

# Bab 13

## Struktur Elektronik Molekul Diatomik

### Daftar Isi

|     |                                                              |    |
|-----|--------------------------------------------------------------|----|
| 1   | Aproksimasi Born-Oppenheimer                                 | 2  |
| 2   | Gerak Inti pada Molekul Diatomik                             | 5  |
| 3   | Satuan Atom                                                  | 7  |
| 4   | Ion Molekul Hidrogen                                         | 8  |
| 5   | Perlakuan Aproksimasi untuk Keadaan Elektronik Dasar $H_2^+$ | 11 |
| 6   | Orbital Molekuler untuk Keadaan Tereksitasi $H_2^+$          | 14 |
| 7   | Konfigurasi MO Molekul Diatomik Homonuklir                   | 16 |
| 8   | Term Elektronik Molekul Diatomik                             | 18 |
| 9   | Molekul Hidrogen                                             | 20 |
| 9.1 | Pendekatan Orbital Molekuler (MO)                            | 20 |
| 10  | Perlakuan Ikatan Valensi (VB) untuk $H_2$                    | 21 |
| 11  | Perbandingan Teori MO dan VB                                 | 21 |
| 12  | Fungsi Gelombang MO dan VB untuk Molekul Diatomik Homonuklir | 22 |
| 13  | Keadaan Tereksitasi $H_2$                                    | 23 |
| 14  | Fungsi Gelombang SCF untuk Molekul Diatomik                  | 23 |
| 15  | Perlakuan MO untuk Molekul Diatomik Heteronuklir             | 24 |
| 16  | Perlakuan VB untuk Molekul Diatomik Heteronuklir             | 25 |
| 17  | Aproksimasi Elektron Valensi                                 | 26 |
|     | Daftar Pustaka                                               | 28 |

# 1 Aproksimasi Born-Oppenheimer

Kita sekarang memulai studi mekanika kuantum molekuler. Jika kita mengasumsikan inti dan elektron sebagai massa titik dan mengabaikan interaksi spin-orbit serta interaksi relativistik lainnya (Bagian 11.6 dan 11.7), maka operator Hamiltonian molekuler adalah:

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \\ & - \sum_{\alpha} \sum_j \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}\end{aligned}\quad (1)$$

di mana  $\alpha$  dan  $\beta$  mengacu pada inti, sedangkan  $i$  dan  $j$  mengacu pada elektron.

Suku pertama dalam (1) adalah operator untuk energi kinetik inti. Suku kedua adalah operator untuk energi kinetik elektron. Suku ketiga adalah energi potensial dari repulsi (tolak-menolak) antar inti, dengan  $r_{\alpha\beta}$  adalah jarak antara inti  $\alpha$  dan  $\beta$  dengan nomor atom  $Z_{\alpha}$  dan  $Z_{\beta}$ . Suku keempat adalah energi potensial dari atraksi (tarik-menarik) antara elektron dan inti, dengan  $r_{i\alpha}$  adalah jarak antara elektron  $i$  dan inti  $\alpha$ . Suku terakhir adalah energi potensial dari repulsi antar elektron, dengan  $r_{ij}$  adalah jarak antara elektron  $i$  dan  $j$ . Tingkat nol energi potensial untuk (1) sesuai dengan kondisi di mana semua muatan (elektron dan inti) berada pada jarak tak terhingga satu sama lain.

Sebagai contoh, tinjau  $H_2$ . Misalkan  $\alpha$  dan  $\beta$  adalah dua proton, 1 dan 2 adalah dua elektron, dan  $m_p$  adalah massa proton. Operator Hamiltonian molekuler  $H_2$  adalah:

$$\begin{aligned}\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \nabla_{\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\beta}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2\alpha}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2\beta}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}\end{aligned}\quad (2)$$

Fungsi gelombang dan energi molekul ditemukan dari persamaan Schrödinger:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_{\alpha}) = E\psi(q_i, q_{\alpha}) \quad (3)$$

di mana  $q_i$  dan  $q_{\alpha}$  melambangkan koordinat elektronik dan inti. Hamiltonian molekuler (1) cukup menakutkan bagi ahli kimia kuantum mana pun. Untungnya, ada aproksimasi penyederhanaan yang sangat akurat.

Karena inti jauh lebih berat daripada elektron ( $m_{\alpha} \gg m_e$ ), elektron bergerak jauh lebih cepat daripada inti. Oleh karena itu, sejauh menyangkut elektron, kita dapat menganggap inti sebagai tetap (diam) sementara elektron melaksanakan gerakannya. Secara klasik, selama waktu satu siklus gerak elektronik, perubahan konfigurasi inti dapat diabaikan.

Dengan demikian, dengan menganggap inti sebagai tetap, kita menghilangkan suku-suku energi kinetik inti dari (1) untuk mendapatkan persamaan Schrödinger untuk gerak elektronik:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (4)$$

di mana Hamiltonian elektronik murni  $\hat{H}_{el}$  adalah:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (5)$$

Suku repulsi inti  $V_{NN}$  adalah:

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \quad (6)$$

Energi  $U$  dalam (??) adalah energi elektronik *termasuk* repulsi antar inti. Jarak antar inti  $r_{\alpha\beta}$  dalam (??) bukanlah variabel, tetapi ditetapkan pada nilai konstan tertentu. Tentu saja, ada jumlah tak terhingga dari konfigurasi inti yang mungkin, dan untuk masing-masing konfigurasi ini kita dapat menyelesaikan persamaan Schrödinger elektronik (??) untuk mendapatkan satu set fungsi gelombang elektronik dan energi elektronik yang sesuai. Setiap anggota set tersebut sesuai dengan keadaan elektronik molekuler yang berbeda. Fungsi gelombang dan energi elektronik dengan demikian bergantung secara parametrik pada koordinat inti:

$$\psi_{el} = \psi_{el,n}(q_i; q_{\alpha}) \quad \text{dan} \quad U = U_n(q_{\alpha}) \quad (7)$$

di mana  $n$  melambangkan bilangan kuantum elektronik.

Variabel dalam persamaan Schrödinger elektronik (??) adalah koordinat elektronik. Kuantitas  $V_{NN}$  tidak bergantung pada koordinat-koordinat ini dan merupakan konstanta untuk konfigurasi inti tertentu. Dapat dibuktikan bahwa penghilangan suku konstan  $C$  dari Hamiltonian tidak memengaruhi fungsi gelombang dan hanya menurunkan setiap nilai eigen energi sebesar  $C$ . Oleh karena itu, jika  $V_{NN}$  dihilangkan dari (??), kita mendapatkan:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad (8)$$

di mana energi elektronik murni  $E_{el}(q_{\alpha})$  (yang bergantung secara parametrik pada koordinat inti  $q_{\alpha}$ ) terkait dengan energi elektronik termasuk repulsi antar inti melalui:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (9)$$

Kita dapat menghilangkan repulsi antar inti dari persamaan Schrödinger elektronik. Setelah menemukan  $E_{el}$  untuk konfigurasi inti tertentu dengan menyelesaikan (??), kita menghitung  $U$  menggunakan (??), di mana konstanta  $V_{NN}$  mudah dihitung dari (??) menggunakan lokasi inti yang diasumsikan.

Placeholder untuk Gambar 13.1  
Kurva  $U(R)$  menunjukkan  $R_e$ ,  $D_e$ , dan  $D_0$

Gambar 1: Energi elektronik  $U$  termasuk repulsi antar inti sebagai fungsi dari jarak antar inti  $R$  untuk keadaan elektronik terikat molekul diatomik.

Jika kita memplot energi elektronik  $U$  untuk keadaan terikat molekul diatomik terhadap jarak antar inti  $R$ , kita menemukan kurva seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Pada  $R = 0$ , repulsi antar inti menyebabkan  $U$  menuju tak terhingga. Pemisahan antar inti pada minimum kurva ini disebut **jarak antar inti kesetimbangan**  $R_e$ . Perbedaan antara nilai batas  $U$  pada pemisahan antar inti tak terhingga dan nilainya pada  $R_e$  disebut **energi disosiasi kesetimbangan**  $D_e$ :

$$D_e \equiv U(\infty) - U(R_e) \quad (10)$$

Ketika gerak inti dipertimbangkan (Bagian 13.2), ditemukan bahwa energi disosiasi kesetimbangan  $D_e$  berbeda dari energi disosiasi keadaan vibrasi dasar molekuler  $D_0$ . Keadaan terendah gerak inti memiliki energi rotasi nol tetapi memiliki energi vibrasi tak nol—energi titik nol. Jika kita menggunakan aproksimasi osilator harmonik, energi titik nol ini adalah  $\frac{1}{2}h\nu$ . Energi titik nol ini menaikkan energi untuk keadaan dasar gerak inti sebesar  $\frac{1}{2}h\nu$  di atas minimum kurva  $U(R)$ , sehingga  $D_0$  lebih kecil dari  $D_e$ , dan  $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu$ .

Asumsikan kita telah menyelesaikan persamaan Schrödinger elektronik, selanjutnya kita mempertimbangkan gerak inti. Menurut gambaran kita, elektron bergerak jauh lebih cepat daripada inti. Ketika inti sedikit mengubah konfigurasi mereka, elektron segera menyesuaikan diri dengan perubahan tersebut. Dengan demikian, saat inti bergerak, energi elektronik  $U(q_\alpha)$  bervariasi secara mulus sebagai fungsi parameter yang mendefinisikan konfigurasi inti, dan  $U(q_\alpha)$  secara efektif menjadi energi potensial untuk gerak inti. Elektron bertindak seperti pegas yang menghubungkan inti. Persamaan Schrödinger untuk gerak inti adalah:

$$\hat{H}_N \psi_N = E \psi_N \quad (11)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}) \quad (12)$$

Variabel dalam persamaan Schrödinger inti adalah koordinat inti  $q_{\alpha}$ . Nilai eigen energi  $E$  dalam (??) adalah energi total molekul.

Aproksimasi pemisahan gerak elektronik dan inti disebut **aproksimasi Born-Oppenheimer** dan merupakan dasar dari kimia kuantum. Perlakuan matematis Born dan Oppenheimer menunjukkan bahwa fungsi gelombang molekuler sejati dapat diabroksimasi secara memadai sebagai:

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_{el}(q_i; q_{\alpha}) \psi_N(q_{\alpha}) \quad (13)$$

jika  $(m_e/m_{\alpha})^{1/4} \ll 1$ . Aproksimasi Born-Oppenheimer memberikan sedikit kesalahan untuk keadaan elektronik dasar molekul diatomik.

