki $J = 2, 1, 0$. Ini menimbulkan tiga level: $^3P_2$, $^3P_1$, dan $^3P_0$.

Setiap level $(2J + 1)$ -kali berdegenerasi, sesuai dengan $2J + 1$ nilai M_J .

Kuantitas $2S + 1$ disebut **multiplisitas spin (spin multiplicity)** dari term tersebut. Jika $L \geq S$, multiplisitas spin memberikan jumlah level yang timbul dari term tertentu.

6 Interaksi Spin-Orbit

Hamiltonian atomik (11.1) tidak melibatkan spin elektron. Kenyataannya, keberadaan spin menambahkan suku tambahan, biasanya kecil, ke Hamiltonian. Suku ini, yang disebut ****interaksi spin-orbit (spin-orbit interaction)****, memecah term atomik menjadi beberapa level.

Interaksi spin-orbit adalah efek relativistik. Secara kualitatif, dari sudut pandang elektron, inti tampak bergerak mengelilingi elektron. Gerakan inti yang tampak ini menghasilkan medan magnet yang berinteraksi dengan momen magnetik intrinsik (spin) elektron. Energi interaksi sebanding dengan $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$.

Untuk atom berelektron banyak, energi interaksi spin-orbit $E_{\text{S.O.}}$ dapat diperkirakan dengan teori perturbasi orde pertama:

$$E_{\text{S.O.}} \approx \frac{1}{2} A \hbar^2 [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

di mana A adalah konstanta untuk term tertentu (tergantung L dan S tetapi tidak pada J). Persamaan (11.67) menunjukkan bahwa energi keadaan atomik bergantung pada J .

Bagaimana dengan urutan level dalam term tertentu? Jika A positif, level dengan nilai J terendah terletak paling rendah, dan multiplet dikatakan ****reguler****. Jika A negatif, level dengan nilai J tertinggi terletak paling rendah, dan multiplet dikatakan ****terbalik (inverted)****. Aturan berikut biasanya berlaku untuk konfigurasi dengan hanya satu subkulit yang terisi sebagian:

- Jika subkulit ini kurang dari setengah penuh, multipletnya reguler.
- Jika subkulit ini lebih dari setengah penuh, multipletnya terbalik.

Contoh: Cari level dasar (ground level) atom oksigen. *Solusi:* Konfigurasi elektron dasar adalah $1s^2 2s^2 2p^4$. Term-term yang timbul adalah ^1S , ^1D , dan ^3P . Menurut Aturan Hund, ^3P adalah term terendah. Term ^3P memiliki $L = 1$ dan $S = 1$, sehingga nilai J yang mungkin adalah 2, 1, 0. Level-levelnya adalah $^3P_2$, $^3P_1$, dan $^3P_0$. Subkulit 2p lebih dari setengah penuh (p^4), sehingga aturan memprediksi multiplet terbalik, dan level $^3P_2$ terletak paling rendah. Ini adalah level dasar O.

7 Hamiltonian Atomik

Operator Hamiltonian sebuah atom dapat dibagi menjadi tiga bagian:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}_{\text{rep}} + \hat{H}_{\text{S.O.}}$$

di mana $\hat{H}^0$ adalah jumlah Hamiltonian mirip hidrogen, $\hat{H}_{\text{rep}}$ terdiri dari tolakan antar-elektronik, dan $\hat{H}_{\text{S.O.}}$ adalah interaksi spin-orbit.

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right)$$

$$\hat{H}_{\text{rep}} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$$\hat{H}_{\text{S.O.}} = \sum_{i=1}^n \xi_i(r_i) \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i$$

Jika kita hanya mempertimbangkan $\hat{H}^0$, semua keadaan atomik yang sesuai dengan konfigurasi elektronik yang sama berdegenerasi. Menambahkan $\hat{H}_{\text{rep}}$ akan mengangkat degenerasi antara keadaan dengan L atau S yang berbeda, sehingga memecah setiap konfigurasi menjadi **term**. Selanjutnya, kita tambahkan $\hat{H}_{\text{S.O.}}$, yang memecah setiap term menjadi **level**. Setiap level terdiri dari keadaan-keadaan dengan nilai J yang sama dan $(2J + 1)$ -kali berdegenerasi.

