

Teorema-Teorema Mekanika Kuantum Molekuler

Bab 14 (Dikonversi dari PDF oleh Gemini)

3 November 2025

Daftar Isi

1	Kerapatan Probabilitas Elektron	2
2	Momen Dipol	5
3	Metode Hartree-Fock untuk Molekul	8
3.1	Elemen Matriks Fock	11
3.2	Bentuk Matriks dari Persamaan Roothaan	16
4	Teorema Virial	18
5	Teorema Virial dan Ikatan Kimia	24
6	Teorema Hellmann-Feynman	25
7	Teorema Elektrostatik	26
8	Ringkasan	29
9	Soal-Soal	31

Bab ini membahas teorema-teorema yang digunakan dalam mekanika kuantum molekuler. Bagian 14.1 mengekspresikan kerapatan probabilitas elektron dalam terminologi fungsi gelombang. Bagian 14.2 menunjukkan bagaimana momen dipol molekul dihitung dari fungsi gelombang. Bagian 14.3 memberikan prosedur untuk menghitung fungsi gelombang Hartree-Fock dari sebuah molekul. Bagian 14.4 hingga 14.7 membahas teorema virial dan teorema Hellmann-Feynman, yang membantu dalam memahami ikatan kimia.

1 Kerapatan Probabilitas Elektron

Bagaimana fungsi gelombang dari molekul banyak elektron terkait dengan kerapatan probabilitas elektron?

Kita ingin mencari probabilitas menemukan sebuah elektron dalam elemen volume persegi panjang yang terletak di titik (x, y, z) dalam ruang dengan sisi dx, dy, dz .

Fungsi gelombang elektronik adalah fungsi dari koordinat spasial dan spin dari n elektron. (Untuk kesederhanaan, ketergantungan parametrik pada konfigurasi inti tidak akan ditunjukkan secara eksplisit.) Kita tahu bahwa

$$|\psi(x_1, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_n dy_n dz_n \quad (1)$$

adalah probabilitas untuk secara bersamaan menemukan elektron 1 dengan spin m_{s1} dalam elemen volume $dx_1 dy_1 dz_1$ di (x_1, y_1, z_1) , elektron 2 dengan spin m_{s2} dalam elemen volume $dx_2 dy_2 dz_2$ di (x_2, y_2, z_2) , dan seterusnya.

Karena kita tidak tertarik pada spin elektron yang kita temukan di (x, y, z) , kita menjumlahkan probabilitas (1) atas semua status spin yang mungkin dari semua elektron untuk memberikan probabilitas menemukan setiap elektron secara bersamaan dalam elemen volume yang sesuai tanpa memperhatikan spin:

$$\sum_{m_{s1}} \cdots \sum_{m_{sn}} |\psi|^2 dx_1 \cdots dz_n \quad (2)$$

Misalkan kita ingin probabilitas menemukan elektron 1 dalam elemen volume $dx dy dz$ di (x, y, z) . Untuk probabilitas ini kita tidak peduli di mana elektron 2 sampai n berada. Oleh karena itu kita menambahkan probabilitas untuk semua lokasi yang mungkin bagi elektron-elektron ini. Ini sama dengan mengintegrasikan (2) atas koordinat elektron 2, 3, ..., n :

$$\left[\sum_{\text{semua } m_s} \int \cdots \int |\psi(x, y, z, x_2, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_2 \cdots dz_n \right] dx dy dz \quad (3)$$

di mana ada integrasi $(3n - 3)$ kali lipat atas x_2 sampai z_n .

Sekarang anggap kita meminta probabilitas menemukan elektron 2 dalam elemen volume $dx dy dz$ di (x, y, z) . Dengan analogi ke (3), ini adalah

$$\left[\sum_{\text{semua } m_s} \int \cdots \int |\psi(x_1, y_1, z_1, x, y, z, x_3, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_1 dy_1 dz_1 dx_3 \cdots dz_n \right] dx dy dz \quad (4)$$

Tentu saja, elektron tidak datang dengan label, dan ketidakterbedaan (Bagian 10.3) ini berarti bahwa probabilitas (3) dan (4) harus sama. Kesetaraan ini mudah dibuktikan. Fungsi gelombang ψ bersifat antisimetris terhadap pertukaran elektron, sehingga $|\psi|^2$ tidak berubah oleh pertukaran elektron. Menukar koordinat spasial dan spin elektron 1 dan 2 dalam ψ di (4) dan melakukan beberapa pelabelan ulang variabel dummy, kita melihat bahwa (4) sama dengan (3).

Jadi (3) memberikan probabilitas menemukan satu elektron tertentu dalam $dx dy dz$. Karena sistem memiliki n elektron, probabilitas menemukan elektron dalam $dx dy dz$ adalah n kali (3). (Dalam mengambil kesimpulan ini, kita mengasumsikan bahwa probabilitas menemukan lebih dari satu elektron di wilayah infinitesimal $dx dy dz$ dapat diabaikan dibandingkan dengan probabilitas menemukan satu elektron. Ini tentu valid karena probabilitas menemukan dua elektron akan melibatkan produk dari enam kuantitas infinitesimal dibandingkan dengan produk dari tiga kuantitas infinitesimal untuk probabilitas menemukan satu elektron.)

Jadi kerapatan probabilitas ρ untuk menemukan elektron di sekitar titik (x, y, z) adalah

$$\rho(x, y, z) = n \sum_{\text{semua } m_s} \int \cdots \int |\psi(x, y, z, x_2, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_2 \cdots dz_n \quad (5)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = n \sum_{\text{semua } m_s} \int \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_n \quad (6)$$

di mana notasi vektor untuk variabel spasial (Bagian 5.2) digunakan. Unit atom ρ adalah elektron/bohr³. ρ adalah kerapatan probabilitas elektron. Kerapatan muatan elektronik yang sesuai yang dirata-ratakan dari waktu ke waktu sama dengan $-e\rho(x, y, z)$, di mana $-e$ adalah muatan pada elektron. Dalam unit atom, kerapatan muatan elektronik adalah $-\rho$. Selain itu, ada muatan positif dari inti. Istilah kerapatan muatan elektronik biasanya disingkat menjadi kerapatan muatan.

ρ molekul adalah kuantitas yang dapat diamati secara eksperimental yang dapat ditemukan dari intensitas difraksi sinar-X terukur dari kristal molekuler atau intensitas difraksi elektron dari gas.

Untuk mengilustrasikan (5), pertimbangkan kerapatan elektron untuk fungsi gelombang H_2 keadaan dasar VB dan MO sederhana. Fungsi gelombang adalah produk dari faktor spasial dan fungsi spin (11.60). (Untuk lebih dari two elektron, ψ tidak dapat difaktorkan menjadi produk dari bagian spasial dan bagian spin; lihat Bab 10.) Penjumlahan (11.60) atas m_{s1} dan m_{s2} memberikan satu (Bagian 10.4). Jadi (5) menjadi untuk H_2

$$\rho(x, y, z) = 2 \iint |\phi(x, y, z, x_2, y_2, z_2)|^2 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (7)$$

di mana ϕ adalah faktor spasial. Ketika ϕ diambil sebagai faktor spasial dalam fungsi VB (13.100) dan Soal 13.33 atau fungsi MO (13.94), kita mendapatkan (Soal 14.1)

$$\rho_{VB} = \frac{1s_a^2 + 1s_b^2 + 2S_{ab}1s_a1s_b}{1 + S_{ab}^2}, \quad \rho_{MO} = \frac{1s_a^2 + 1s_b^2 + 2(1s_a1s_b)}{1 + S_{ab}} \quad (8)$$

Seseorang menemukan (Soal 14.2) bahwa $\rho_{MO} > \rho_{VB}$ di titik tengah ikatan, sehingga fungsi MO (yang meremehkan korelasi elektron) menumpuk lebih banyak muatan di antara inti daripada fungsi VB. Kerapatan probabilitas MO dalam (7) adalah dua kali ρ untuk H_2^+ seperti $1s_A + 1s_B$ MO [Persamaan. (13.65)].