## 2 Gerak Inti pada Molekul Diatomik

Dari (??) dan (??), persamaan Schrödinger untuk gerak inti dalam keadaan elektronik terikat molekul diatomik adalah:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_{\beta}} \nabla_{\beta}^2 + U(R) \right] \psi_N = E \psi_N \quad (14)$$

Energi potensial  $U(R)$  hanya bergantung pada koordinat relatif kedua inti. Pekerjaan di Bagian 6.3 menunjukkan bahwa persamaan dua partikel (??) dapat direduksi menjadi dua persamaan satu partikel terpisah—satu untuk energi translasi seluruh molekul dan satu untuk gerak internal inti relatif satu sama lain.

$$\psi_N = \psi_{N,tr} \psi_{N,int} \quad \text{dan} \quad E = E_{tr} + E_{int} \quad (15)$$

Persamaan Schrödinger untuk  $\psi_{N,int}$  adalah [Pers. (6.43)]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + U(R) \right] \psi_{N,int} = E_{int} \psi_{N,int} \quad (16)$$

$$\mu \equiv m_{\alpha} m_{\beta} / (m_{\alpha} + m_{\beta}) \quad (17)$$

di mana  $\mu$  adalah massa tereduksi. Karena  $U$  hanya bergantung pada  $R$ , ini adalah masalah gaya sentral, dan pekerjaan di Bagian 6.1 menunjukkan bahwa:

$$\psi_{N,int} = P(R) Y_J^M(\theta_N, \phi_N), \quad J = 0, 1, 2, \dots, \quad M = -J, \dots, J \quad (18)$$

di mana  $Y_J^M$  adalah fungsi harmonik sferis. Fungsi radial  $P(R)$  ditemukan dengan menyelesaikannya:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} [P''(R) + \frac{2}{R} P'(R)] + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} P(R) + U(R) P(R) = E_{int} P(R) \quad (19)$$

Dengan mendefinisikan  $F(R) \equiv R P(R)$ , substitusi  $P = F/R$  ke dalam (??) memberikan [Pers. (6.137)]:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} F''(R) + \left[ U(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \right] F(R) = E_{int} F(R) \quad (20)$$

yang merupakan persamaan Schrödinger satu dimensi dengan energi potensial efektif  $U(R) + J(J+1)\hbar^2/2\mu R^2$ .

Cara paling mendasar untuk menyelesaikan (??) adalah sebagai berikut: (a) Selesaikan persamaan Schrödinger elektronik (??) pada beberapa nilai  $R$  untuk mendapatkan  $E_{el}$ . (b) Tambahkan  $Z_\alpha Z_\beta e^2/4\pi\epsilon_0 R$  ke setiap nilai  $E_{el}$  untuk mendapatkan  $U$  pada nilai-nilai  $R$  ini. (c) Rancang fungsi matematis  $U(R)$  yang parameternya disesuaikan agar cocok dengan nilai  $U$  yang dihitung. (d) Masukkan fungsi  $U(R)$  ke dalam persamaan Schrödinger radial gerak inti (??) dan selesaikan dengan metode numerik.

Pendekatan yang lebih sederhana adalah dengan mengekspansi  $U(R)$  dalam deret Taylor di sekitar  $R_e$ :

$$U(R) = U(R_e) + U'(R_e)(R - R_e) + \frac{1}{2}U''(R_e)(R - R_e)^2 + \dots \quad (21)$$

Pada  $R_e$ , kemiringan kurva  $U(R)$  adalah nol,  $U'(R_e) = 0$ . Kita abaikan suku-suku yang lebih tinggi. Mendefinisikan konstanta gaya kesetimbangan  $k_e \equiv U''(R_e)$ , kita memiliki:

$$U(R) \approx U(R_e) + \frac{1}{2}k_e(R - R_e)^2 = U(R_e) + \frac{1}{2}k_e x^2 \quad (22)$$

di mana  $x \equiv R - R_e$ . Ini adalah aproksimasi osilator harmonik. Dengan aproksimasi ini dan aproksimasi rotor tegar,  $\frac{1}{(x+R_e)^2} \approx \frac{1}{R_e^2}$ , persamaan (??) menjadi:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}S''(x) + \frac{1}{2}k_e x^2 S(x) \approx \left[ E_{int} - U(R_e) - \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R_e^2} \right] S(x) \quad (23)$$

di mana  $S(x) \equiv F(R)$ . Persamaan (??) adalah persamaan osilator harmonik satu dimensi. Nilai eigen energinya adalah  $E_{int} - U(R_e) - J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2 \approx (v + \frac{1}{2})h\nu_e$ . Jadi,

$$E_{int} \approx U(R_e) + (v + \frac{1}{2})h\nu_e + J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2 \quad (24)$$

$$\nu_e = (k_e/\mu)^{1/2}/2\pi, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (25)$$

Energi internal molekuler  $E_{int}$  secara aproksimasi adalah jumlah dari energi elektronik  $U(R_e) \equiv E_{elec}$ , energi vibrasi  $(v + \frac{1}{2})h\nu_e$ , dan energi rotasi  $J(J+1)\hbar^2/2\mu R_e^2$ . Energi molekuler total  $E = E_{tr} + E_{int}$  adalah:

$$E \approx E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec} \quad (26)$$

### Contoh: Fungsi Morse

Representasi aproksimasi dari fungsi energi potensial molekul diatomik adalah **fungsi Morse**:

$$U(R) = U(R_e) + D_e[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad (27)$$

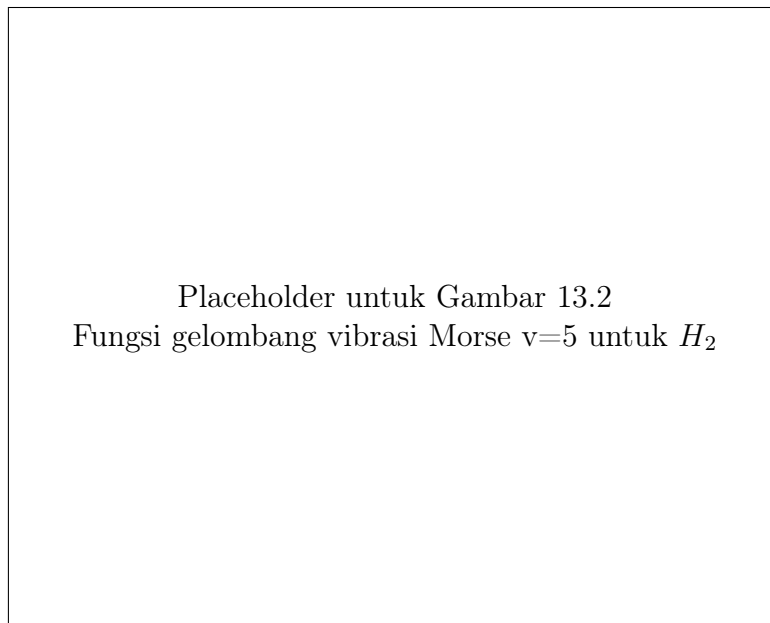
Penggunaan  $U''(R_e) = k_e$  dan (??) memberikan:

$$a = (k_e/2D_e)^{1/2} = 2\pi\nu_e(\mu/2D_e)^{1/2} \quad (28)$$

Kita dapat menggunakan fungsi Morse dan metode Numerov (Bagian 4.4) untuk menemukan tingkat energi vibrasi. Untuk  $J = 0$ , persamaan Schrödinger gerak inti (??) menjadi:

$$-(\hbar^2/2\mu)S''(x) + D_e(1 - e^{-ax})^2 S(x) = [E_{int} - U(R_e)]S(x) = E_{vib}S(x) \quad (29)$$

(Teks asli melanjutkan dengan contoh numerik mendetail untuk  $H_2$  menggunakan metode Numerov, menunjukkan bahwa solusi analitik untuk fungsi Morse ada dan memberikan hasil yang sangat dekat. Ini juga membandingkan hasil Morse dengan nilai eksperimental  $H_2$ , menunjukkan bahwa fungsi Morse adalah aproksimasi yang baik tetapi tidak sempurna.)



Gambar 2: Fungsi gelombang vibrasi Morse  $v = 5$  untuk  $H_2$  seperti yang ditemukan oleh metode Numerov.

### 3 Satuan Atom

Kebanyakan ahli kimia kuantum melaporkan hasil perhitungan mereka menggunakan **satuan atom** (atomic units, a.u.). Sistem satuan atom didefinisikan sebagai berikut. Satuan massa, muatan, dan momentum sudut didefinisikan sebagai massa elektron  $m_e$ , muatan proton  $e$ , dan  $\hbar$ . Satuan permitivitas adalah  $4\pi\epsilon_0$ . Ketika kita beralih ke satuan atom,  $\hbar$ ,  $m_e$ ,  $e$ , dan  $4\pi\epsilon_0$  masing-masing memiliki nilai numerik 1.

Dalam satuan atom SI, Hamiltonian atom H adalah  $-\frac{1}{2}\nabla^2 - 1/r$ . Jari-jari Bohr,  $a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/m_e e^2$ , memiliki nilai numerik 1 dalam satuan atom. Energi keadaan dasar atom hidrogen (mengabaikan gerak inti) adalah  $-\frac{1}{2}$  dalam satuan atom.

Satuan energi atom,  $e^2/4\pi\epsilon_0 a_0$ , disebut **hartree** (simbol  $E_h$ ):

$$1 \text{ hartree} \equiv E_h \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 27.211385 \text{ eV} \quad (30)$$

Energi keadaan dasar atom hidrogen adalah  $-\frac{1}{2}$  hartree. Satuan panjang atom disebut **bohr**:

$$1 \text{ bohr} \equiv a_0 \equiv \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 0.52917721 \text{ \AA} \quad (31)$$

Satuan atom akan digunakan dalam Bab 13 hingga 17.

## 4 Ion Molekul Hidrogen

Kita sekarang memulai studi energi elektronik molekul. Kita akan menggunakan aproksimasi Born-Oppenheimer, menjaga inti tetap diam saat kita menyelesaikan persamaan Schrödinger untuk gerak elektron.

Kita mulai dengan molekul diatomik paling sederhana,  $H_2^+$ , ion molekul hidrogen, yang terdiri dari dua proton dan satu elektron.

Placeholder untuk Gambar 13.3  
Diagram  $H_2^+$  menunjukkan  $r_a$ ,  $r_b$ , dan  $R$

Gambar 3: Jarak antar partikel dalam  $H_2^+$ .

Seperti yang ditunjukkan Gambar 3, inti berada di  $a$  dan  $b$ ;  $R$  adalah jarak antar inti;  $r_a$  dan  $r_b$  adalah jarak dari elektron ke inti  $a$  dan  $b$ . Hamiltonian elektronik murni (dalam satuan atom) untuk  $H_2^+$  adalah:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \quad (32)$$

Persamaan Schrödinger elektronik  $H_2^+$  tidak dapat dipisahkan dalam koordinat sferis. Namun, pemisahan variabel dimungkinkan menggunakan **koordinat eliptik konfokal**  $\xi$ ,  $\eta$ , dan  $\phi$ . Koordinat  $\xi$  (xi) dan  $\eta$  (eta) didefinisikan oleh:

$$\xi \equiv \frac{r_a + r_b}{R}, \quad \eta \equiv \frac{r_a - r_b}{R} \quad (33)$$

Rentang koordinat ini adalah  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ,  $1 \leq \xi \leq \infty$ ,  $-1 \leq \eta \leq 1$ .