Kita dapat menghilangkan degenerasi setiap level dengan menerapkan medan magnet eksternal (efek Zeeman). Ini menambahkan suku $\hat{H}_B$ ke Hamiltonian.

Skema di mana kita pertama-tama menjumlahkan $\mathbf{L}_i$ untuk membentuk $\mathbf{L}$ dan $\mathbf{S}_i$ untuk membentuk $\mathbf{S}$, kemudian menggabungkan $\mathbf{L}$ dan $\mathbf{S}$ untuk mendapatkan $\mathbf{J}$, disebut **kopling Russell-Saunders (L-S coupling)**. Ini sesuai ketika interaksi spin-orbit kecil dibandingkan dengan energi tolakan antar-elektronik (umumnya untuk atom ringan).

Untuk atom dengan nomor atom sangat tinggi, interaksi spin-orbit melebihi energi tolakan antar-elektronik. Dalam kasus ini, kita pertama-tama menggabungkan $\mathbf{L}_i$ dan $\mathbf{S}_i$ untuk setiap elektron untuk mendapatkan $\mathbf{j}_i = \mathbf{L}_i + \mathbf{S}_i$. Kemudian kita menjumlahkan $\mathbf{j}_i$ untuk mendapatkan momentum sudut total $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$. Skema ini disebut **kopling j-j (j-j coupling)**.

8 Aturan Condon-Slater

Untuk mengevaluasi energi dan sifat-sifat lain atom dan molekul menggunakan fungsi gelombang Hartree-Fock atau CI, kita harus dapat mengevaluasi integral dalam bentuk $\langle D' | \hat{B} | D \rangle$, di mana D dan D' adalah determinan Slater dari spin-orbital ortonormal dan $\hat{B}$ adalah sebuah operator.

Operator $\hat{B}$ biasanya memiliki bentuk:

$$\hat{B} = \sum_{i=1}^n \hat{f}_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij}$$

di mana $\hat{f}_i$ adalah operator satu-elektron dan $\hat{g}_{ij}$ adalah operator dua-elektron.

Condon dan Slater menunjukkan bahwa integral n -elektron $\langle D' | \hat{B} | D \rangle$ dapat direduksi menjadi jumlah integral satu- dan dua-elektron. Aturan-aturan ini dirangkum dalam Tabel 11.3.

Jika operator $\hat{f}_i$ dan $\hat{g}_{ij}$ tidak melibatkan spin, ekspresi ini dapat disederhanakan lebih lanjut. Untuk kasus $D = D'$ dan $\hat{H}$ atomik (mengabaikan $\hat{H}_{\text{S.O.}}$), kita dapat menulis energi sebagai:

$$\langle D | \hat{H} | D \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \theta_i(1) | \hat{f}_1 | \theta_i(1) \rangle + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>1} (J_{ij} - \delta_{m_{si}, m_{sj}} K_{ij})$$