Seseorang dapat membuktikan bahwa, untuk fungsi gelombang MO banyak elektron, ρ ditemukan dengan mengalikan fungsi kerapatan probabilitas setiap MO dengan jumlah elektron yang menempatnya dan menjumlahkan hasilnya:

$$\rho(x, y, z) = \sum_j n_j |\phi_j|^2 \quad (9)$$

di mana penjumlahan adalah atas MO spasial ortogonal yang berbeda, dan n_j (yang nilainya mungkin 0, 1, atau 2) adalah jumlah elektron dalam MO ϕ_j [Kita menggunakan (8) dalam Persamaan. (11.11).]

Perhitungan ρ dari fungsi gelombang berkualitas tinggi menunjukkan bahwa untuk hampir semua molekul, maksimum lokal dalam ρ hanya terjadi pada inti. Salah satu dari sedikit pengecualian adalah keadaan elektronik dasar Li_2 , di mana ρ memiliki maksimum lokal kecil di titik tengah ikatan.

Misalkan $B(\mathbf{r}_i)$ adalah fungsi dari koordinat spasial x_i, y_i, z_i dari elektron i , di mana notasi Bagian 5.2 digunakan. Untuk molekul n -elektron, pertimbangkan nilai rata-rata

$$\langle \psi | \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int \psi^* \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) \psi d\tau = \sum_{i=1}^n \int |\psi|^2 B(\mathbf{r}_i) d\tau \quad (10)$$

di mana ψ adalah fungsi gelombang elektronik. Karena elektron tidak dapat dibedakan, setiap suku dalam penjumlahan $\sum_i \int |\psi|^2 B d\tau$ harus memiliki nilai yang sama. Oleh ka-

rena itu kita memiliki $\langle \psi | \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int n |\psi|^2 B(\mathbf{r}_1) d\tau$. Karena $B(\mathbf{r}_1)$ hanya bergantung pada x_1, y_1, z_1 , sebelum kita mengintegrasikan x_1, y_1, z_1 , kita dapat mengintegrasikan $n |\psi|^2$ atas koordinat spasial elektron 2 sampai n dan menjumlahkan semua koordinat spin. Dari Persamaan. (5), ini menghasilkan kerapatan probabilitas elektron $\rho(\mathbf{r}_1)$. Oleh karena itu, $\langle \psi | \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) | \psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}_1) B(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$. Subskrip 1 pada variabel integrasi tidak diperlukan, dan hasil akhirnya adalah

$$\int \psi^* \sum_{i=1}^n B(\mathbf{r}_i) \psi d\tau = \int \rho(\mathbf{r}) B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11)$$

di mana integrasi dilakukan atas tiga koordinat spasial x, y, z . Hasil ini akan digunakan nanti di bab ini dan di Bab 15.

2 Momen Dipol

Kita sekarang menunjukkan cara menghitung momen dipol molekuler dari fungsi gelombang.

Ekspresi klasik untuk momen dipol listrik $\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}}$ dari sekumpulan muatan diskrit Q_i adalah

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}} = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \quad (12)$$

di mana $\mathbf{r}_i$ adalah vektor posisi dari titik asal ke muatan ke- i [Persamaan. (5.33)]. Momen dipol listrik adalah vektor yang komponen x-nya adalah

$$\mu_{x,\text{cl}} = \sum_i Q_i x_i \quad (13)$$

dengan ekspresi serupa untuk komponen lainnya. Untuk distribusi muatan kontinu dengan kerapatan muatan $\rho_Q(x, y, z)$, $\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}}$ ditemukan dengan menjumlahkan elemen-elemen muatan infinitesimal $dQ_i = \rho_Q(x, y, z) dx dy dz$:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}} = \int \rho_Q(x, y, z) \mathbf{r} dx dy dz, \quad \text{dimana} \quad \mathbf{r} = \mathbf{i}x + \mathbf{j}y + \mathbf{k}z \quad (14)$$

Sekarang pertimbangkan definisi mekanika kuantum dari momen dipol listrik. Misalkan kita menerapkan medan listrik eksternal seragam $\mathbf{E}$ ke atom atau molekul dan menanyakan efeknya pada energi sistem. Untuk membentuk operator Hamiltonian, kita pertamanya memerlukan ekspresi klasik untuk energi. Kekuatan medan listrik $\mathbf{E}$ didefinisikan sebagai $\mathbf{E} \equiv \mathbf{F}/Q$ di mana $\mathbf{F}$ adalah gaya yang diberikan medan pada muatan Q . Kita ambil arah z sebagai arah medan yang diterapkan: $\mathbf{E} = \mathcal{E}_z \mathbf{k}$. Energi potensial V adalah

[Persamaan. (4.24)]

$$dV/dz = -F_z = -Q\mathcal{E}_z \quad \text{dan} \quad V = -Q\mathcal{E}_z z \quad (15)$$

Ini adalah energi potensial dari satu muatan dalam medan. Untuk sistem muatan,

$$V = -\mathcal{E}_z \sum_i Q_i z_i \quad (16)$$

di mana z_i adalah koordinat z dari muatan Q_i . Perluasan (15) ke kasus di mana medan listrik menunjuk ke arah sembarang mengikuti dari (4.24) dan adalah

$$V = -\mathcal{E}_x \sum_i Q_i x_i - \mathcal{E}_y \sum_i Q_i y_i - \mathcal{E}_z \sum_i Q_i z_i = -\mathbf{E} \cdot \boldsymbol{\mu}_{\text{cl}} \quad (17)$$

Ini adalah ekspresi mekanika klasik untuk energi dipol listrik dalam medan listrik seragam yang diterapkan.

Untuk menghitung ekspresi mekanika kuantum, kita menggunakan teori perturbasi. Operator perturbasi $\hat{H}'$ yang sesuai dengan (16) adalah $\hat{H}' = -\mathbf{E} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}$, di mana operator momen dipol listrik $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ adalah

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i Q_i \hat{\mathbf{r}}_i = \mathbf{i}\hat{\mu}_x + \mathbf{j}\hat{\mu}_y + \mathbf{k}\hat{\mu}_z \quad (18)$$

$$\hat{\mu}_x = \sum_i Q_i x_i, \quad \hat{\mu}_y = \sum_i Q_i y_i, \quad \hat{\mu}_z = \sum_i Q_i z_i \quad (19)$$

Koreksi orde pertama terhadap energi adalah [Persamaan. (9.22)]

$$E^{(1)} = -\mathbf{E} \cdot \int \psi^{(0)*} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi^{(0)} d\tau \quad (20)$$

di mana $\psi^{(0)}$ adalah fungsi gelombang yang tidak terganggu. Perbandingan (19) dan (16) menunjukkan bahwa kuantitas mekanika kuantum yang sesuai dengan $\boldsymbol{\mu}_{\text{cl}}$ adalah integral

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi^{(0)*} \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi^{(0)} d\tau \quad (21)$$

$\boldsymbol{\mu}$ dalam (20) adalah momen dipol listrik mekanika kuantum dari sistem.

Keberatan untuk mengambil (20) sebagai momen dipol adalah bahwa kita hanya mempertimbangkan koreksi energi orde pertama. Jika kita telah menyertakan $E^{(2)}$ dalam (19), perbandingan dengan (16) tidak akan memberikan (20) sebagai momen dipol. Sebenarnya, (20) adalah momen dipol sistem tanpa adanya medan listrik yang diterapkan dan merupakan momen dipol listrik permanen. Penerapan medan mendistorsi fungsi gelombang dari $\psi^{(0)}$, menimbulkan momen dipol listrik terinduksi selain momen dipol permanen.

Momen dipol terinduksi sesuai dengan koreksi energi $E^{(2)}$. Momen dipol terinduksi $\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}}$ terkait dengan medan listrik yang diterapkan $\mathbf{E}$ oleh

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \mathbf{E} \quad (22)$$

di mana α adalah polarisabilitas atom atau molekul. Semakin besar polarisabilitas molekul B, semakin besar gaya dispersi London (Bagian 13.7) antara dua molekul B.

Pergeseran energi sistem mekanika kuantum yang disebabkan oleh medan listrik yang diterapkan disebut efek Stark. Efek Stark orde pertama (atau linier) diberikan oleh (19), dan dari (20) itu lenyap untuk sistem tanpa momen dipol listrik permanen. Efek Stark orde kedua (atau kuadrat) diberikan oleh koreksi energi $E^{(2)}$ dan sebanding dengan kuadrat medan yang diterapkan.