Ion  $H_2^+$  tidak memiliki simetri sferis, dan  $[\hat{L}^2, \hat{H}_{el}] \neq 0$ . Namun,  $H_2^+$  memiliki simetri aksial, dan  $\hat{L}_z$  komut (commute) dengan  $\hat{H}_{el}$ . Oleh karena itu, fungsi gelombang elektronik dapat dipilih untuk menjadi fungsi eigen dari  $\hat{L}_z$ . Fungsi eigen dari  $\hat{L}_z$  adalah [Pers. (5.81)]:

$$\text{konstanta} \cdot (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} \quad (34)$$

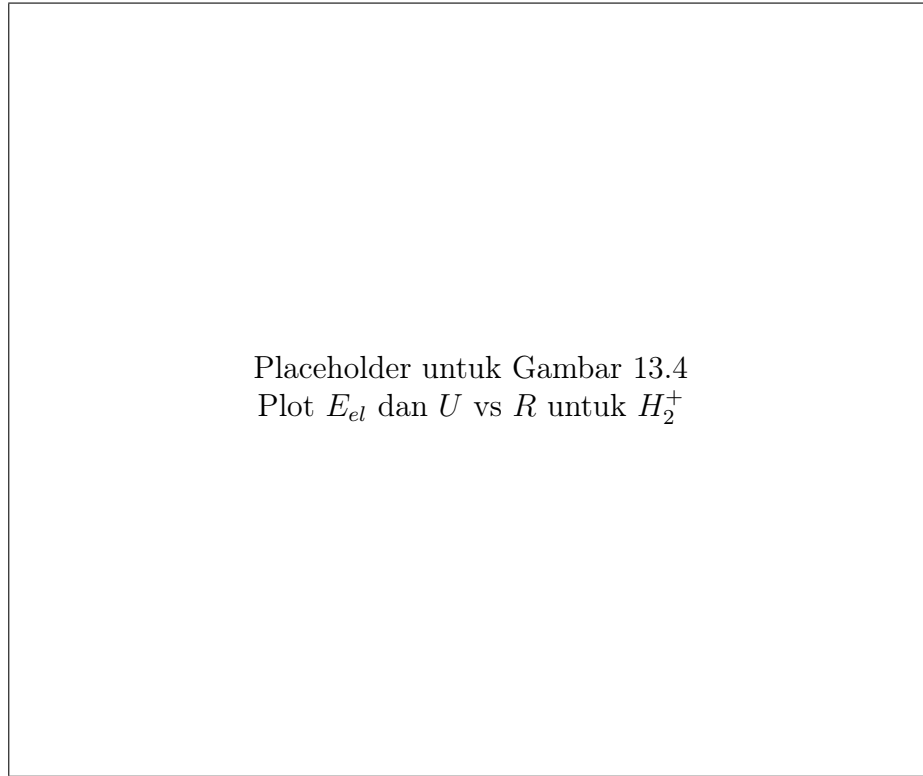
di mana  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ . Komponen  $z$  dari momentum sudut orbital elektronik dalam  $H_2^+$  adalah  $m\hbar$  (atau  $m$  dalam satuan atom).

Fungsi gelombang  $H_2^+$  memiliki bentuk  $\psi_{el} = F(\xi, \eta)(2\pi)^{-1/2} e^{im\phi}$ . Kita mencoba pemisahan variabel:

$$\psi_{el} = L(\xi)M(\eta)(2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} \quad (35)$$

Substitusi (??) ke dalam  $\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$  menghasilkan persamaan di mana variabel-variabelnya dapat dipisahkan. Ini memberikan dua persamaan diferensial biasa, satu untuk  $L(\xi)$  dan satu untuk  $M(\eta)$ .

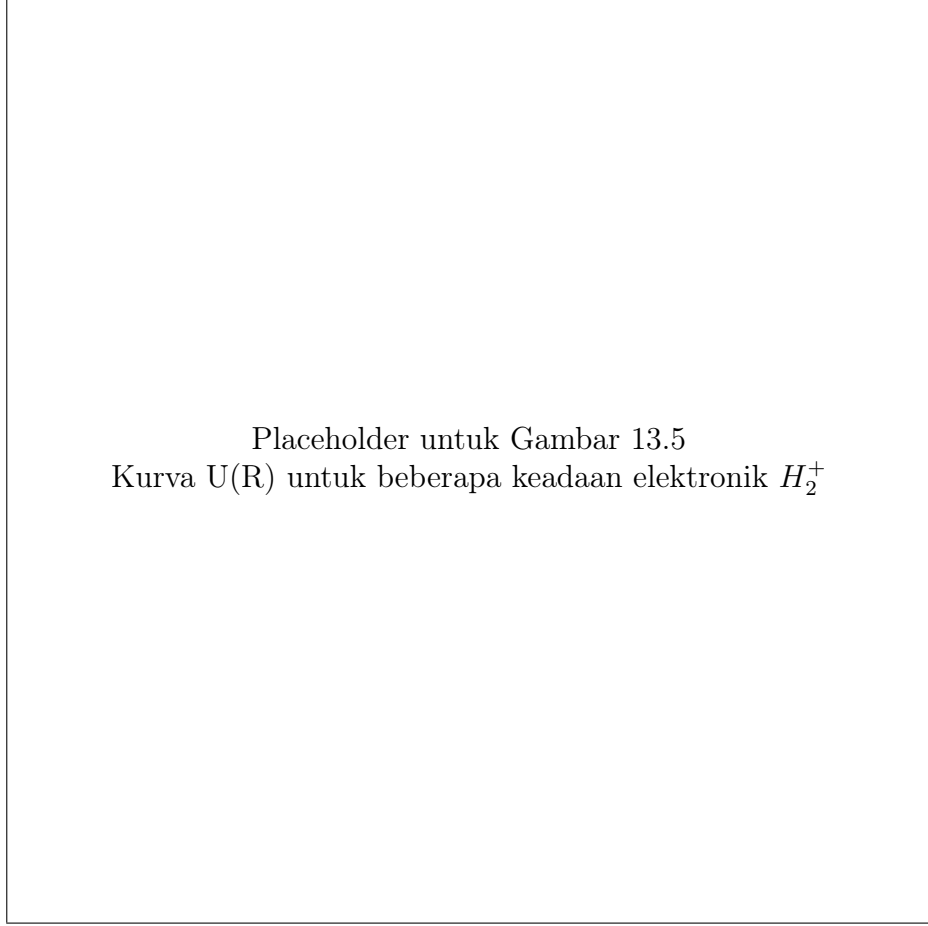
Penyelesaian persamaan ini menunjukkan bahwa untuk setiap nilai  $R$  yang tetap, hanya nilai-nilai  $E_{el}$  tertentu yang diizinkan. Ini memberikan satu set keadaan elektronik yang berbeda. Tidak ada formula aljabar untuk  $E_{el}$ ; itu harus dihitung secara numerik untuk setiap nilai  $R$  yang diinginkan untuk setiap keadaan.



Gambar 4: Energi elektronik dengan ( $U$ ) dan tanpa ( $E_{el}$ ) repulsi antar inti untuk keadaan elektronik dasar  $H_2^+$ .

Untuk keadaan elektronik dasar,  $m = 0$ . Pada  $R = \infty$ ,  $H_2^+$  terdisosiasi menjadi proton dan atom hidrogen keadaan dasar; maka  $E_{el}(\infty) = -\frac{1}{2}$  hartree. Pada  $R = 0$ , kedua proton bergabung membentuk ion  $He^+$  dengan energi keadaan dasar  $-2$  hartree. Penambahan repulsi antar inti  $1/R$  ke  $E_{el}(R)$  memberikan kurva energi potensial  $U(R)$  untuk gerak inti. Plot  $E_{el}(R)$  dan  $U(R)$  keadaan dasar ditunjukkan pada Gambar 4.

Kurva  $U(R)$  ditemukan memiliki minimum pada  $R = 1.9972$  bohr  $= 1.057 \text{ \AA}$ , menunjukkan bahwa keadaan elektronik dasar  $H_2^+$  adalah keadaan terikat yang stabil. Nilai  $E_{el}$  yang dihitung pada  $1.9972$  bohr adalah  $-1.1033$  hartree. Penambahan repulsi antar inti  $1/R$  memberikan  $U(R_e) = -0.6026$  hartree, dibandingkan dengan  $-0.5000$  hartree pada  $R = \infty$ . Energi pengikatan keadaan dasar adalah  $D_e = 0.1026$  hartree  $= 2.79 \text{ eV}$ .



Gambar 5: Kurva  $U(R)$  untuk beberapa keadaan elektronik  $H_2^+$ .

Gambar 5 menunjukkan kurva  $U(R)$  untuk beberapa tingkat energi elektronik pertama  $H_2^+$ . Karena  $E_{el}$  bergantung pada  $m^2$ , setiap tingkat elektronik dengan  $m \neq 0$  adalah terdegenerasi ganda (doubly degenerate).

Dalam notasi standar untuk molekul diatomik, nilai absolut  $m$  disebut  $\lambda$ :

$$\lambda \equiv |m| \quad (36)$$

Mirip dengan notasi s, p, d, f untuk atom, kode huruf digunakan untuk menentukan  $\lambda$ :

| $\lambda$ | 0        | 1     | 2        | 3      | 4        |
|-----------|----------|-------|----------|--------|----------|
| Huruf     | $\sigma$ | $\pi$ | $\delta$ | $\phi$ | $\gamma$ |

Jadi, keadaan elektronik terendah  $H_2^+$  adalah keadaan  $\sigma$ .

Kita juga dapat mengklasifikasikan keadaan  $H_2^+$  berdasarkan paritasnya. Operator paritas komut dengan Hamiltonian (??), dan fungsi gelombang elektronik  $H_2^+$  dapat diklasifikasikan sebagai genap (even) atau ganjil (odd). Untuk fungsi gelombang elektronik genap, kita menggunakan subskrip **g** (dari bahasa Jerman *gerade*, berarti genap); untuk fungsi gelombang ganjil, kita menggunakan **u** (dari *ungerade*).

Tingkat  $\sigma_g$  terendah pada Gambar 5 diberi label  $1\sigma_g$ , tingkat  $\sigma_g$  terendah berikutnya pada  $R$  kecil diberi label  $2\sigma_g$ , dan seterusnya. Notasi alternatif  $\sigma_g 1s$  menunjukkan bahwa tingkat ini terdisosiasi menjadi atom hidrogen  $1s$ .

## 5 Perlakuan Aproksimasi untuk Keadaan Elektronik Dasar $H_2^+$

Untuk molekul multi-elektron, kita ingin menggunakan ide-ide dari perlakuan SCF atom. Kita akan menulis fungsi gelombang elektronik molekuler aproksimasi sebagai determinan Slater dari spin-orbital satu-elektron. Bagian spasial satu-elektron dari spin-orbital molekuler adalah **orbital molekuler** (MO).

Kita mencari fungsi yang lebih sederhana yang akan memberikan aproksimasi yang cukup akurat untuk fungsi gelombang  $H_2^+$  dan yang dapat digunakan untuk membangun orbital molekuler untuk molekul diatomik multi-elektron.

Kita akan menggunakan metode variasi. Kita akan menggunakan pendekatan sistematis berdasarkan gagasan molekul sebagai bentukan dari interaksi atom-atom. Ketika elektron berada di dekat inti  $a$ , inti  $b$  sangat jauh sehingga kita pada dasarnya memiliki atom hidrogen di  $a$ . Fungsi gelombang keadaan dasar  $H_2^+$  harus menyerupai fungsi gelombang atom hidrogen keadaan dasar. Dalam satuan atom ( $Z = 1, a_0 = 1$ ), ini adalah:

$$\pi^{-1/2} e^{-r_a} \quad (37)$$

Demikian pula, ketika elektron berada di dekat inti  $b$ , fungsi gelombang diaproksimasi oleh:

$$\pi^{-1/2} e^{-r_b} \quad (38)$$

Ini menyarankan kita mencoba fungsi variasi:

$$c_1 \pi^{-1/2} e^{-r_a} + c_2 \pi^{-1/2} e^{-r_b} \quad (39)$$

Fungsi ini adalah fungsi variasi linier (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals).