Tabel 2: Aturan Condon-Slater

D dan D' berbeda oleh	$\langle D' \sum_{i=1}^n \hat{f}_i D \rangle$	$\langle D' \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} \hat{g}_{ij} D \rangle$
Tidak ada spin-orbital ($D' = D$)	$\sum_{i=1}^n \langle u_i(1) \hat{f}_1 u_i(1) \rangle$	$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i} [\langle u_i(1) u_j(2) \hat{g}_{12} u_i(1) u_j(2) \rangle - \langle u_i(1) u_j(2) \hat{g}_{12} u_j(1) u_i(2) \rangle]$
Satu spin-orbital ($u'_n \neq u_n$)	$\langle u'_n(1) \hat{f}_1 u_n(1) \rangle$	$\sum_{j=1}^{n-1} [\langle u'_n(1) u_j(2) \hat{g}_{12} u_n(1) u_j(2) \rangle - \langle u'_n(1) u_j(2) \hat{g}_{12} u_j(1) u_n(2) \rangle]$
Dua spin-orbital ($u'_n \neq u_n, u'_{n-1} \neq u_{n-1}$)	0	$\langle u'_n(1) u'_{n-1}(2) \hat{g}_{12} u_n(1) u_{n-1}(2) \rangle - \langle u'_n(1) u'_{n-1}(2) \hat{g}_{12} u_{n-1}(1) u_n(2) \rangle$
Tiga atau lebih spin-orbital	0	0

di mana θ_i adalah bagian spasial dari spin-orbital u_i , $\hat{f}_1 = -(\hbar^2/2m_e)\nabla_1^2 - Ze^2/4\pi\epsilon_0 r_1$, dan J_{ij} serta K_{ij} adalah integral Coulomb dan pertukaran:

$$J_{ij} = \langle \theta_i(1) \theta_j(2) | e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12} | \theta_i(1) \theta_j(2) \rangle$$

$$K_{ij} = \langle \theta_i(1) \theta_j(2) | e^2/4\pi\epsilon_0 r_{12} | \theta_j(1) \theta_i(2) \rangle$$

Delta Kronecker $\delta_{m_{si}, m_{sj}}$ memastikan bahwa integral pertukaran K_{ij} hanya muncul di antara spin-orbital dengan spin yang sama (paralel).

9 Ringkasan

Metode Hartree SCF memperkirakan fungsi gelombang atomik sebagai produk orbital spasial satu-elektron dan menemukan bentuk terbaik untuk orbital melalui perhitungan iteratif.

Metode Hartree-Fock yang lebih akurat memperkirakan fungsi gelombang sebagai produk antisimetris (determinan Slater) dari spin-orbital satu-elektron dan menemukan orbital spasial terbaik. Perhitungan Hartree-Fock biasanya dilakukan dengan memperluas setiap orbital sebagai kombinasi linear dari fungsi basis (misalnya, STO).

Perbedaan antara energi nonrelativistik eksak dan energi Hartree-Fock adalah **energi korelasi**. Untuk melampaui perkiraan Hartree-Fock, metode seperti **interaksi konfigurasi (CI)** digunakan, yang mengekspresikan ψ sebagai kombinasi linear dari banyak fungsi konfigurasi.

Momentum sudut $\mathbf{M}_1$ dan $\mathbf{M}_2$ (dengan bilangan kuantum j_1, j_2) dijumlahkan untuk menghasilkan $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$ (dengan bilangan kuantum J). Nilai J yang mungkin berkisar dari $j_1 + j_2$ hingga $|j_1 - j_2|$.

Dalam kopling L-S, momentum sudut orbital individu $\mathbf{L}_i$ dijumlahkan untuk menghasilkan $\mathbf{L}$, dan spin individu $\mathbf{S}_i$ dijumlahkan untuk menghasilkan $\mathbf{S}$.

- Sebuah **konfigurasi** (misalnya, $1s^2 2p^2$) dipecah oleh tolakan antar-elektron menjadi beberapa **term** (ditandai ^{2S+1}L , misal, ^3P).
- Sebuah **term** dipecah oleh interaksi spin-orbit menjadi beberapa **level** (ditandai $^{2S+1}L_J$, misal, $^3P_2$).

- Sebuah **level** memiliki degenerasi $(2J + 1)$, yang dapat dihilangkan oleh medan magnet eksternal, memecahnya menjadi **keadaan** (states) yang berbeda (ditandai oleh M_J).

Aturan Condon-Slater memberikan formula untuk mengevaluasi integral operator satu- dan dua-elektron atas determinan Slater.