Operator momen dipol listrik (17) adalah fungsi ganjil dari koordinat. Jika fungsi gelombang dalam (20) adalah genap atau ganjil, maka integran dalam (20) adalah fungsi ganjil, dan integral atas seluruh ruang lenyap. Kita menyimpulkan bahwa momen dipol listrik permanen $\boldsymbol{\mu}$ adalah nol untuk keadaan paritas tertentu.

Momen dipol listrik permanen molekul dalam keadaan elektronik ψ_{el} adalah

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_{el}^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (23)$$

Fungsi gelombang elektronik molekul diatomik homonuklir dapat diklasifikasikan sebagai g atau u , sesuai dengan paritasnya. Oleh karena itu, molekul diatomik homonuklir memiliki momen dipol listrik permanen nol, hasil yang tidak terlalu mengherankan. Hal yang sama berlaku untuk molekul apa pun dengan pusat simetri. Operator momen dipol listrik untuk molekul mencakup penjumlahan atas muatan elektronik dan inti:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_i (-e \mathbf{r}_i) + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e \mathbf{r}_{\alpha} \quad (24)$$

di mana $\mathbf{r}_{\alpha}$ adalah vektor dari titik asal ke inti dengan nomor atom Z_{α} dan $\mathbf{r}_i$ adalah vektor ke elektron i . Karena baik operator momen dipol (23) maupun fungsi gelombang elektronik bergantung pada parameter yang menentukan konfigurasi inti, momen dipol elektronik molekuler $\boldsymbol{\mu}$ bergantung pada konfigurasi inti. Untuk menunjukkan ini, kuantitas (22) dapat disebut fungsi momen dipol molekul. Dalam menulis (22), kita mengabaikan gerakan inti. Ketika momen dipol molekul ditentukan secara eksperimental, yang diukur adalah kuantitas (22) yang dirata-ratakan atas vibrasi titik nol (dengan asumsi suhu tidak cukup tinggi untuk ada populasi yang cukup besar dari tingkat vibrasi yang lebih tinggi). Kita mungkin menggunakan μ_0 dan μ_e untuk menunjukkan momen dipol yang dirata-ratakan atas vibrasi titik nol dan momen dipol pada konfigurasi inti

ekuilibrium, masing-masing.

Karena jumlah kedua dalam (23) tidak bergantung pada koordinat elektronik, kita memiliki

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\mu} &= \int \psi_{el}^* \sum_i (-e\mathbf{r}_i) \psi_{el} d\tau_{el} + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} e\mathbf{r}_{\alpha} \int \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau_{el} \\ &= -e \int |\psi_{el}|^2 \sum_i \mathbf{r}_i d\tau_{el} + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha}\end{aligned}$$

Menggunakan (10), kita memiliki

$$\boldsymbol{\mu} = -e \iiint \rho(x, y, z) \mathbf{r} dx dy dz + e \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{r}_{\alpha} \quad (25)$$

di mana ρ adalah kerapatan probabilitas elektron. Persamaan (24) adalah apa yang akan diperoleh jika kita berpura-pura bahwa elektron dioleskan menjadi distribusi muatan kontinu yang kerapatan muatannya diberikan oleh $-e\rho(x, y, z)$ dan kita menggunakan persamaan klasik (13) untuk menghitung $\boldsymbol{\mu}$.

3 Metode Hartree-Fock untuk Molekul

Perkembangan kunci dalam kimia kuantum adalah komputasi fungsi gelombang medan-konsisten-diri (self-consistent-field, SCF) yang akurat untuk banyak molekul diatomik dan poliatomik. Prinsip-prinsip perhitungan MO SCF molekuler pada dasarnya sama dengan yang untuk perhitungan SCF atom (Bagian 11.1). Kita akan membatasi diri pada konfigurasi kulit tertutup. Untuk kulit terbuka, rumusnya lebih rumit.

Fungsi gelombang Hartree-Fock molekuler ditulis sebagai produk antisimetris (determinan Slater) dari spin-orbital, setiap spin-orbital merupakan produk dari orbital spasial ϕ_i dan fungsi spin (baik α atau β).

Ekspresi untuk energi elektronik molekuler Hartree-Fock E_{HF} diberikan oleh teorema variasi sebagai $E_{HF} = \langle D | \hat{H}_{el} + V_{NN} | D \rangle$, di mana D adalah fungsi gelombang Hartree-Fock determinan Slater, dan Hamiltonian elektronik murni $\hat{H}_{el}$ dan tolakan antar inti V_{NN} diberikan oleh (13.5) dan (13.6). Karena V_{NN} tidak melibatkan koordinat elektronik dan D dinormalisasi, kita memiliki $\langle D | V_{NN} | D \rangle = V_{NN} \langle D | D \rangle = V_{NN}$. Operator $\hat{H}_{el}$ adalah jumlah dari operator satu-elektron $\hat{f}_i$ dan operator dua-elektron $\hat{g}_{ij}$; kita memiliki $\hat{H}_{el} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_j \sum_{i>j} \hat{g}_{ij}$ di mana (dalam unit atom)

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad \text{dan} \quad \hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (26)$$

Hamiltonian $\hat{H}_{el}$ sama dengan Hamiltonian $\hat{H}$ untuk atom kecuali bahwa $\sum_{\alpha} Z_{\alpha}/r_{i\alpha}$ menggantikan Z/r_i dalam $\hat{f}_i$. Oleh karena itu Persamaan. (11.83) dapat digunakan untuk memberikan $\langle D|\hat{H}_{el}|D\rangle$. Oleh karena itu, energi Hartree-Fock dari molekul diatomik atau poliatomik dengan hanya kulit tertutup adalah

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (27)$$

$$H_{ii}^{\text{core}} = \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \phi_i(1) \rangle \quad (28)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | 1/r_{12} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \quad (29)$$

di mana simbol operator satu-elektron diubah dari $\hat{f}_1$ menjadi $\hat{H}^{\text{core}}(1)$. Hamiltonian inti satu-elektron

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) \equiv -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (30)$$

adalah jumlah dari operator energi kinetik untuk elektron 1 dan operator energi potensial untuk tarikan antara elektron 1 dan inti. $\hat{H}^{\text{core}}(1)$ menghilangkan interaksi elektron 1 dengan elektron lainnya. Penjumlahan atas i dan j adalah atas $n/2$ orbital spasial yang ditempati.

Metode Hartree-Fock mencari orbital ϕ_i yang meminimalkan integral variasi E_{HF} . Setiap MO diambil untuk dinormalisasi: $\langle \phi_i(1) | \phi_i(1) \rangle = 1$ Selain itu, untuk kenyamanan komputasi seseorang mengambil MO menjadi ortogonal: $\langle \phi_i(1) | \phi_j(1) \rangle = 0$ untuk $i \neq j$.

Penurunan persamaan yang menentukan ϕ_i ortonormal yang meminimalkan E_{HF} rumit dan dihilangkan. Seseorang menemukan bahwa MO Hartree-Fock kulit tertutup ortogonal memenuhi

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (31)$$

di mana ϵ_i adalah energi orbital dan di mana operator (Hartree-)Fock $\hat{F}$ adalah (dalam unit atom)

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (32)$$

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} \quad (33)$$

di mana operator Coulomb $\hat{J}_j$ dan operator tukar (exchange) $\hat{K}_j$ didefinisikan oleh

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad (34)$$

$$\hat{K}_j(1) f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2) f(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (35)$$

di mana f adalah fungsi sembarang dan integralnya adalah integral tentu atas seluruh ruang.

Operator $\hat{F}$ aneh karena bergantung pada fungsi eigennya sendiri [lihat Persamaan. (31) hingga (34)], yang tidak diketahui pada awalnya. Oleh karena itu persamaan Hartree-Fock harus diselesaikan dengan proses iteratif, dimulai dengan tebakan awal untuk MO.