Kita dapat memperbaiki fungsi uji ini dengan mengalikan  $r_a$  dan  $r_b$  di eksponensial dengan parameter variasi  $k$ , yang merupakan semacam muatan inti efektif,  $k = k(R)$ . Kita mengambil fungsi uji sebagai:

$$\phi = c_a 1s_a + c_b 1s_b \quad (40)$$

di mana  $c$  adalah parameter variasi dan

$$1s_a = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_a}, \quad 1s_b = k^{3/2} \pi^{-1/2} e^{-kr_b} \quad (41)$$

Fungsi orbital molekuler (??) adalah **LCAO-MO**.

Untuk fungsi (??), persamaan sekuler (??) adalah:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - WS_{aa} & H_{ab} - WS_{ab} \\ H_{ba} - WS_{ba} & H_{bb} - WS_{bb} \end{vmatrix} = 0 \quad (42)$$

Karena simetri (inti identik),  $H_{aa} = H_{bb}$  dan  $H_{ab} = H_{ba}$ . Karena  $1s_a$  dan  $1s_b$  dinormalisasi,  $S_{aa} = S_{bb} = 1$ . Kita definisikan **integral tumpang-tindih (overlap integral)**  $S_{ab} = \int 1s_a^* 1s_b dv$ . Persamaan sekuler menjadi:

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - W & H_{ab} - S_{ab}W \\ H_{ab} - S_{ab}W & H_{aa} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (43)$$

$(H_{aa} - W)^2 = (H_{ab} - S_{ab}W)^2$ , yang memberikan dua akar:

$$W_1 = \frac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}}, \quad W_2 = \frac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} \quad (44)$$

Ini adalah batas atas energi keadaan dasar dan keadaan tereksitasi pertama  $H_2^+$ . Koefisien yang sesuai untuk  $W_1$  adalah  $c_a = c_b$ , dan untuk  $W_2$  adalah  $c_a = -c_b$ . Fungsi uji yang dinormalisasi adalah:

$$\phi_1 = \frac{1s_a + 1s_b}{\sqrt{2}(1 + S_{ab})^{1/2}} \quad (\sigma_g 1s) \quad (45)$$

$$\phi_2 = \frac{1s_a - 1s_b}{\sqrt{2}(1 - S_{ab})^{1/2}} \quad (\sigma_u^* 1s) \quad (46)$$

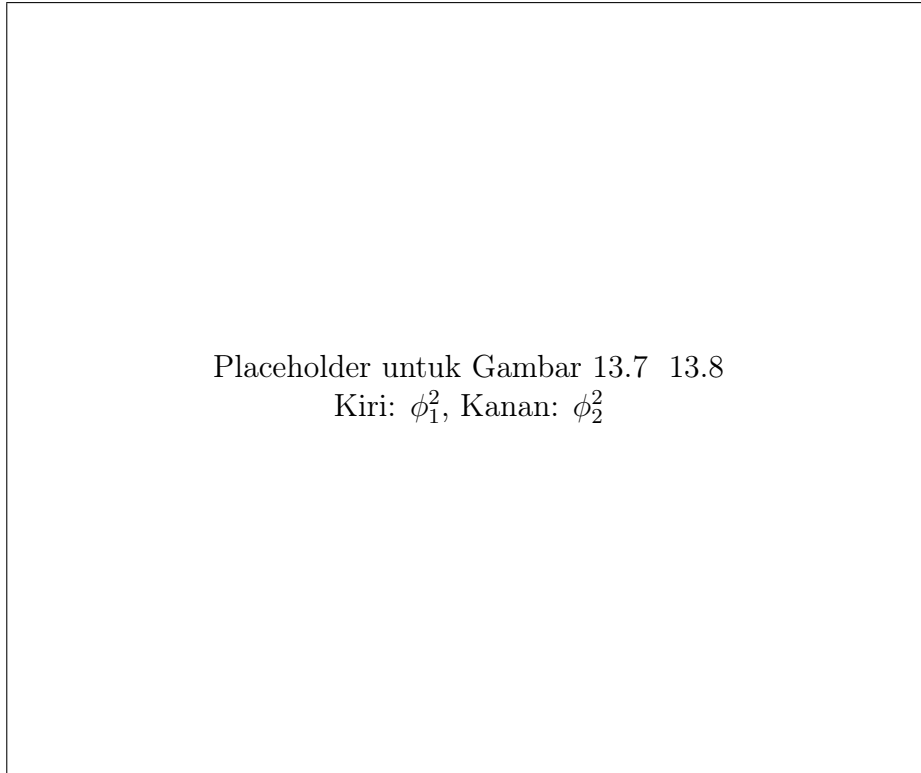
Evaluasi integral (menggunakan koordinat eliptik konfokal) memberikan:

$$S_{ab} = e^{-kR} \left(1 + kR + \frac{1}{3}k^2R^2\right) \quad (47)$$

$$H_{aa} = \frac{1}{2}k^2 - k - R^{-1} + e^{-2kR}(k + R^{-1}) \quad (48)$$

$$H_{ab} = -\frac{1}{2}k^2 S_{ab} - k(2 - k)(1 + kR)e^{-kR} \quad (49)$$

Substitusi ini ke dalam (??) dan penambahan  $1/R$  (repulsi inti) memberikan kurva  $U(R)$ . Dengan memvariasikan  $k$  pada setiap  $R$  untuk meminimalkan  $U(R)$ , kita mendapatkan  $k(R_e) = 1.24$ .  $U(R)$  yang dihitung memiliki minimum pada 2.00 bohr (sesuai dengan nilai  $R_e$  sejati) dan  $D_e$  yang diprediksi adalah 2.36 eV (dibandingkan nilai sejati 2.79 eV). (Jika kita tidak memvariasikan  $k$  tetapi menetapkan  $k = 1$ , kita mendapatkan  $D_e = 1.766$  eV.)



Gambar 6: Kiri: Kerapatan probabilitas  $\phi_1^2 = N(1s_a + 1s_b)^2$ . Kanan: Kerapatan probabilitas  $\phi_2^2 = N'(1s_a - 1s_b)^2$ .  $\phi_1$  menunjukkan penumpukan muatan di antara inti (orbital ikatan), sedangkan  $\phi_2$  memiliki bidang nodal di antara inti (orbital anti-ikatan).

Untuk fungsi  $\sigma_g 1s$ ,  $\phi_1$ , kita mendapatkan penumpukan kerapatan probabilitas elektron di antara inti (Gambar 6, kiri). Penumpukan muatan di antara inti ini memungkinkan elektron merasakan tarikan kedua inti sekaligus, yang menurunkan energi potensialnya.

Untuk fungsi  $\sigma_u^* 1s$ ,  $\phi_2$ , bidang yang tegak lurus terhadap sumbu antar inti dan berada di tengah-tengah adalah bidang nodal. Kita tidak mendapatkan penumpukan muatan di antara inti (Gambar 6, kanan). Kurva  $U(R)$  tidak memiliki minimum. Kita menyebut orbital  $\sigma_g 1s$  sebagai **orbital ikatan (bonding)** dan orbital  $\sigma_u^* 1s$  sebagai **orbital anti-ikatan (antibonding)**. Tanda bintang (\*) digunakan untuk menunjukkan orbital anti-ikatan.

Placeholder untuk Gambar 13.9  
Kontur  $\sigma_g 1s$  dan  $\sigma_u^* 1s$

Gambar 7: Kontur  $|\psi|$  konstan untuk MO  $\sigma_g 1s$  dan  $\sigma_u^* 1s$ . Permukaan kontur tiga dimensi dihasilkan dengan memutar gambar ini mengelilingi sumbu z.

Perlakuan ini dapat ditingkatkan dengan mencampurkan karakter  $2p_0$  (hibridisasi) ke dalam orbital atom, seperti yang dilakukan Dickinson pada tahun 1933.

## 6 Orbital Molekuler untuk Keadaan Tereksitasi $H_2^+$

Kita dapat membangun aproksimasi untuk MO  $H_2^+$  yang lebih tinggi menggunakan metode LCAO-MO. Untuk dua keadaan yang berdisosiasi menjadi atom H 1s, aproksimasinya adalah:

$$\phi = c_1(1s_a \pm 1s_b) \quad (\sigma_g 1s, \sigma_u^* 1s) \quad (50)$$

Untuk dua keadaan yang berdisosiasi menjadi atom H 2s:

$$\phi = c_2(2s_a \pm 2s_b) \quad (\sigma_g 2s, \sigma_u^* 2s) \quad (51)$$

Kombinasi dari  $2p_z$  (atau  $2p_0$ ) AO memberikan:

$$(2p_0)_a \pm (2p_0)_b = (2p_z)_a \pm (2p_z)_b \quad (\sigma_g 2p, \sigma_u^* 2p) \quad (52)$$

Ini adalah MO  $\sigma$  karena  $m = 0$ .

Placeholder untuk Gambar 13.11  
Pembentukan  $\sigma_g 2p$  dan  $\sigma_u^* 2p$

Gambar 8: Pembentukan MO  $\sigma_g 2p$  dan  $\sigma_u^* 2p$  dari AO  $2p_z$ . Garis putus-putus menunjukkan permukaan nodal.

Untuk atom H, AO 2s dan 2p berdegenerasi. Oleh karena itu, kita dapat mengharapkan adanya pencampuran (hibridisasi) 2s-2p yang substansial.

Untuk dua AO 2p lainnya, kita dapat menggunakan  $2p_{+1}$  dan  $2p_{-1}$  (kompleks) atau  $2p_x$  dan  $2p_y$  (riil). Jika kita menggunakan fungsi kompleks, kita mendapatkan MO  $\pi$  (karena  $\lambda = |m| = 1$ ):

$$(2p_{+1})_a \pm (2p_{+1})_b \quad \text{dan} \quad (2p_{-1})_a \pm (2p_{-1})_b \quad (53)$$

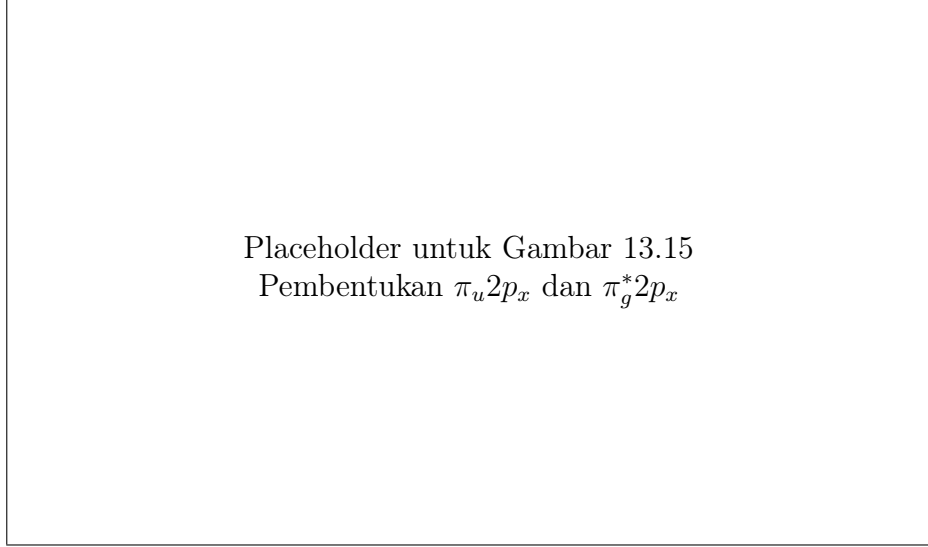
Kombinasi '+' (penjumlahan) adalah  $\pi_u 2p$  (ikatan), dan kombinasi '-' (pengurangan) adalah  $\pi_g^* 2p$  (anti-ikatan). Tingkat  $\pi$  ini terdegenerasi ganda.