Daftar Pustaka Pilihan (Literatur Internasional)

Berikut adalah daftar literatur internasional yang relevan untuk studi lebih lanjut mengenai topik yang dibahas dalam bab ini, terutama yang berkaitan dengan struktur elektronik atom, metode Hartree-Fock, korelasi elektron, dan teori momentum sudut.

- Atkins, P. W., & Friedman, R. (2011). *Molecular Quantum Mechanics* (5th ed.). Oxford University Press.
- Bransden, B. H., & Joachain, C. J. (2000). *Quantum Mechanics* (2nd ed.). Prentice Hall.
- Cowan, R. D. (1981). *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press.
- Griffiths, D. J., & Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics* (3rd ed.). Cambridge University Press.
- Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- Levine, I. N. (2009). *Quantum Chemistry* (6th ed.). Pearson.
- McWeeny, R. (1992). *Methods of Molecular Quantum Mechanics* (2nd ed.). Academic Press.
- Slater, J. C. (1960). *Quantum Theory of Atomic Structure* (Vol. 1 & 2). McGraw-Hill.
- Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications.
- Zare, R. N. (1988). *Angular Momentum: Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*. John Wiley & Sons.

10 Soal-Soal

Bagian 11.1

11.1 Berapa banyak elektron yang dapat dimasukkan ke dalam masing-masing berikut ini: (a) kulit dengan bilangan kuantum utama n ; (b) subkulit dengan bilangan kuantum n dan l ; (c) sebuah orbital; (d) sebuah spin-orbital?

11.2 Tanpa berkonsultasi dengan teks, tuliskan operator Hamiltonian untuk atom litium tanpa menggunakan simbol penjumlahan. Asumsikan inti yang sangat berat (dan hilangkan interaksi spin-orbit).

11.3 Jika $R(r_1)$ adalah faktor radial dalam fungsi t_1 dalam persamaan diferensial Hartree (11.9), tuliskan persamaan diferensial yang dipenuhi oleh R .

11.4 STO manakah yang memiliki bentuk yang sama dengan AO mirip hidrogen?

Bagian 11.2

11.5 Perkirakan energi orbital 1s nonrelativistik di Ar. Periksa dengan Gambar 11.2.

11.6 Pada nomor atom berapakah persilangan kedua energi orbital 3d dan 4s terjadi di Gambar 11.2? Perhitungkan skala logaritmik.

Bagian 11.3

11.7 (a) Gunakan formula Clementi-Corongiu untuk memperkirakan energi korelasi pada atom He keadaan dasar dan bandingkan hasilnya dengan nilai sebenarnya. (b) Gunakan formula Clementi-Corongiu untuk memperkirakan energi korelasi pada atom N keadaan dasar.

Bagian 11.4

11.8 Berikan nilai-nilai yang mungkin dari bilangan kuantum momentum sudut total J yang dihasilkan dari penjumlahan momentum sudut dengan bilangan kuantum (a) $3/2$ dan 4; (b) 2, 3, dan $1/2$.

11.9 Benar atau salah? Aturan penjumlahan momentum sudut (11.39) menunjukkan bahwa jumlah nilai J yang diperoleh dengan menjumlahkan j_1 dan j_2 selalu $2j_{<} + 1$, di mana $j_{<}$ adalah yang lebih kecil dari j_1 dan j_2 atau adalah j_1 jika $j_1 = j_2$.

11.10 Verifikasi hubungan komutasi momentum sudut (11.32).

11.11 Buktikan bahwa $m_1 + m_2 = M_J$ (Persamaan 11.34).

11.12 Tunjukkan bahwa $[\hat{M}^2, \hat{M}_{1z}] = 2i\hbar(\hat{M}_{1x}\hat{M}_{2y} - \hat{M}_{1y}\hat{M}_{2x})$, di mana $M = M_1 + M_2$.