Untuk mendapatkan ekspresi untuk energi orbital ϵ_i , kita mengalikan (30) dengan $\phi_i^*(1)$ dan mengintegrasikan seluruh ruang. Menggunakan fakta bahwa ϕ_i dinormalisasi dan menggunakan hasil Soal 14.8, kita mendapatkan $\epsilon_i = \int \phi_i^*(1) \hat{F}(1) \phi_i(1) dv_1$ dan

$$\epsilon_i = \langle \phi_i(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \phi_i(1) \rangle + \sum_j [2 \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle] \quad (36)$$

$$\epsilon_i = H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (37)$$

Penjumlahan (36) atas $n/2$ orbital yang ditempati memberikan

$$\sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i = \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (38)$$

Menyelesaikan persamaan ini untuk $\sum_i H_{ii}^{\text{core}}$ dan menggantikan hasilnya ke (26), kita memperoleh energi Hartree-Fock sebagai

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (39)$$

Karena ada dua elektron per MO, kuantitas $2 \sum_i \epsilon_i$ adalah jumlah dari energi orbital. Pengurangan jumlah ganda dalam (38) menghindari penghitungan setiap tolakan antar elektronik dua kali, seperti yang dibahas di Bagian 11.1.

Perkembangan kunci yang memungkinkan perhitungan fungsi gelombang SCF molekuler yang akurat adalah proposal Roothaan tahun 1951 untuk memperluas orbital spasial ϕ_i sebagai kombinasi linear dari satu set fungsi basis satu-elektron χ_s :

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \chi_s \quad (40)$$

Substitusi ekspansi (39) ke dalam persamaan Hartree-Fock (30) memberikan $\sum_s c_{si} \hat{F} \chi_s =$

$\epsilon_i \sum_s c_{si} \chi_s$. Perkalian dengan χ_r^* dan integrasi memberikan

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (41)$$

$$F_{rs} \equiv \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} \equiv \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (42)$$

Persamaan (40) membentuk satu set b persamaan linear homogen simultan dalam b yang tidak diketahui c_{si} , $s = 1, 2, \dots, b$ yang menggambarkan MO ϕ_i dalam (39). Untuk solusi nontrivial, kita harus memiliki

$$\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (43)$$

Ini adalah persamaan sekuler yang akarnya memberikan energi orbital ϵ_i . Persamaan (Hartree-Fock-)Roothaan (40) harus diselesaikan dengan proses iteratif, karena integral F_{rs} bergantung pada orbital ϕ_i (melalui ketergantungan $\hat{F}$ pada ϕ_i), yang pada gilirannya bergantung pada koefisien c_{si} yang tidak diketahui.

3.1 Elemen Matriks Fock

Untuk menyelesaikan persamaan Roothaan (40), kita pertama-tama harus mengekspresikan elemen matriks Fock (integral) F_{rs} dalam hal fungsi basis χ . Operator Fock $\hat{F}$ diberikan oleh (31), jadi

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{F}(1) | \chi_s(1) \rangle \quad (44)$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \chi_s(1) \rangle + \sum_{j=1}^{n/2} [2 \langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle - \langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle] \quad (45)$$

Penggantian f dengan χ_s dalam (33), diikuti dengan penggunaan ekspansi (39), memberikan

$$\hat{J}_j(1) \chi_s(1) = \chi_s(1) \int \frac{|\phi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2 = \chi_s(1) \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} \int \frac{\chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_2 \quad (46)$$

Perkalian dengan $\chi_r^*(1)$ dan integrasi atas koordinat elektron 1 memberikan

$$\langle \chi_r(1) | \hat{J}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (rs|tu) \quad (47)$$

di mana integral tolakan dua-elektron $(rs|tu)$ didefinisikan sebagai

$$(rs|tu) = \iint \frac{\chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 \quad (48)$$

Demikian pula, penggantian f dengan χ_s dalam (34) mengarah ke (Soal 14.9)

$$\langle \chi_r(1) | \hat{K}_j(1) | \chi_s(1) \rangle = \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b c_{tj}^* c_{uj} (ru|ts) \quad (49)$$

Mengganti (48) dan (46) ke (44) dan mengubah urutan penjumlahan, kita mendapatkan ekspresi yang diinginkan untuk F_{rs} dalam hal integral atas fungsi basis χ :

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj} [2(rs|tu) - (ru|ts)] \quad (50)$$

$$H_{rs}^{\text{core}} \equiv \langle \chi_r(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \chi_s(1) \rangle \quad (51)$$

$$F_{rs} = H_{rs}^{\text{core}} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)] \quad (52)$$

$$P_{tu} \equiv 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{tj}^* c_{uj}, \quad t = 1, 2, \dots, b \quad u = 1, 2, \dots, b \quad (53)$$

Kuantitas P_{tu} disebut elemen matriks kerapatan atau elemen matriks muatan, ikatan-orde. Substitusi ekspansi (39) ke dalam (8) untuk kerapatan probabilitas elektron ρ memberikan untuk molekul kulit tertutup:

$$\rho = 2 \sum_{j=1}^{n/2} \phi_j^* \phi_j = 2 \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^* c_{sj} \chi_r^* \chi_s = \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{sr} \chi_r^* \chi_s \quad (54)$$

Untuk mengekspresikan energi Hartree-Fock dalam hal integral atas fungsi basis χ , kita pertama-tama menyelesaikan (37) untuk $\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$ dan menggantikan hasilnya ke (38) untuk mendapatkan

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i + \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + V_{NN} \quad (55)$$

Kita memiliki, menggunakan ekspansi (39),

$$H_{ii}^{\text{core}} = \langle \phi_i | \hat{H}^{\text{core}} | \phi_i \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}} \quad (56)$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i + \sum_r \sum_s \sum_{i=1}^{n/2} c_{ri}^* c_{si} H_{rs}^{\text{core}} + V_{NN} \quad (57)$$

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{sr} H_{rs}^{\text{core}} + V_{NN} \quad (58)$$

Ekspresi alternatif untuk E_{HF} berguna. Perkalian $\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$ [Persamaan. (30)] dengan ϕ_i^* dan integrasi memberikan $\epsilon_i = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_i \rangle$. Substitusi $\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si}\chi_s$ [Persamaan. (39)] memberikan $\epsilon_i = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle = \sum_r \sum_s c_{ri}^* c_{si} F_{rs}$. Penjumlahan pertama dalam (57) menjadi $\sum_i \epsilon_i = \sum_r \sum_s \sum_i c_{ri}^* c_{si} F_{rs} = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_{sr} F_{rs}$ di mana definisi (52) dari P_{sr} digunakan. Persamaan (57) menjadi

$$E_{HF} = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^b \sum_{s=1}^b P_{sr} (F_{rs} + H_{rs}^{\text{core}}) + V_{NN} \quad (59)$$

yang mengekspresikan E_{HF} dari molekul kulit tertutup dalam hal elemen matriks kerapatan, Fock, dan Hamiltonian-inti yang dihitung dengan fungsi basis χ_r .

CONTOH

Lakukan perhitungan SCF untuk keadaan dasar atom helium menggunakan set basis dua STO 1s dengan eksponen orbital $\zeta_1 = 1.45$ dan $\zeta_2 = 2.91$. [Dengan coba-coba, ini telah ditemukan sebagai ζ optimal untuk digunakan untuk set basis ini].