Jika kita menggunakan AO  $2p_x$  riil:

$$(2p_x)_a + (2p_x)_b \quad (\pi_u 2p_x, \text{ikatan}) \quad (54)$$

$$(2p_x)_a - (2p_x)_b \quad (\pi_g^* 2p_x, \text{anti-ikatan}) \quad (55)$$

Dan hal yang sama berlaku untuk AO  $2p_y$ . MO  $\pi_u 2p_x$  dan  $\pi_u 2p_y$  memiliki energi yang sama.



Gambar 9: Pembentukan MO  $\pi_u 2p_x$  dan  $\pi_g^* 2p_x$ .

## 7 Konfigurasi MO Molekul Diatomik Homonuklir

Kita sekarang menggunakan MO  $H_2^+$  untuk membahas molekul diatomik homonuklir multi-elektron. Jika kita mengabaikan repulsi antar elektron, fungsi gelombang orde nol adalah determinan Slater dari spin-orbital mirip  $H_2^+$ .

Urutan pengisian energi MO (yang dapat bervariasi antar molekul) umumnya adalah:

$$\sigma_g 1s < \sigma_u^* 1s < \sigma_g 2s < \sigma_u^* 2s < \pi_u 2p_x = \pi_u 2p_y < \sigma_g 2p < \pi_g^* 2p_x = \pi_g^* 2p_y < \sigma_u^* 2p \quad (56)$$

Catatan: Untuk  $O_2$  dan  $F_2$ ,  $\sigma_g 2p$  lebih rendah dari  $\pi_u 2p$ .

Tabel 1: Nomenklatur Orbital Molekuler untuk Molekul Diatomik Homonuklir

| Deskripsi Atom Terpisah | Deskripsi Atom Bersatu | Penomoran berdasarkan Simetri |
|-------------------------|------------------------|-------------------------------|
| $\sigma_g 1s$           | $1s\sigma_g$           | $1\sigma_g$                   |
| $\sigma_u^* 1s$         | $2p\sigma_u^*$         | $1\sigma_u$                   |
| $\sigma_g 2s$           | $2s\sigma_g$           | $2\sigma_g$                   |
| $\sigma_u^* 2s$         | $3p\sigma_u^*$         | $2\sigma_u$                   |
| $\pi_u 2p$              | $2p\pi_u$              | $1\pi_u$                      |
| $\sigma_g 2p$           | $3s\sigma_g$           | $3\sigma_g$                   |
| $\pi_g^* 2p$            | $3d\pi_g^*$            | $1\pi_g$                      |
| $\sigma_u^* 2p$         | $4p\sigma_u^*$         | $3\sigma_u$                   |

Placeholder untuk Gambar 13.17  
Diagram tingkat energi MO diatomik homonuklir

Gambar 10: Orbital molekuler diatomik homonuklir yang terbentuk dari AO 1s, 2s, dan 2p.

Kita sekarang membahas molekul-molekul dengan mengisi MO ini:

- $H_2^+$ : Konfigurasi  $(\sigma_g 1s)^1$ . Ikatan satu elektron.
- $H_2$ : Konfigurasi  $(\sigma_g 1s)^2$ . Dua elektron ikatan, ikatan tunggal.  $D_e = 4.75$  eV.
- $He_2^+$ : Konfigurasi  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^1$ . Satu elektron ikatan bersih.
- $He_2$ : Konfigurasi  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$ . Dua elektron ikatan dan dua anti-ikatan. Tidak ada ikatan bersih yang diharapkan.  $He_2$  tidak stabil dalam keadaan dasarnya (ikatan van der Waals yang sangat lemah ada).
- $Li_2$ : Konfigurasi  $KK(\sigma_g 2s)^2$ . (KK adalah  $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$ ). Dua elektron ikatan bersih. Ikatan tunggal Li-Li.
- $Be_2$ : Konfigurasi  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$ . Tidak ada elektron ikatan bersih.
- $B_2$ : Konfigurasi  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^2$ . Dua elektron ikatan bersih. Elektron berada di MO  $\pi$  yang terdegenerasi. Menurut aturan Hund, untuk mendapatkan spin total tertinggi (multiplisitas 3, keadaan triplet), elektron-elektron tersebut menempati orbital  $\pi_u 2p_x$  dan  $\pi_u 2p_y$  yang berbeda dengan spin paralel.
- $C_2$ : Konfigurasi  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$ . Empat elektron ikatan bersih, ikatan ganda.

- $N_2$ : Konfigurasi  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$ . Enam elektron ikatan bersih, ikatan rangkap tiga ( $N \equiv N$ ).
- $O_2$ : Konfigurasi  $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\sigma_g 2p)^2(\pi_u 2p)^4(\pi_g^* 2p)^2$ . (Catatan:  $\sigma_g 2p$  di bawah  $\pi_u 2p$ ). Empat elektron ikatan bersih (ikatan ganda). Dua elektron terakhir masuk ke orbital  $\pi_g^*$  yang terdegenerasi. Aturan Hund memprediksi keadaan dasar triplet ( $S = 1$ ) dengan satu elektron di  $\pi_g^* 2p_x$  dan satu di  $\pi_g^* 2p_y$ , keduanya dengan spin paralel. Ini menjelaskan **paramagnetisme**  $O_2$ .
- $F_2$ :  $...(\pi_g^* 2p)^4$ . Dua elektron ikatan bersih, ikatan tunggal.
- $Ne_2$ :  $...(\pi_g^* 2p)^4(\sigma_u^* 2p)^2$ . Tidak ada elektron ikatan bersih, tidak ada ikatan kimia.

**Orde ikatan** didefinisikan sebagai setengah dari selisih antara jumlah elektron ikatan dan anti-ikatan. Seperti yang ditunjukkan Tabel 2, seiring meningkatnya orde ikatan,  $D_e$  (energi disosiasi) dan  $\nu_e$  (frekuensi vibrasi) cenderung meningkat, dan  $R_e$  (panjang ikatan) menurun.

Tabel 2: Sifat-sifat Molekul Diatomik Homonuklir pada Keadaan Elektronik Dasar

| Molekul  | Term Dasar    | Orde Ikatan    | $D_e/\text{eV}$ | $R_e/\text{\AA}$ | $\tilde{\nu}_e/\text{cm}^{-1}$ |
|----------|---------------|----------------|-----------------|------------------|--------------------------------|
| $H_2^+$  | $2\Sigma_g^+$ | $\frac{1}{2}$  | 2.79            | 1.06             | 2322                           |
| $H_2$    | $1\Sigma_g^+$ | 1              | 4.75            | 0.741            | 4403                           |
| $He_2^+$ | $2\Sigma_u^+$ | $\frac{1}{2}$  | 2.5             | 1.08             | 1698                           |
| $He_2$   | $1\Sigma_g^+$ | 0              | 0.0009          | 2.97             | 33                             |
| $Li_2$   | $1\Sigma_g^+$ | 1              | 1.07            | 2.67             | 351                            |
| $Be_2$   | $1\Sigma_g^+$ | 0              | 0.115           | 2.45             | 276                            |
| $B_2$    | $3\Sigma_g^-$ | 1              | 3.1             | 1.59             | 1051                           |
| $C_2$    | $1\Sigma_g^+$ | 2              | 6.3             | 1.24             | 1855                           |
| $N_2^+$  | $2\Sigma_g^+$ | $2\frac{1}{2}$ | 8.85            | 1.12             | 2207                           |
| $N_2$    | $1\Sigma_g^+$ | 3              | 9.91            | 1.10             | 2358                           |
| $O_2^+$  | $2\Pi_g$      | $2\frac{1}{2}$ | 6.78            | 1.12             | 1905                           |
| $O_2$    | $3\Sigma_g^-$ | 2              | 5.21            | 1.21             | 1580                           |
| $F_2$    | $1\Sigma_g^+$ | 1              | 1.66            | 1.41             | 917                            |
| $Ne_2$   | $1\Sigma_g^+$ | 0              | 0.0036          | 3.1              | 14                             |

## 8 Term Elektronik Molekul Diatomik

Kita sekarang mempertimbangkan term-term yang muncul dari konfigurasi elektron molekul diatomik. Untuk molekul multi-elektron, operator untuk komponen aksial dari momentum sudut orbital elektronik *total*,  $\hat{L}_z$ , komut dengan  $\hat{H}$ . Komponen momentum sudut orbital elektronik total di sepanjang sumbu molekul memiliki nilai  $M_L \hbar$ , di mana  $M_L = \sum m_i$ . Mirip dengan  $\lambda$ ,  $\Lambda$  didefinisikan sebagai:

$$\Lambda \equiv |M_L| \quad (57)$$

Kode huruf berikut menentukan nilai  $\Lambda$ :

| $\Lambda$ | 0        | 1     | 2        | 3      | 4        |
|-----------|----------|-------|----------|--------|----------|
| Huruf     | $\Sigma$ | $\Pi$ | $\Delta$ | $\Phi$ | $\Gamma$ |

Untuk  $\Lambda \neq 0$ , ada degenerasi ganda ( $M_L = \pm\Lambda$ ).

Spin elektron individu  $s_i$  ditambahkan secara vektorial untuk memberikan spin elektronik total  $\mathbf{S}$ . Kuantitas  $2S + 1$  adalah **multiplisitas spin** dan ditulis sebagai superskrip kiri pada huruf kode  $\Lambda$ . Keadaan elektronik yang timbul dari konfigurasi elektron yang sama dan memiliki nilai  $\Lambda$  dan  $S$  yang sama dikatakan termasuk dalam **term elektronik** yang sama.