Bagian 11.5

11.13 Benar atau salah? (Jawab tanpa melihat tabel Bab 11.) (a) Term yang timbul dari konfigurasi $1s^2 2s^2 2p 3p$ sama dengan term yang timbul dari $1s^2 2s^2 2p^2$. (b) Term yang timbul dari konfigurasi $3d^3$ sama dengan yang dari $3d^7$.

11.14 Verifikasi term-term di Tabel 11.2b.

11.15 Temukan term yang timbul dari setiap konfigurasi elektron berikut: (a) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 g$; (b) $1s^2 2s^2 2p^3 3p^3 d$; (c) $1s^2 2s^2 2p^4 4d$. Anda dapat menggunakan Tabel 11.2a untuk bagian (c).

11.16 Manakah dari konfigurasi elektron berikut yang akan menyumbangkan fungsi konfigurasi ke perhitungan CI dari keadaan dasar He? (a) $1s2s$; (b) $1s2p$; (c) $2s^2$; (d) $2s2p$; (e) $2p^2$; (f) $3d^2$.

11.17 Verifikasi persamaan nilai eigen spin (11.52) hingga (11.54), (11.56), dan tiga persamaan setelah (11.56).

11.18 (a) Hitung sudut di Gambar 11.3 antara sumbu z dan $\mathbf{S}$ untuk fungsi spin $\alpha(1)\alpha(2)$. (b) Hitung sudut antara $\mathbf{S}_1$ dan $\mathbf{S}_2$ untuk masing-masing fungsi (11.57) hingga (11.60). (c) ... temukan sudut antara proyeksi $\mathbf{S}_1$ dan $\mathbf{S}_2$ di bidang xy untuk fungsi $\alpha(1)\alpha(2)$.

11.19 (a) Jika $\hat{S}^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots) \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \dots)$, tunjukkan bahwa $[\hat{S}^2, \hat{P}_{ik}] = 0$, di mana $\hat{P}_{ik}$ adalah operator pertukaran. (b) Tunjukkan bahwa $[\hat{L}^2, \hat{P}_{ik}] = 0$.

11.20 Dari atom-atom dengan $Z \leq 10$, manakah yang memiliki keadaan dasar dengan paritas ganjil?

11.21 Berikan jumlah keadaan yang termasuk dalam setiap term berikut: (a) ^4F ; (b) ^1S ; (c) ^3P ; (d) ^2D .

11.22 Berapa banyak keadaan yang termasuk dalam setiap konfigurasi karbon berikut? (a) $1s^2 2s^2 2p^2$; (b) $1s^2 2s^2 2p^3 p$.

11.23 Berikan multiplisitas spin yang mungkin dari term yang timbul dari setiap konfigurasi elektron berikut: (a) f ; (b) f^2 ; (c) f^3 ; (d) f^7 ; (e) f^{12} ; (f) f^{13} .

11.24 Berikan level yang timbul dari setiap term berikut, dan berikan degenerasi setiap level: (a) ^1S ; (b) ^2S ; (c) ^3F ; (d) ^4D .

11.25 Untuk keadaan yang termasuk dalam level $^3D_3$, berikan besarnya (a) momentum sudut orbital elektronik total; (b) momentum sudut spin elektronik total; (c) momentum sudut elektronik total.

11.26 Berikan simbol untuk level dasar (ground level) dari setiap atom dengan $Z \leq 10$.

11.27 Berikan simbol untuk level dasar dari setiap atom dengan $21 \leq Z \leq 30$. Manakah dari atom-atom ini yang memiliki level dasar paling berdegenerasi?

11.28 (a) Gunakan diagram seperti (11.48) untuk menunjukkan bahwa term terendah dari konfigurasi subkulit setengah penuh tunggal memiliki $L = 0$. (b) Berapa banyak level yang timbul dari term dengan $L = 0$?