Dari (11.14), fungsi basis yang dinormalisasi adalah (dalam unit atom)

$$\chi_1 = 2\zeta_1^{3/2} e^{-\zeta_1 r} Y_0^0, \quad \chi_2 = 2\zeta_2^{3/2} e^{-\zeta_2 r} Y_0^0 \quad \zeta_1 = 1.45, \quad \zeta_2 = 2.91 \quad (60)$$

Untuk menyelesaikan persamaan Roothaan (40), kita memerlukan integral F_{rs} dan S_{rs} . Integral tumpang tindih S_{rs} adalah

$$S_{11} = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle = 1 \quad S_{22} = \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle = 1$$

$$S_{12} = S_{21} = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle = 4\zeta_1^{3/2} \zeta_2^{3/2} \int_0^\infty e^{-(\zeta_1 + \zeta_2)r} r^2 dr = \frac{8\zeta_1^{3/2} \zeta_2^{3/2}}{(\zeta_1 + \zeta_2)^3} = 0.8366$$

Integral F_{rs} diberikan oleh (51) dan bergantung pada H_{rs}^{core} , P_{tu} , dan $(rs|tu)$. Dari (32), $\hat{H}^{\text{core}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - 2/r$. Integral H_{rs}^{core} dievaluasi dengan cara yang sama seperti integral serupa dievaluasi dalam perlakuan variasi He di Bagian 9.4. Kita menemukan (Soal 14.12)

$$H_{11}^{\text{core}} = \langle \chi_1 | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_1 \rangle = -\frac{1}{2}\zeta_1^2 + (\zeta_1 - 2)\zeta_1 = \frac{1}{2}\zeta_1^2 - 2\zeta_1 = -1.8488$$

$$H_{22}^{\text{core}} = \frac{1}{2}\zeta_2^2 - 2\zeta_2 = -1.5860$$

$$H_{12}^{\text{core}} = H_{21}^{\text{core}} = \langle \chi_1 | \hat{H}^{\text{core}} | \chi_2 \rangle = \frac{\zeta_1^{3/2} \zeta_2^{3/2} (4\zeta_1 \zeta_2 - 8\zeta_1 - 8\zeta_2)}{(\zeta_1 + \zeta_2)^3} = -1.8826$$

Banyak dari integral tolakan-elektron $(rs|tu)$ sama satu sama lain. Untuk fungsi basis

nyata, seseorang dapat menunjukkan bahwa (Soal 14.13)

$$(rs|tu) = (sr|tu) = (rs|ut) = (sr|ut) = (tu|rs) = (ut|rs) = (tu|sr) = (ut|sr) \quad (61)$$

Integral tolakan-elektron dievaluasi menggunakan ekspansi $1/r_{12}$ (9.124) dalam Soal 9.14. Seseorang menemukan [lihat Persamaan. (9.53) dan Soal 14.14]

$$\begin{aligned} (11|11) &= \frac{5}{8}\zeta_1 = 0.9062, & (22|22) &= \frac{5}{8}\zeta_2 = 1.8188 \\ (11|22) &= (22|11) = 1.1826 \\ (12|12) &= (21|12) = (12|21) = (21|21) = 0.9536 \\ (11|12) &= (11|21) = (12|11) = (21|11) = 0.9033 \\ (12|22) &= (22|12) = (21|22) = (22|21) = 1.2980 \end{aligned}$$

Untuk memulai perhitungan, kita memerlukan tebakan awal untuk koefisien ekspansi AO keadaan dasar c_{si} dalam (39) sehingga kita bisa mendapatkan estimasi awal dari elemen matriks kerapatan P_{tu} dalam (51). Kita melihat di Bagian 9.4 bahwa eksponen orbital optimum untuk AO helium yang terdiri dari satu STO 1s adalah $\frac{27}{16} = 1.6875$. Karena eksponen orbital ζ_1 jauh lebih dekat ke 1.6875 daripada ζ_2 , kita berharap bahwa koefisien χ_1 dalam $\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2$ akan jauh lebih besar daripada koefisien χ_2 . Mari kita ambil sebagai tebakan awal $c_{11}/c_{21} \approx 2$. Kondisi normalisasi $\int |\phi_1|^2 d\tau = 1$ memberikan untuk koefisien nyata (Soal 14.17)

$$c_{21} = (1 + k^2 + 2kS_{12})^{-1/2}, \quad \text{dimana } k \equiv c_{11}/c_{21} \quad (62)$$

Substitusi $k = 2$ dan $S_{12} = 0.8366$ memberikan $c_{21} \approx 0.3461$ dan $c_{11} \approx 2c_{21} = 0.6922$. Dengan $n = 2$ dan $b = 2$, Persamaan. (52) memberikan

$$P_{11} = 2c_{11}^*c_{11}, \quad P_{12} = 2c_{11}^*c_{21}, \quad P_{21} = P_{12}^*, \quad P_{22} = 2c_{21}^*c_{21} \quad (63)$$

Tebakan awal $c_{11} \approx 0.6922, c_{21} \approx 0.3461$ memberikan sebagai elemen matriks kerapatan awal

$$P_{11} \approx 0.9583, \quad P_{12} = P_{21} \approx 0.4791, \quad P_{22} \approx 0.2396$$

Elemen matriks Fock ditemukan dari (51) dengan $b = 2$. Menggunakan (60) dan $P_{12} = P_{21}$

untuk fungsi nyata, kita mendapatkan (Soal 14.16a)

$$F_{11} = H_{11}^{\text{core}} + \frac{1}{2}P_{11}(11|11) + P_{12}(11|12) + P_{22}[(11|22) - \frac{1}{2}(12|21)] \quad (64)$$

$$F_{12} = F_{21} = H_{12}^{\text{core}} + \frac{1}{2}P_{11}(12|11) + P_{12}[\frac{3}{2}(12|12) - \frac{1}{2}(11|22)] + \frac{1}{2}P_{22}(12|22) \quad (65)$$

$$F_{22} = H_{22}^{\text{core}} + P_{11}[(22|11) - \frac{1}{2}(21|12)] + P_{12}(22|12) + \frac{1}{2}P_{22}(22|22) \quad (66)$$

Substitusi nilai-nilai integral H_{rs}^{core} dan $(rs|tu)$ yang tercantum sebelumnya memberikan (Soal 14.16b)

$$F_{11} = -1.8488 + 0.4531P_{11} + 0.9033P_{12} + 0.7058P_{22} \quad (67)$$

$$F_{12} = F_{21} = -1.8826 + 0.4516P_{11} + 0.8391P_{12} + 0.6490P_{22} \quad (68)$$

$$F_{22} = -1.5860 + 0.7058P_{11} + 1.2980P_{12} + 0.9094P_{22} \quad (69)$$

Substitusi tebakan awal untuk P_{tu} ke (65) hingga (67) memberikan sebagai estimasi awal dari elemen matriks F_{rs} :

$$F_{11} \approx -0.813, \quad F_{12} = F_{21} \approx -0.892, \quad F_{22} \approx -0.070$$

Estimasi awal dari persamaan sekuler $\det(F_{rs} - S_{rs}\epsilon_i) = 0$ adalah $\begin{vmatrix} -0.813 - \epsilon_i & -0.892 - 0.8366\epsilon_i \\ -0.892 - 0.8366\epsilon_i & -0.070 - \epsilon_i \end{vmatrix} \approx 0$ Substitusi k yang lebih rendah ke dalam persamaan Roothaan (40) dengan $r = 2$ memberikan

$$\begin{aligned} c_{11}(F_{21} - \epsilon_1 S_{21}) + c_{21}(F_{22} - \epsilon_1 S_{22}) &\approx 0 \\ -0.1775c_{11} + 0.784c_{21} &\approx 0 \\ c_{11}/c_{21} &\approx 4.42 \end{aligned}$$

Substitusi $k = 4.42$ dan $S_{12} = 0.8366$ dalam kondisi normalisasi (61) memberikan

$$c_{21} \approx 0.189, \quad c_{11} = kc_{21} \approx 0.836$$

Substitusi koefisien yang ditingkatkan ini ke (62) memberikan sebagai elemen matriks kerapatan yang ditingkatkan

$$P_{11} \approx 1.398, \quad P_{12} = P_{21} \approx 0.316, \quad P_{22} \approx 0.071$$

Substitusi P_{tu} yang ditingkatkan ini ke (65) hingga (67) memberikan sebagai nilai F_{rs}

yang ditingkatkan

$$F_{11} \approx -0.880, \quad F_{12} = F_{21} \approx -0.940, \quad F_{22} \approx -0.124_6$$

Persamaan sekuler yang ditingkatkan adalah $\begin{vmatrix} -0.880 - \epsilon_i & -0.940 - 0.8366\epsilon_i \\ -0.940 - 0.8366\epsilon_i & -0.124_6 - \epsilon_i \end{vmatrix} \approx 0$ Nilai ϵ_1 yang ditingkatkan memberikan $c_{11}/c_{21} \approx 4.61$ dan

$$c_{11} \approx 0.842, \quad c_{21} \approx 0.183$$

Siklus perhitungan lain menghasilkan (Soal 14.18)

$$P_{11} = 1.418, \quad P_{12} = P_{21} = 0.308, \quad P_{22} = 0.067 \quad (70)$$

$$F_{11} = -0.881, \quad F_{12} = F_{21} = -0.940, \quad F_{22} = -0.124_5 \quad (71)$$

$$\epsilon_1 = -0.918, \quad \epsilon_2 = 2.809 \quad (72)$$

$$c_{11} = 0.842, \quad c_{21} = 0.183 \quad (73)$$

c terakhir ini sama dengan yang untuk siklus sebelumnya, sehingga perhitungan telah konvergen dan kita selesai. AO SCF keadaan dasar He untuk set basis ini adalah

$$\phi_1 = 0.842\chi_1 + 0.183\chi_2 \quad (74)$$

Energi SCF ditemukan dari (57) dengan $n = 2$ dan $b = 2$ sebagai

$$\begin{aligned} E_{HF} &= -0.918 + \frac{1}{2}[1.418(-1.8488) + 2(0.308)(-1.8826) + 0.067(-1.5860)] + 0 \\ &= -2.862 \text{ hartree} = -77.9 \text{ eV} \end{aligned}$$

Perhitungan yang lebih tepat dengan $\zeta_1 = 1.45363$ dan $\zeta_2 = 2.91093$ memberikan energi SCF -2.8616726 hartree, dibandingkan dengan energi Hartree-Fock terbatas -2.8616799 hartree yang ditemukan dengan lima fungsi basis.