#### Aturan untuk menurunkan term:

1. **Kelopak (shell) terisi penuh:** Kelopak yang terisi penuh (misalnya  $\sigma^2$  atau  $\pi^4$ ) memiliki  $M_L = 0$  dan  $S = 0$ . Kelopak ini selalu memberikan satu term  $^1\Sigma$ . Dalam menurunkan term, kita hanya perlu mempertimbangkan elektron di luar kelopak terisi (elektron valensi).
2. **Elektron non-ekivalen (beda kelopak):**
  - $\sigma\sigma$ :  $M_L = 0 + 0 = 0 \implies \Lambda = 0$ .  $S = 0, 1$ . Term:  $^1\Sigma, ^3\Sigma$ .
  - $\sigma\pi$ :  $M_L = 0 \pm 1 = \pm 1 \implies \Lambda = 1$ .  $S = 0, 1$ . Term:  $^1\Pi, ^3\Pi$ .
  - $\pi\delta$ :  $m_1 = \pm 1, m_2 = \pm 2$ .  $M_L = \pm 3, \pm 1 \implies \Lambda = 3, 1$ . Term:  $^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$ .
  - $\pi\pi$  (non-ekivalen):  $m_1 = \pm 1, m_2 = \pm 1$ .  $M_L = \pm 2, 0, 0 \implies \Lambda = 2, 0, 0$ . Term:  $^1\Delta, ^3\Delta, ^1\Sigma, ^3\Sigma, ^1\Sigma, ^3\Sigma$ . (Ada dua term  $\Sigma$  yang berbeda).
3. **Elektron ekivalen (kelopak yang sama):** Prinsip Pauli mengurangi jumlah term. (Lihat Tabel 3).

Tabel 3: Term Elektronik Molekul Diatomik

| Konfigurasi                           | Term                                         |
|---------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\sigma\sigma$                        | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$                     |
| $\sigma\pi; \sigma\pi^3$              | $^1\Pi, ^3\Pi$                               |
| $\pi\pi; \pi\pi^3$                    | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$ |
| $\pi\delta; \pi^3\delta; \pi\delta^3$ | $^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$               |
| $\sigma$                              | $^2\Sigma^+$                                 |
| $\sigma^2; \pi^4; \delta^4$           | $^1\Sigma^+$                                 |
| $\pi; \pi^3$                          | $^2\Pi$                                      |
| $\pi^2$                               | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$           |
| $\delta; \delta^3$                    | $^2\Delta$                                   |
| $\delta^2$                            | $^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$           |

#### Simetri Tambahan:

- **Simetri  $\Sigma^+/\Sigma^-$ :** Term  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ) juga diberi label  $^+$  atau  $-$  berdasarkan perilakunya terhadap refleksi di bidang  $\sigma_v$  (bidang vertikal) yang mengandung sumbu antar inti. Eigenvalue  $+1$  adalah  $\Sigma^+$ , eigenvalue  $-1$  adalah  $\Sigma^-$ .
- **Paritas g/u (Homonuklir):** Subskrip g atau u ditambahkan jika paritas total fungsi gelombang elektronik adalah genap (g) atau ganjil (u). Aturannya:  $g \times g = g$ ,  $u \times u = g$ ,  $g \times u = u$ . Term bersifat ganjil (u) jika memiliki jumlah elektron ganjil di orbital u.

Contoh: Konfigurasi  $(\pi_u)^2$  dari  $B_2$ . Kedua elektron berada di orbital u.  $u \times u = g$ . Term-termnya adalah  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$ . Aturan Hund memprediksi  $^3\Sigma_g^-$  sebagai term dasar (Tabel 2). Contoh: Konfigurasi  $(\pi_g^*)^2$  dari  $O_2$ .  $g \times g = g$ . Term-termnya adalah  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_g^-$ ,  $^1\Delta_g$ . Aturan Hund memprediksi  $^3\Sigma_g^-$  sebagai term dasar (Tabel 2).

## 9 Molekul Hidrogen

Hamiltonian elektronik murni untuk  $H_2$  (dalam satuan atom) adalah:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \quad (58)$$

Suku  $1/r_{12}$  (repulsi antar elektron) mencegah persamaan Schrödinger untuk dapat dipisahkan.

### 9.1 Pendekatan Orbital Molekuler (MO)

Konfigurasi keadaan dasar  $H_2$  adalah  $(\sigma_g 1s)^2$ . Fungsi gelombang aproksimasinya adalah determinan Slater:

$$\psi_{MO} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = \sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2) \cdot [\text{fungsi spin singlet}] \quad (59)$$

Menggunakan aproksimasi LCAO  $\sigma_g 1s \approx N(1s_a + 1s_b)$ , bagian spasialnya menjadi:

$$\phi_{MO} \approx N^2[1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \quad (60)$$

Perhitungan variasi oleh Coulson (1937) dengan  $\zeta$  (zeta) sebagai eksponen orbital yang dioptimalkan ( $\zeta = 1.197$ ) memberikan  $D_e = 3.49$  eV (dibandingkan nilai sejati 4.75 eV). Fungsi gelombang Hartree-Fock (MO terbaik) memberikan  $D_e = 3.64$  eV. Energi korelasi untuk  $H_2$  adalah  $4.75 - 3.64 = 1.11$  eV.

Untuk meningkatkan hasil ini, kita harus melampaui aproksimasi SCF. Kita dapat menggunakan **Interaksi Konfigurasi (Configuration Interaction, CI)**. Konfigurasi tereksitasi pertama dengan simetri yang sama ( $^1\Sigma_g^+$ ) adalah  $(\sigma_u^* 1s)^2$ . Kita mengambil fungsi uji sebagai kombinasi linier:

$$\phi_{CI} = c_1[\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)] + c_2[\sigma_u^* 1s(1)\sigma_u^* 1s(2)] \quad (61)$$

Perhitungan oleh Weinbaum (1933) menggunakan LCAO-MO ini memberikan  $D_e = 4.03$  eV, sebuah peningkatan yang signifikan.

Perhitungan yang sangat akurat oleh James dan Coolidge (1933) menggunakan fungsi yang secara eksplisit mengandung  $r_{12}$ :

$$\psi = e^{-\delta(\xi_1 + \xi_2)} \sum c_{mnjkp} [\xi_1^m \xi_2^n \eta_1^j \eta_2^k r_{12}^p + \dots] \quad (62)$$

Dengan 13 suku, mereka menemukan  $D_e = 4.72$  eV. Pekerjaan modern oleh Kolos dan Wolniewicz, menggunakan ratusan suku dan koreksi relativistik, mereproduksi nilai eksperimental  $D_0$  dengan presisi yang sangat tinggi.

## 10 Perlakuan Ikatan Valensi (VB) untuk $H_2$

Perlakuan pertama  $H_2$  oleh Heitler dan London (1927) adalah dasar dari teori **ikatan valensi (valence-bond, VB)**. VB memandang molekul  $H_2$  sebagai dua atom H yang berinteraksi. Fungsi gelombang orde nol (tak terperturbasi) bisa jadi  $f_1 = 1s_a(1)1s_b(2)$  atau  $f_2 = 1s_a(2)1s_b(1)$ . Karena ini adalah degenerasi pertukaran, fungsi gelombang orde nol yang benar adalah kombinasi linier:

$$\phi = c_1 1s_a(1)1s_b(2) + c_2 1s_a(2)1s_b(1) \quad (63)$$

Menyelesaikan persamaan sekuler (mirip dengan (??)) memberikan dua energi  $W_1, W_2$  dan dua fungsi gelombang  $\phi_1, \phi_2$ :

$$W_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad W_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}} \quad (64)$$

$$\phi_1 \sim f_1 + f_2, \quad \phi_2 \sim f_1 - f_2 \quad (65)$$

di mana  $S_{12} = \langle f_1 | f_2 \rangle = \langle 1s_a(1)1s_b(2) | 1s_a(2)1s_b(1) \rangle = S_{ab}^2$ .  $\phi_1$  adalah simetris secara spasial, jadi ia berpasangan dengan fungsi spin singlet (antisimetris) untuk keadaan dasar  $^1\Sigma_g^+$ :

$$\psi_{VB} = N[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_a(2)1s_b(1)] \cdot [\text{fungsi spin singlet}] \quad (66)$$

$\phi_2$  adalah antisimetris secara spasial, berpasangan dengan spin triplet (simetris) untuk keadaan  $^3\Sigma_u^+$ . Energi  $W_1$  dan  $W_2$  dapat ditulis sebagai:

$$W_1 = -1 + \frac{Q + A}{1 + S_{ab}^2}, \quad W_2 = -1 + \frac{Q - A}{1 - S_{ab}^2} \quad (67)$$

di mana -1 hartree adalah energi dua atom H yang terpisah,  $Q$  adalah **integral Coulomb** (interaksi elektrostatis klasik), dan  $A$  adalah **integral pertukaran (exchange integral)**.  $A$  adalah kuantitas murni mekanika kuantum yang bertanggung jawab atas sebagian besar ikatan.

Perhitungan Heitler-London memberikan  $D_e = 3.15$  eV dan  $R_e = 0.87$  Å. Hasil ini tidak terlalu baik. Dengan menambahkan parameter variasi  $\zeta$  (muatan inti efektif), Wang (1928) memperbaiki  $D_e$  menjadi 3.78 eV.

## 11 Perbandingan Teori MO dan VB

Mari kita bandingkan kedua perlakuan untuk  $H_2$ . Fungsi spasial LCAO-MO sederhana (??) dapat diperluas:

$$\phi_{MO} \sim \underbrace{\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)}_{\text{Struktur Ionik}} + \underbrace{\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)}_{\text{Struktur Kovalen}} \quad (68)$$

Fungsi MO sederhana ini memberikan bobot yang sama (50-50) pada struktur ionik ( $H^+H^-$  dan  $H^-H^+$ ) dan struktur kovalen (H-H). Ini salah, karena  $H_2$  berdisosiasi menjadi dua atom H netral (100% kovalen) pada  $R = \infty$ . Fungsi MO sederhana meremehkan korelasi elektron (kecenderungan elektron untuk saling menghindari).

Fungsi VB Heitler-London sederhana (??) hanya mengandung suku kovalen:

$$\phi_{VB} \sim \phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2) \quad (69)$$

Fungsi VB sederhana ini melebih-lebihkan korelasi elektron (mengabaikan kemungkinan kedua elektron berada di atom yang sama).

Kita dapat memperbaiki kedua metode:

1. **MO + CI**: Ini adalah  $\phi_{CI}$  dari (??).
2. **VB + Ionik**: Kita dapat menambahkan suku ionik ke fungsi VB (disebut resonansi ionik-kovalen):

$$\phi_{VB,imp} = \underbrace{[\phi_a(1)\phi_b(2) + \phi_b(1)\phi_a(2)]}_{\text{Kovalen}} + \delta \underbrace{[\phi_a(1)\phi_a(2) + \phi_b(1)\phi_b(2)]}_{\text{Ionik}} \quad (70)$$