11.29 Verifikasi bahwa jika $E = 1 \text{ eV}$, maka $E/hc = 8065.54 \text{ cm}^{-1}$.

11.30 Konsultasikan tabel level energi atomik Moore (Bagian 11.5) untuk menemukan setidaknya tiga konfigurasi elektron atom karbon netral di mana Aturan Hund tidak memprediksi term terendah dengan benar.

11.31 Aturan seleksi untuk transisi spektral atom... $\Delta L = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (tapi $J = 0$ ke $J = 0$ dilarang); paritas harus berubah... Temukan bilangan

gelombang dari semua transisi yang diizinkan antara level $1s^2 2s^2 2p^2$ dan $1s^2 2s 2p^3$ (data level diberikan dalam teks asli).

11.32 Buka www.nist.gov/pml/data/asd.cfm... temukan level energi konfigurasi $2s^2 2p 3s$ dari C. Kemudian gunakan aturan seleksi... untuk menemukan bilangan gelombang dan panjang gelombang dari semua transisi yang diizinkan antara level $2s^2 2p 3s$ dan level $2s^2 2p^2$.

Bagian 11.6

11.33 Gunakan Persamaan (11.66) untuk menghitung pemisahan antara level $^2P_{3/2}$ dan $^2P_{1/2}$ dari konfigurasi $2p$ atom hidrogen.

11.34 Apakah Gambar 11.6 mengandung pelanggaran aturan yang diberikan di Bagian 11.6 untuk menentukan apakah multiplet itu regular atau terbalik?

11.35 Gambarkanlah diagram yang mirip dengan Gambar 11.6 untuk konfigurasi $1s^2 2s^2 2p^2$ karbon. (Term ^1S adalah yang tertinggi.)

Bagian 11.7

11.36 Gunakan Persamaan (11.74) untuk menghitung pemisahan energi antara keadaan $M_J = 1/2$ dan $M_J = -1/2$ dari level $2p^2 P_{1/2}$ atom hidrogen, jika medan magnet 0.200 T diterapkan.

Bagian 11.8

11.37 (a) Turunkan Persamaan (11.78). (b) Turunkan (11.79).

11.38 Untuk konfigurasi subkulit tertutup, (a) tunjukkan bahwa penjumlahan ganda dalam (11.80) sama dengan $\sum_{j>i} \sum_{i=1}^{n/2} (4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum_{i=1}^{n/2} J_{ii}$. (b) gunakan (11.84) dan hasil (a) untuk menurunkan (11.83).

11.39 Gunakan aturan Condon-Slater untuk membuktikan ortonormalitas dua determinan Slater n -elektron dari spin-orbital ortonormal.

Umum

11.40 Jelaskan mengapa tidak benar menghitung energi keadaan dasar eksperimental litium dengan mengambil $-(E_{2s} + 2E_{1s})$, di mana E_{2s} adalah energi eksperimental yang dibutuhkan untuk melepaskan elektron $2s$ dari litium dan E_{1s} adalah energi eksperimental yang dibutuhkan untuk melepaskan elektron $1s$ dari litium.

11.41 Momen magnetik total $\mathbf{m}$ dari sebuah atom... (a) Untuk atom dengan $\mathbf{L}$, $\mathbf{S}$, dan $\mathbf{I}$ semuanya bukan nol, manakah dari tiga kontribusi ini ke $\mathbf{m}$ yang sejauh ini terkecil? (b) Untuk keadaan elektronik dasar ^{87}Rb , manakah dari tiga kontribusi ini yang nol?

11.42 Benar atau salah? (a) Multiplisitas spin setiap term atom dengan jumlah elektron ganjil haruslah bilangan genap. (b) Multiplisitas spin setiap term atom dengan jumlah elektron genap haruslah bilangan ganjil. (c) Multiplisitas spin sebuah term selalu sama dengan jumlah level dari term tersebut. (d) Dalam metode Hartree SCF, energi sebuah

atom sama dengan jumlah energi orbital elektron. (e) Metode Hartree-Fock mampu memberikan energi nonrelativistik eksak dari atom berelektron banyak.