3.2 Bentuk Matriks dari Persamaan Roothaan

Persamaan Roothaan paling efisien diselesaikan menggunakan metode matriks. Persamaan Roothaan (40) berbunyi

$$\sum_{s=1}^b F_{rs} c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs} c_{si} \epsilon_i, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (75)$$

Koefisien c_{si} menghubungkan MO ϕ_i dengan fungsi basis χ_s menurut $\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s$. Misalkan $\mathbf{C}$ adalah matriks persegi orde b yang elemennya adalah koefisien c_{si} . Misalkan $\mathbf{F}$

adalah matriks persegi orde b yang elemennya adalah $F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle$. Misalkan $\mathbf{S}$ adalah matriks persegi yang elemennya adalah $S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle$. Misalkan $\boldsymbol{\epsilon}$ adalah matriks persegi diagonal yang elemen diagonalnya adalah energi orbital $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_b$ sehingga elemen $\boldsymbol{\epsilon}$ adalah $\epsilon_{mi} = \delta_{mi} \epsilon_i$, di mana δ_{mi} adalah delta Kronecker.

Penggunaan aturan perkalian matriks (7.107) memberikan elemen (s, i) dari produk matriks $\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon}$ sebagai $(\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon})_{si} = \sum_m c_{sm} \epsilon_{mi} = \sum_m c_{sm} \delta_{mi} \epsilon_i = c_{si} \epsilon_i$. Oleh karena itu persamaan Roothaan berbunyi

$$\sum_{s=1}^b F_{rs} c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs} (\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon})_{si} \quad (76)$$

Dari aturan perkalian matriks, sisi kiri (74) adalah elemen (r, i) dari $\mathbf{FC}$, dan sisi kanan adalah elemen (r, i) dari $\mathbf{S}(\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon})$. Karena elemen umum $\mathbf{FC}$ sama dengan elemen umum $\mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon}$, matriks-matriks ini sama:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\epsilon} \quad (77)$$

Ini adalah bentuk matriks dari persamaan Roothaan.

Set fungsi basis χ_s yang digunakan untuk memperluas MO bukanlah set ortogonal. Namun, seseorang dapat menggunakan Schmidt atau beberapa prosedur lain untuk membentuk kombinasi linear ortogonal dari fungsi basis untuk memberikan set baru fungsi basis χ'_s yang merupakan set ortonormal: $\chi'_s = \sum_t a_{ts} \chi_t$ dan $S'_{rs} = \langle \chi'_r | \chi'_s \rangle = \delta_{rs}$. Dengan set basis ortonormal ini, matriks tumpang tindih adalah matriks unit, dan persamaan Roothaan (75) memiliki bentuk yang lebih sederhana

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \mathbf{C}'\boldsymbol{\epsilon} \quad (78)$$

di mana $F'_{rs} = \langle \chi'_r | \hat{F} | \chi'_s \rangle$ dan $\mathbf{C}'$ adalah matriks koefisien yang menghubungkan MO ϕ_i dengan fungsi basis ortonormal: $\phi_i = \sum_s c'_{si} \chi'_s$. Persamaan matriks (76) memiliki bentuk yang sama dengan Persamaan. (8.87), yaitu $\mathbf{HC} = \mathbf{C}\mathbf{W}$. Dengan demikian, energi orbital ϵ_i adalah nilai eigen dari matriks Fock $\mathbf{F}'$ dan setiap kolom $\mathbf{C}'$ adalah vektor eigen dari $\mathbf{F}'$. Perkalian (76) di sebelah kiri dengan $\mathbf{C}'^{-1} = \mathbf{C}'^\dagger$ memberikan

$$\mathbf{C}'^\dagger \mathbf{F}' \mathbf{C}' = \boldsymbol{\epsilon} \quad (79)$$

Prosedur berikut umum digunakan untuk melakukan perhitungan MO SCF pada geometri molekuler tertentu.

1. Pilih set basis χ_s .
2. Evaluasi integral H_{rs}^{core} , S_{rs} , dan $(rs|tu)$.
3. Gunakan integral tumpang tindih S_{rs} dan prosedur ortogonalisasi untuk menghi-

tung matriks koefisien $\mathbf{A}$ (a_{ts}) yang akan menghasilkan fungsi basis ortonormal $\chi'_s = \sum_t a_{ts} \chi_t$.

4. Buat tebakan awal untuk koefisien $\mathbf{C}$ (c_{si}) dalam MO $\phi_i = \sum_s c_{si} \chi_s$. Dari tebakan awal koefisien, hitung matriks kerapatan $\mathbf{P}$ dalam (52).
5. Gunakan (51) untuk menghitung estimasi elemen matriks Fock F_{rs} dari $\mathbf{P}$ dan integral $(rs|tu)$ dan H_{rs}^{core} .
6. Hitung matriks $\mathbf{F}'$ menggunakan $\mathbf{F}' = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{A}$.
7. Gunakan metode diagonalisasi matriks (Bagian 8.6) untuk menemukan matriks nilai eigen dan vektor eigen ϵ dan $\mathbf{C}'$ dari $\mathbf{F}'$.
8. Hitung matriks koefisien $\mathbf{C} = \mathbf{A} \mathbf{C}'$.
9. Hitung estimasi yang ditingkatkan dari matriks kerapatan dari $\mathbf{C}$ menggunakan $\mathbf{P}^* = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger$, yang merupakan bentuk matriks dari (52) (Soal 14.10c).
10. Bandingkan $\mathbf{P}$ yang ditingkatkan dengan estimasi $\mathbf{P}$ sebelumnya. Jika semua elemen matriks yang sesuai berbeda dalam jumlah yang dapat diabaikan satu sama lain, perhitungan telah konvergen dan seseorang menggunakan fungsi gelombang SCF yang konvergen untuk menghitung sifat molekuler. Jika perhitungan belum konvergen, kembali ke langkah (5) untuk menghitung matriks $\mathbf{F}$ yang ditingkatkan dari matriks $\mathbf{P}$ saat ini dan kemudian lakukan langkah-langkah berikutnya.

4 Teorema Virial

Kita sekarang menurunkan teorema virial. Misalkan $\hat{H}$ adalah Hamiltonian independen-waktu dari sebuah sistem dalam keadaan stasioner terikat ψ :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (80)$$

Misalkan $\hat{A}$ adalah operator linear, independen-waktu. Pertimbangkan integral

$$\int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi \, d\tau = \langle \psi | \hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \hat{A} \psi \rangle - E \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (81)$$

di mana (78) digunakan. Karena $\hat{H}$ adalah Hermitian, kita memiliki

$$\langle \psi | \hat{H} | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \hat{H} | \psi \rangle^* = E^* \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle^* = E \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = E \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \quad (82)$$

dan Persamaan. (79) menjadi

$$\int \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi \, d\tau = 0 \quad (83)$$

Persamaan (81) adalah teorema hipervirial.