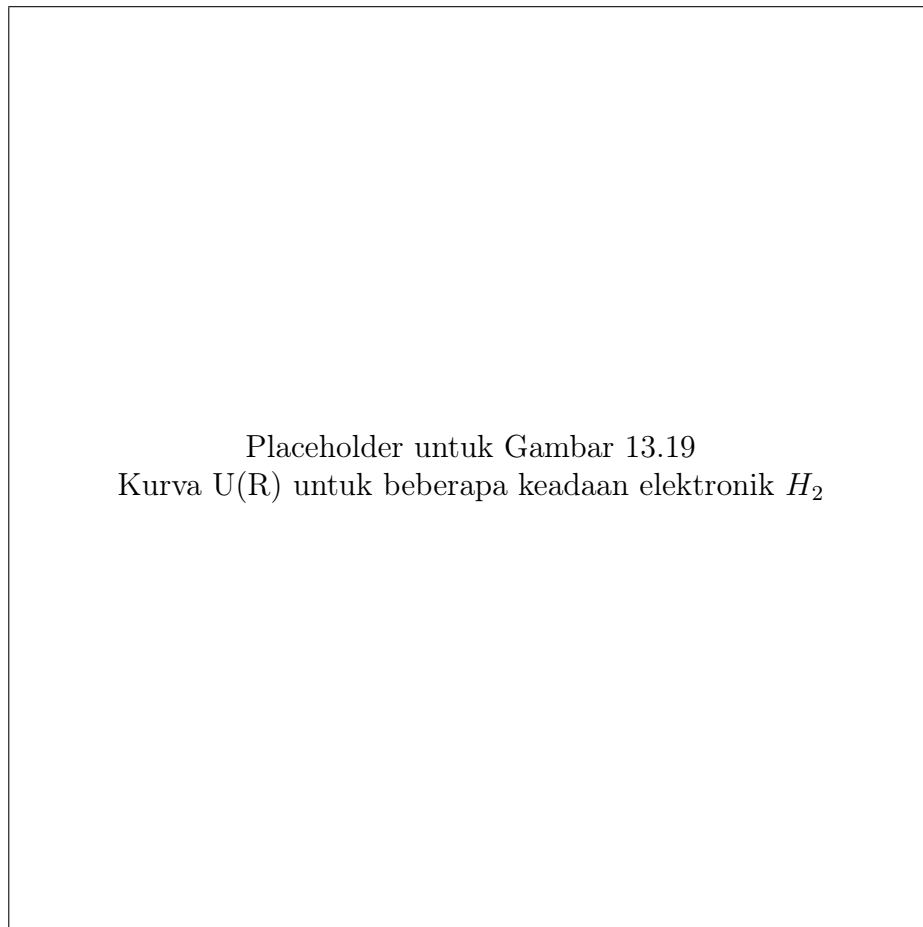
Dapat ditunjukkan bahwa fungsi  $\phi_{CI}$  (MO + CI) dan  $\phi_{VB,imp}$  (VB + Ionik) adalah **identik**. Kedua metode bertemu menjadi deskripsi yang sama (dan lebih akurat) ketika ditingkatkan.

Dalam praktiknya, metode MO jauh lebih umum digunakan karena secara komputasi jauh lebih sederhana daripada metode VB, terutama untuk molekul poliatomik.

## 12 Fungsi Gelombang MO dan VB untuk Molekul Diatomik Homonuklir

- $He_2$ : Konfigurasi atom He adalah  $1s^2$ . VB tidak memprediksi adanya pasangan elektron yang dapat membentuk ikatan. Fungsi VB adalah determinan Slater tunggal:  $|1s_a \overline{1s_a} 1s_b \overline{1s_b}|$ . Fungsi MO adalah  $|\sigma_g 1s \overline{\sigma_g} 1s \sigma_u^* 1s \overline{\sigma_u^*} 1s|$ . Dengan LCAO,  $\sigma_g \sim 1s_a + 1s_b$  dan  $\sigma_u^* \sim 1s_a - 1s_b$ . Dapat ditunjukkan bahwa kedua fungsi gelombang ini identik. Kedua metode memprediksi tidak ada ikatan.
- $Li_2$ : Konfigurasi Li adalah  $1s^2 2s^1$ . Ikatan VB dibentuk oleh pasangan elektron 2s. Fungsi VB (disingkat) adalah  $|KK \cdot 2s_a \overline{2s_b}| - |KK \cdot \overline{2s_a} 2s_b|$ . Fungsi MO adalah  $|KK \cdot \sigma_g 2s \overline{\sigma_g} 2s|$ .
- $N_2$ : Konfigurasi N adalah  $1s^2 2s^2 2p^3$ . Ikatan rangkap tiga VB dibentuk dengan memasang  $2p_{xa} \leftrightarrow 2p_{xb}$ ,  $2p_{ya} \leftrightarrow 2p_{yb}$ , dan  $2p_{za} \leftrightarrow 2p_{zb}$ . Fungsi VB total adalah kombinasi linier dari  $2^3 = 8$  determinan Slater yang berbeda. Fungsi MO, sebaliknya, adalah determinan Slater tunggal yang jauh lebih sederhana.

## 13 Keadaan Tereksitasi $H_2$



Gambar 11: Kurva  $U(R)$  untuk beberapa keadaan elektronik  $H_2$ .

Gambar 11 menunjukkan beberapa kurva energi potensial  $H_2$ .

- Konfigurasi  $(1\sigma_g)^2$ : Menghasilkan term dasar  $X^1\Sigma_g^+$ .
- Konfigurasi  $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$ : Menghasilkan term  $^1\Sigma_u^+$  (disebut  $B^1\Sigma_u^+$ ) dan  $^3\Sigma_u^+$  (disebut  $b^3\Sigma_u^+$ ). Aturan Hund memprediksi  $b$  (triplet) lebih rendah dari  $B$  (singlet).
- Konfigurasi  $(1\sigma_g)(2\sigma_g)$ : Menghasilkan  $E^1\Sigma_g^+$  dan  $a^3\Sigma_g^+$ .
- Konfigurasi  $(1\sigma_g)(1\pi_u)$ : Menghasilkan  $C^1\Pi_u$  dan  $c^3\Pi_u$ .

## 14 Fungsi Gelombang SCF untuk Molekul Diatomik

Orbital spasial  $\phi_i$  dalam fungsi gelombang SCF MO diekspresikan sebagai kombinasi linier dari satu set fungsi basis  $\chi_s$ :

$$\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad (71)$$

Fungsi basis  $\chi_s$  biasanya adalah Slater-Type Orbitals (STO) yang berpusat di setiap atom.

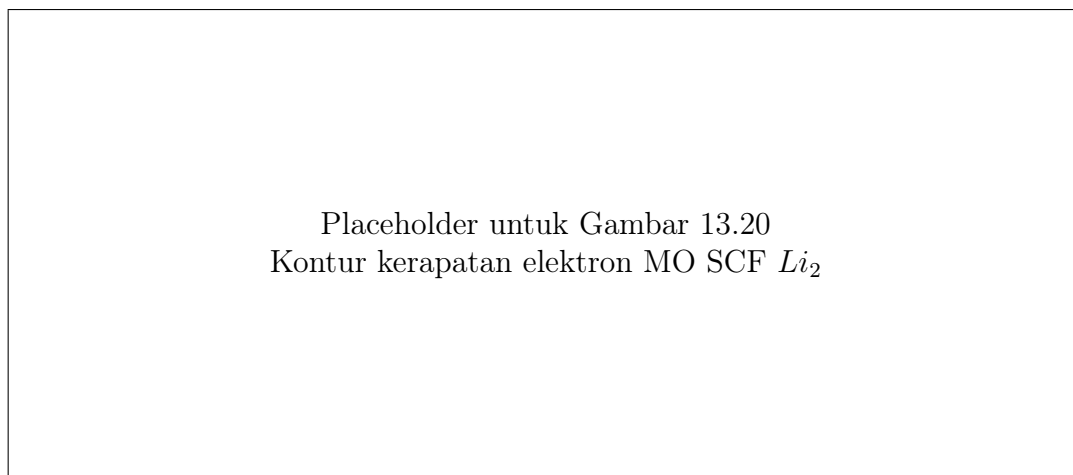
- **Minimal basis set:** Satu fungsi basis untuk setiap AO kelopak dalam dan kelopak valensi.
- **Extended basis set:** Lebih besar dari minimal, jauh lebih akurat.

Sebagai contoh, MO  $Li_2$  (minimal basis) pada  $R = R_e$  adalah:

$$\begin{aligned} 1\sigma_g &= 0.706(1s_a + 1s_b) + 0.009(2s_{\perp a} + 2s_{\perp b}) + \dots \\ 1\sigma_u &= 0.709(1s_a - 1s_b) + 0.021(2s_{\perp a} - 2s_{\perp b}) + \dots \\ 2\sigma_g &= -0.059(1s_a + 1s_b) + 0.523(2s_{\perp a} + 2s_{\perp b}) + 0.114(2p\sigma_a + 2p\sigma_b) \end{aligned}$$

(di mana  $2s_{\perp}$  adalah STO 2s yang diortogonalkan terhadap 1s). Perhatikan bahwa  $2\sigma_g$  MO memiliki kontribusi  $2p\sigma$  yang substansial (hibridisasi  $sp$ ).

Perhitungan SCF memberikan geometri molekuler dan momen dipol yang akurat, tetapi gagal memberikan energi disosiasi yang akurat karena (seperti MO sederhana) ia berdisosiasi secara tidak benar (misalnya,  $H_2$  berdisosiasi menjadi campuran 50% H-H dan 50%  $H^+H^-$ ).



Gambar 12: Kontur kerapatan elektron MO Hartree-Fock untuk keadaan elektronik dasar  $Li_2$  seperti yang dihitung oleh Wahl.

## 15 Perlakuan MO untuk Molekul Diatomik Heteronuklir

Perlakuan untuk molekul diatomik heteronuklir (misalnya, CO, HF) mirip dengan homonuklir, tetapi simetri g/u menghilang. Untuk CO (isoelektronik dengan  $N_2$ ), penomoran MO berubah:

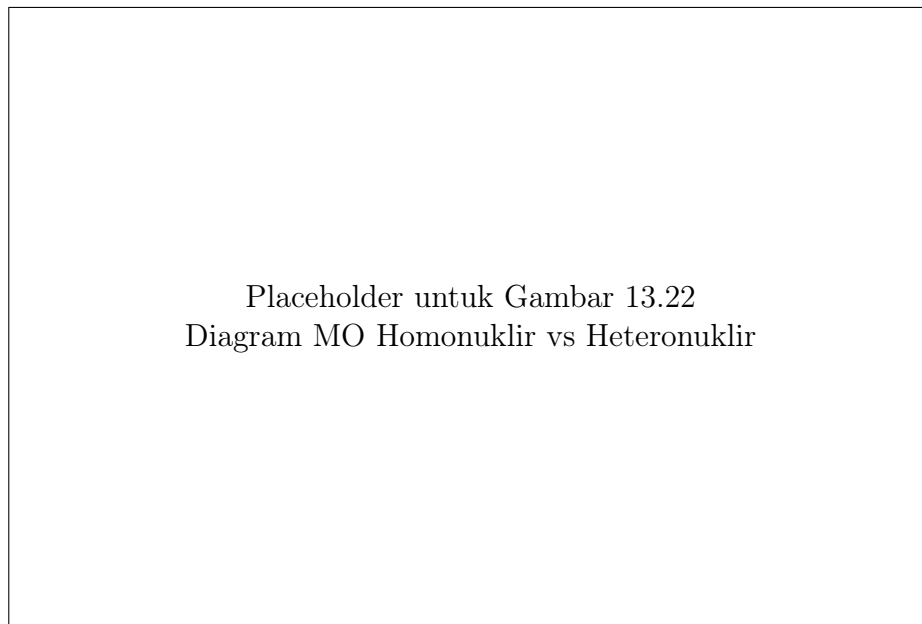
| $N_2$ | $1\sigma_g$ | $1\sigma_u$ | $2\sigma_g$ | $2\sigma_u$ | $1\pi_u$ | $3\sigma_g$ |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|----------|-------------|
| CO    | $1\sigma$   | $2\sigma$   | $3\sigma$   | $4\sigma$   | $1\pi$   | $5\sigma$   |

Konfigurasi keadaan dasar CO adalah  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$ .

MO masih diaproksimasi sebagai LCAO, tetapi koefisiennya tidak lagi simetris.

$$\phi = c_1\phi_a + c_2\phi_b \quad (c_1 \neq c_2) \quad (72)$$

Dalam MO ikatan, AO dari atom yang lebih elektronegatif (energi lebih rendah) memiliki koefisien yang lebih besar. Dalam MO anti-ikatan, AO dari atom yang kurang elektronegatif (energi lebih tinggi) memiliki koefisien yang lebih besar.



Gambar 13: Pembentukan MO ikatan dan anti-ikatan dari AO dalam kasus homonuklir (kiri) dan heteronuklir (kanan).

Untuk HF, konfigurasi atom adalah  $H(1s^1)$  dan  $F(1s^2 2s^2 2p^5)$ . Ikatan  $\sigma$  terbentuk antara  $1s_H$  dan  $2p\sigma_F$ . MO  $1\pi$  pada dasarnya adalah AO  $2p\pi_F$  non-ikatan. Konfigurasi keadaan dasar HF adalah  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$ . MO ikatan  $3\sigma$  memiliki bentuk  $\phi = c_1(1s_H) + c_2(2p\sigma_F)$  (dengan sedikit campuran  $2s_F$ ). Karena F lebih elektronegatif, kita harapkan  $c_2 > c_1$ .

## 16 Perlakuan VB untuk Molekul Diatomik Heteronuklir

Untuk HF, kita mengharapkan ikatan tunggal dari pasangan  $1s_H$  dan  $2p\sigma_F$ . Fungsi VB kovalen murni (Heitler-London) adalah:

$$\phi_{cov} = N[| \dots 1s_H \overline{2p\sigma_F} | - | \dots \overline{1s_H} 2p\sigma_F |] \quad (73)$$

Karena F sangat elektronegatif, kita harus menyertakan struktur ionik  $H^+F^-$ :

$$\phi_{ion} = | \dots 2p\sigma_F \overline{2p\sigma_F} | \quad (74)$$

Fungsi gelombang VB total adalah superposisi (resonansi ionik-kovalen):

$$\phi = c_1\phi_{cov} + c_2\phi_{ion} \quad (75)$$

Koefisien  $c_1$  dan  $c_2$  ditemukan secara variasional. Untuk HF,  $c_2$  cukup besar, menunjukkan ikatan yang sangat polar.

## 17 Aproksimasi Elektron Valensi

Untuk molekul berat seperti  $Cs_2$  (110 elektron), perhitungan penuh tidak praktis. Kita dapat menyederhanakan masalah dengan membagi elektron menjadi elektron **inti (core)** dan elektron **valensi**. Kita kemudian memperlakukan elektron valensi secara terpisah. Elektron inti (108 elektron di  $Cs_2$ ) diperlakukan sebagai memberikan potensial efektif repulsif (atau muatan inti yang disaring) di mana elektron valensi (dua elektron 6s) bergerak. Ini adalah **aproksimasi elektron valensi**, yang banyak digunakan dalam perhitungan molekul poliatomik.

### Ringkasan

Aproksimasi Born-Oppenheimer memisahkan gerak elektronik dan inti,  $\psi = \psi_{el}\psi_N$ . Kita menyelesaikan persamaan Schrödinger elektronik ( $\hat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el}$  untuk inti tetap untuk mendapatkan energi potensial  $U(q_\alpha)$ , yang kemudian digunakan untuk menyelesaikan gerak inti ( $\hat{T}_N + U)\psi_N = E\psi_N$ . Energi molekuler  $E$  kira-kira merupakan jumlah dari energi translasi, rotasi, vibrasi, dan elektronik.

Satuan atom (hartree untuk energi, bohr untuk panjang) digunakan untuk menyederhanakan persamaan.

$H_2^+$  dapat diselesaikan secara eksak dalam koordinat eliptik konfokal. Fungsi gelombangnya diklasifikasikan berdasarkan  $\lambda = |m|$  ( $\sigma, \pi, \delta, \dots$ ) dan paritas (g, u). Aproksimasi LCAO-MO  $N(1s_a \pm 1s_b)$  menghasilkan MO ikatan ( $\sigma_g$ ) dan anti-ikatan ( $\sigma_u^*$ ).

MO diatomik homonuklir dibangun dari AO 1s, 2s, 2p, dst. Konfigurasi elektron dibangun dengan mengisi MO ini ( $\sigma_g 1s, \sigma_u^* 1s, \sigma_g 2s, \dots$ ) untuk memprediksi orde ikatan, paramagnetisme (misalnya,  $O_2$ ), dan term dasar.

Term elektronik molekuler (misalnya,  $^1\Sigma_g^+, ^3\Pi_u$ ) ditentukan oleh  $\Lambda = |M_L|$  dan  $S$ .

Fungsi MO  $H_2$  sederhana ( $\sigma_g 1s(1)\sigma_g 1s(2)$ ) memberikan bobot berlebih pada struktur ionik (korelasi elektron yang buruk). Fungsi VB  $H_2$  sederhana (Heitler-London) hanya menggunakan struktur kovalen (korelasi elektron berlebih). Kedua metode dapat ditingkatkan (MO+CI, VB+Ionik) dan bertemu pada fungsi yang identik. Metode MO lebih mudah secara komputasi.

Fungsi gelombang SCF (Hartree-Fock) adalah determinan Slater tunggal (untuk kelopak tertutup) dari MO. MO SCF adalah aproksimasi yang baik tetapi gagal memberikan energi disosiasi yang akurat.

Untuk molekul heteronuklir, simetri g/u hilang. Ikatan polar dideskripsikan dalam MO oleh koefisien LCAO yang tidak setara dan dalam VB oleh resonansi ionik-kovalen.

### Soal-soal

(Hanya sebagian soal yang diterjemahkan sebagai representasi)

**13.1** Benar atau salah? (a) Untuk molekul diatomik,  $D_0$  lebih besar dari  $D_e$ . (b) Fungsi gelombang elektronik molekul diatomik berubah ketika jarak antar inti berubah. (c)

Energi total molekul adalah jumlah dari energi elektronik  $U$  dan energi  $E$  yang ditemukan dari  $\hat{H}\psi_N = E\psi_N$ .

**13.2** Untuk keadaan elektronik dasar  $H_2$ ,  $D_0 = 4.4781$  eV. Tentukan  $\Delta H_0^\circ$  untuk  $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$  dalam kJ/mol.

**13.3** Gunakan nilai  $D_0$  dari  $H_2$  (4.478 eV) dan  $D_0$  dari  $H_2^+$  (2.651 eV) untuk menghitung energi ionisasi pertama  $H_2$ .

**13.5** (a) Verifikasi bahwa jika anharmonisitas diperhitungkan,  $D_e = D_0 + \frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e$ .  
(b) Keadaan elektronik dasar  ${}^7Li^1H$  memiliki  $D_0 = 2.4287$  eV,  $\nu_e/c = 1405.65$  cm $^{-1}$ , dan  $\nu_e x_e/c = 23.20$  cm $^{-1}$ . Hitung  $D_e$  untuk  ${}^7Li^1H$ .

**13.6** Tuliskan operator Hamiltonian non-relativistik lengkap untuk molekul  $H_2$ . Kemudian tuliskan operator Hamiltonian elektronik murni untuk  $H_2$ .

**13.15** Berikan nilai numerik dalam satuan atom untuk kuantitas berikut: (a) massa proton; (b) muatan elektron; (c) konstanta Planck; (d) energi keadaan dasar  $He^+$  (asumsikan massa inti tak terhingga); (e) satu detik; (f)  $c$  (laju cahaya).

**13.25** Spesies mana dari setiap pasangan yang memiliki  $D_e$  lebih besar? (a)  $Li_2$  atau  $Li_2^+$ ; (b)  $C_2$  atau  $C_2^+$ ; (c)  $O_2$  atau  $O_2^+$ ; (d)  $F_2$  atau  $F_2^+$ .

**13.26** Prediksikan orde ikatan dan jumlah elektron tidak berpasangan untuk setiap molekul berikut: (a)  $S_2$ ; (b)  $N_2^+$ ; (c)  $F_2^-$ ; (d)  $Ne_2^+$ ; (e)  $H_2^-$ .

**13.27** Gunakan hasil Soal 13.26 dan Tabel 13.3 untuk memprediksi term dasar dari setiap molekul di Soal 13.26.

**13.28** Berapa banyak fungsi gelombang elektronik independen yang sesuai dengan setiap term molekul diatomik berikut: (a)  ${}^1\Sigma^-$ ; (b)  ${}^3\Sigma^+$ ; (c)  ${}^3\Pi$ ; (d)  ${}^1\Phi$ .

**13.36** (a) Tunjukkan bahwa fungsi gelombang MO sederhana untuk tingkat  $b^3\Sigma_u^+$  dari  $H_2$  sama dengan fungsi VB Heitler-London untuk tingkat ini. (b) Tunjukkan bahwa fungsi gelombang MO sederhana untuk tingkat  $B^1\Sigma_u^+$  dari  $H_2$  hanya mengandung suku ionik.

**13.38** Gunakan teori MO sederhana untuk memprediksi jumlah elektron tidak berpasangan dan term dasar dari masing-masing berikut: (a) BF; (b) BN; (c) BeS; (d) BO; (e) NO.

**13.40** Dalam menerapkan kimia kuantum pada reaksi kimia, aproksimasi mana yang akan lebih akurat, metode MO sederhana atau VB sederhana?

**13.43** Benar atau salah: (a) Jika  $|\psi_1| = |\psi_2|$ , maka  $\psi_1$  dan  $\psi_2$  harus mewakili keadaan yang sama. (b) Kurva  $U(R)$  Hartree-Fock untuk keadaan elektronik dasar  $H_2^+$  menunjukkan perilaku yang tepat saat  $R \rightarrow \infty$ . (c) Kurva  $U(R)$  Hartree-Fock untuk keadaan elektronik dasar  $H_2$  menunjukkan perilaku yang tepat saat  $R \rightarrow \infty$ .

## Pustaka

- [1] Levine, I. N. (2009). *Quantum Chemistry* (6th ed.). Pearson Education. *Buku teks standar yang komprehensif, mencakup semua topik dalam bab ini secara mendalam.*
- [2] Szabo, A., Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. *Teks klasik yang berfokus pada metode komputasi, khususnya Hartree-Fock dan CI.*
- [3] Atkins, P. W., Friedman, R. S. (2011). *Molecular Quantum Mechanics* (5th ed.). Oxford University Press. *Penjelasan yang sangat baik dan seringkali visual tentang prinsip-prinsip ikatan molekuler.*
- [4] Herzberg, G. (1950). *Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company. *Karya mani (seminal work) di bidang spektroskopi molekuler, sumber definitif untuk data dan notasi term molekuler.*
- [5] McQuarrie, D. A. (2007). *Quantum Chemistry* (2nd ed.). University Science Books. *Buku teks populer yang dikenal karena kejelasan dan masalah-masalahnya yang mendalam.*
- [6] James, H. M., Coolidge, A. S. (1933). The Ground State of the Hydrogen Molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 1(12), 825-835. *Artikel penelitian bersejarah yang menunjukkan keakuratan mekanika kuantum untuk  $H_2$ .*