Kita sekarang menurunkan teorema virial dari (81). Kita memilih $\hat{A}$ menjadi

$$\sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i = -i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (84)$$

di mana penjumlahan berjalan atas $3n$ koordinat Kartesius dari n partikel. (Dalam bab ini simbol q akan menunjukkan koordinat Kartesius.) Untuk mengevaluasi $[\hat{H}, \hat{A}]$, kita menggunakan (5.4), (5.5), (5.8), dan (5.9) untuk mendapatkan

$$[\hat{H}, \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i] = \sum_i [\hat{H}, \hat{q}_i \hat{p}_i] = \sum_i \hat{q}_i [\hat{H}, \hat{p}_i] + \sum_i [\hat{H}, \hat{q}_i] \hat{p}_i \quad (85)$$

$$= i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - i\hbar \sum_i \frac{1}{m_i} \hat{p}_i^2 = i\hbar \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - 2i\hbar \hat{T} \quad (86)$$

di mana $\hat{T}$ dan $\hat{V}$ adalah operator energi kinetik dan potensial untuk sistem. Substitusi (84) ke (81) memberikan

$$\langle \psi | \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} | \psi \rangle = 2 \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle \quad (87)$$

Menggunakan $\langle B \rangle$ untuk rata-rata mekanika kuantum B , kita menulis (85) sebagai

$$\langle \sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \rangle = 2 \langle T \rangle \quad (88)$$

Persamaan (86) adalah teorema virial mekanika kuantum. Perhatikan bahwa validitasnya terbatas pada keadaan stasioner terikat.

Untuk sistem tertentu teorema virial mengambil bentuk sederhana. Untuk membahas sistem ini, kita memperkenalkan gagasan fungsi homogen. Sebuah fungsi $f(x_1, x_2, \dots, x_j)$ dari beberapa variabel adalah homogen derajat n jika memenuhi

$$f(sx_1, sx_2, \dots, sx_j) = s^n f(x_1, x_2, \dots, x_j) \quad (89)$$

di mana s adalah parameter sembarang.

Teorema Euler tentang fungsi homogen menyatakan bahwa, jika $f(x_1, \dots, x_j)$ adalah ho-

mogen derajat n , maka

$$\sum_{k=1}^j x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = n f \quad (90)$$

Sekarang kita kembali ke teorema virial (86). Jika energi potensial V adalah fungsi homogen derajat n ketika diekspresikan dalam koordinat Kartesius, teorema Euler memberikan

$$\sum_i q_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = n V \quad (91)$$

dan teorema virial (86) menyederhanakan menjadi

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad (92)$$

untuk keadaan stasioner terikat. Karena (Soal 6.35)

$$\langle T \rangle + \langle V \rangle = E \quad (93)$$

kita dapat menulis (90) dalam dua bentuk lain:

$$\langle V \rangle = \frac{2E}{n+2} \quad (94)$$

$$\langle T \rangle = \frac{nE}{n+2} \quad (95)$$

CONTOH

Terapkan teorema virial ke (a) osilator harmonik satu dimensi; (b) atom hidrogen; (c) atom banyak elektron.

(a) Untuk osilator harmonik satu dimensi, $V = \frac{1}{2}kx^2$, yang homogen derajat $n = 2$. Persamaan (90) dan (92) memberikan

$$\langle T \rangle = \langle V \rangle = \frac{1}{2}E = \frac{1}{2}h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (96)$$

(b) Untuk atom H, $V = -1/(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ dalam koordinat Kartesius dan unit atom. V adalah fungsi homogen derajat -1. Oleh karena itu

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad (97)$$

Untuk setiap keadaan stasioner terikat atom hidrogen,

$$\langle V \rangle = 2E \quad \text{dan} \quad \langle T \rangle = -E \quad (98)$$

(c) Untuk atom banyak elektron dengan interaksi spin-orbit diabaikan,

$$V = -Z \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}} \quad (99)$$

Mengganti setiap dari $3n$ koordinat dengan s kali koordinat, kita menemukan bahwa V adalah homogen derajat -1. Oleh karena itu Persamaan. (95) dan (96) berlaku untuk setiap atom.

Sekarang pertimbangkan molekul. Dalam pendekatan Born-Oppenheimer, fungsi gelombang molekuler adalah [Persamaan. (13.12)]

$$\psi = \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \psi_N(q_\alpha) \quad (100)$$

di mana q_i dan q_α melambangkan koordinat elektronik dan inti, masing-masing. ψ_{el} ditemukan dengan menyelesaikan persamaan Schrödinger elektronik (13.7):

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(q_i; q_\alpha) = E_{el}(q_\alpha) \psi_{el}(q_i; q_\alpha) \quad (101)$$

di mana E_{el} adalah energi elektronik murni dan di mana (dalam unit atom)

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{el} \quad (102)$$

$$\hat{T}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (103)$$

$$\hat{V}_{el} = - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (104)$$

Misalkan sistem berada dalam keadaan stasioner elektronik ψ_{el} . Jika kita meletakkan subskrip el pada $\hat{H}$ dan ψ dalam (78) dan menganggap variabel ψ_{el} sebagai koordinat elektronik q_i (dengan koordinat inti q_α sebagai parameter), maka penurunan teorema virial (86) terlihat valid untuk operator energi kinetik dan potensial elektronik, dan kita memiliki

$$2 \langle \psi_{el} | \hat{T}_{el} | \psi_{el} \rangle = \langle \psi_{el} | \sum_i q_i \frac{\partial V_{el}}{\partial q_i} | \psi_{el} \rangle \quad (105)$$

Dilihat sebagai fungsi dari koordinat elektronik, V_{el} bukan fungsi homogen. Namun, kita dapat melihat V_{el} sebagai fungsi dari koordinat Kartesius elektronik dan inti. Dari sudut pandang ini V_{el} adalah fungsi homogen derajat -1. Oleh karena itu, mempertimbangkan V_{el} sebagai fungsi dari koordinat elektronik dan inti dan menerapkan teorema Euler (88), kita memiliki

$$\sum_i q_i \frac{\partial V_{el}}{\partial q_i} + \sum_\alpha q_\alpha \frac{\partial V_{el}}{\partial q_\alpha} = -V_{el} \quad (106)$$

Menggunakan persamaan ini dalam (103), kita mendapatkan

$$2\langle\psi_{el}|\hat{T}_{el}|\psi_{el}\rangle = -\langle\psi_{el}|\hat{V}_{el}|\psi_{el}\rangle - \langle\psi_{el}|\sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial V_{el}}{\partial q_{\alpha}}|\psi_{el}\rangle \quad (107)$$

yang berisi suku tambahan dibandingkan dengan teorema virial atom (95). Pertimbangan suku tambahan ini. Kita memiliki

$$\langle\psi_{el}|\sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial V_{el}}{\partial q_{\alpha}}|\psi_{el}\rangle = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \int \psi_{el}^* \frac{\partial V_{el}}{\partial q_{\alpha}} \psi_{el} d\tau_{el} \quad (108)$$

Di Bagian 14.7 kita akan menunjukkan bahwa [lihat kalimat dalam kurung setelah Persamaan. (126)]

$$\int \psi_{el}^* \frac{\partial V_{el}}{\partial q_{\alpha}} \psi_{el} d\tau_{el} = \frac{\partial E_{el}}{\partial q_{\alpha}} \quad (109)$$

[Persamaan (107) adalah contoh teorema Hellmann-Feynman.] Menggunakan dua persamaan terakhir ini dalam teorema virial elektronik molekuler (105), kita mendapatkan

$$2\langle\psi_{el}|\hat{T}_{el}|\psi_{el}\rangle = -\langle\psi_{el}|\hat{V}_{el}|\psi_{el}\rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial E_{el}}{\partial q_{\alpha}} \quad (110)$$

$$2\langle T_{el}\rangle = -\langle V_{el}\rangle - \sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial E_{el}}{\partial q_{\alpha}} \quad (111)$$

di mana q_{α} adalah koordinat Kartesius inti. Menggunakan

$$\langle T_{el}\rangle + \langle V_{el}\rangle = E_{el} \quad (112)$$

kita dapat menghilangkan $\langle T_{el}\rangle$ atau $\langle V_{el}\rangle$ dari (109), yang merupakan bentuk molekuler dari teorema virial.

Sekarang pertimbangkan molekul diatomik. Energi elektronik adalah fungsi dari R , jarak antar inti: $E_{el} = E_{el}(R)$. Penjumlahan dalam (109) adalah atas koordinat Kartesius inti $x_a, y_a, z_a, x_b, y_b, z_b$. Kita memiliki

$$\frac{\partial E_{el}}{\partial x_a} = \frac{dE_{el}}{dR} \frac{\partial R}{\partial x_a}, \quad \frac{\partial E_{el}}{\partial x_b} = \frac{dE_{el}}{dR} \frac{\partial R}{\partial x_b} \quad (113)$$

$$R = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2]^{1/2} \quad (114)$$

$$\frac{\partial R}{\partial x_a} = \frac{x_a - x_b}{R}, \quad \frac{\partial R}{\partial x_b} = \frac{x_b - x_a}{R} \quad (115)$$

Penjumlahan dalam (109) menjadi

$$\sum_{\alpha} q_{\alpha} \frac{\partial E_{el}}{\partial q_{\alpha}} = R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (116)$$

Teorema virial (109) untuk molekul diatomik menjadi

$$2\langle T_{el} \rangle = -\langle V_{el} \rangle - R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (117)$$

Menggunakan (110), kita memiliki dua bentuk alternatif

$$\langle T_{el} \rangle = -E_{el} - R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (118)$$

$$\langle V_{el} \rangle = 2E_{el} + R \frac{dE_{el}}{dR} \quad (119)$$

Dalam menurunkan teorema virial elektronik molekuler (109), kita menghilangkan tolakan antar inti

$$V_{NN} = \sum_{\beta} \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (120)$$

dari Hamiltonian elektronik (100) hingga (102). Misalkan

$$V = V_{el} + V_{NN} \quad (121)$$

di mana V_{el} diberikan oleh (102). Kita dapat menulis ulang persamaan Schrödinger elektronik $\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el}$ sebagai [Persamaan. (13.4)]

$$(\hat{T}_{el} + \hat{V})\psi_{el} = U(q_{\alpha})\psi_{el} \quad (122)$$

di mana

$$U(q_{\alpha}) = E_{el}(q_{\alpha}) + V_{NN} \quad (123)$$

$U(q_{\alpha})$ adalah fungsi energi potensial untuk gerakan inti. Teorema virial elektronik molekuler berlaku baik kita menyertakan tolakan antar inti maupun tidak. Sesuai dengan Persamaan. (115) hingga (117) untuk molekul diatomik, kita memiliki

$$2\langle T_{el} \rangle = -\langle V \rangle - R(dU/dR) \quad (124)$$

$$\langle T_{el} \rangle = -U - R(dU/dR) \quad (125)$$

$$\langle V \rangle = 2U + R(dU/dR) \quad (126)$$

Energi potensial $V = V_{el} + V_{NN}$ mengambil nol energi dengan semua partikel (elektron dan inti) pada pemisahan tak terbatas satu sama lain. Oleh karena itu, $U(R)$ dalam (122) hingga (124) tidak menuju nol pada $R = \infty$ tetapi menuju jumlah energi dari atom-atom yang terpisah, yang negatif.

5 Teorema Virial dan Ikatan Kimia

Kita sekarang menggunakan teorema virial untuk memeriksa perubahan energi kinetik dan potensial elektronik yang terjadi ketika ikatan kimia kovalen terbentuk dalam molekul diatomik. Untuk pembentukan ikatan yang stabil, kurva $U(R)$ harus memiliki minimum yang substansial. Pada minimum ini kita memiliki

$$\left. \frac{dU}{dR} \right|_{R_e} = 0 \quad (127)$$

dan Persamaan. (122) hingga (124) menjadi

$$2\langle T_{el} \rangle|_{R_e} = -\langle V \rangle|_{R_e} \quad (128)$$

$$\langle T_{el} \rangle|_{R_e} = -U(R_e) \quad (129)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} = 2U(R_e) \quad (130)$$

Persamaan ini menyerupai persamaan untuk atom [Persamaan. (95) dan (96)]. Pada $R = \infty$ kita memiliki atom-atom yang terpisah, dan teorema virial atom memberikan

$$2\langle T_{el} \rangle|_{\infty} = -\langle V \rangle|_{\infty} \quad (131)$$

$$\langle T_{el} \rangle|_{\infty} = -U(\infty), \quad \langle V \rangle|_{\infty} = 2U(\infty) \quad (132)$$

$U(\infty)$ adalah jumlah energi dari dua atom yang terpisah. Persamaan (127)-(130) memberikan

$$\langle T_{el} \rangle|_{R_e} - \langle T_{el} \rangle|_{\infty} = U(\infty) - U(R_e) \quad (133)$$

$$\langle V \rangle|_{R_e} - \langle V \rangle|_{\infty} = 2[U(R_e) - U(\infty)] \quad (134)$$

Untuk ikatan, kita memiliki $U(R_e) < U(\infty)$. Oleh karena itu, Persamaan. (131) dan (132) menunjukkan bahwa energi potensial molekuler rata-rata pada R_e lebih kecil dari jumlah energi potensial atom-atom yang terpisah, sedangkan energi kinetik molekuler rata-rata lebih besar pada R_e daripada pada ∞ . Penurunan energi potensial adalah dua kali peningkatan energi kinetik. Energi disosiasi ekuilibrium (13.9) adalah $D_e = \frac{1}{2}(\langle V \rangle|_{\infty} - \langle V \rangle|_{R_e})$.

Gambar 1: Variasi energi potensial dan kinetik rata-rata dari molekul diatomik. Unit energi diambil sebagai energi kinetik elektron dari atom-atom yang terpisah.

Gambar 2: Energi potensial di sepanjang sumbu antar inti untuk gerakan elektronik di H_2^+ pada pemisahan antar inti yang besar. Unit atom digunakan.

Gambar 3: Energi potensial di sepanjang sumbu antar inti untuk gerakan elektronik di H_2^+ pada jarak antar inti menengah.

6 Teorema Hellmann-Feynman

Pertimbangkan sistem dengan Hamiltonian independen-waktu $\hat{H}$ yang melibatkan parameter. Contoh yang jelas adalah Hamiltonian elektronik molekuler (13.5), yang bergantung secara parametrik pada koordinat inti.

Kita sekarang menyelidiki bagaimana E_n bervariasi dengan setiap parameter. Secara khusus, jika λ adalah salah satu parameter ini, kita meminta $\partial E_n / \partial \lambda$, di mana turunan parsial diambil dengan semua parameter lain dijaga konstan. Kita mulai dengan persamaan Schrödinger

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n \quad (135)$$

di mana ψ_n adalah fungsi eigen stasioner yang dinormalisasi. Karena normalisasi, kita memiliki

$$E_n = \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (136)$$

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \hat{H} \psi_n d\tau \quad (137)$$

Integral dalam (134) adalah integral tentu atas seluruh ruang, dan nilainya bergantung secara parametrik pada λ karena $\hat{H}$ dan ψ_n bergantung pada λ .

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial}{\partial \lambda} (\psi_n^* \hat{H} \psi_n) d\tau = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) d\tau \quad (138)$$

Kita memiliki

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) = \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{T} \psi_n) + \frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{V} \psi_n) \quad (139)$$

Dapat ditunjukkan bahwa

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n) = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right) \psi_n + \hat{H} \left(\frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \right) \quad (140)$$

Persamaan (136) menjadi

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \quad (141)$$

Untuk integral pertama dalam (139), kita memiliki

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \hat{H} \psi_n d\tau = E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (142)$$

Sifat Hermitian dari $\hat{H}$ dan (133) memberikan untuk integral terakhir dalam (139)

$$\int \psi_n^* \hat{H} \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = \int \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} (\hat{H} \psi_n)^* d\tau = E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \quad (143)$$

Oleh karena itu,

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + E_n \int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + E_n \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau \quad (144)$$

Fungsi gelombang dinormalisasi, jadi

$$\int \psi_n^* \psi_n d\tau = 1 \implies \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi_n^* \psi_n d\tau = 0 \quad (145)$$

$$\int \frac{\partial \psi_n^*}{\partial \lambda} \psi_n d\tau + \int \psi_n^* \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} d\tau = 0 \quad (146)$$

Menggunakan (144) dalam (142), kita memperoleh

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \int \psi_n^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \psi_n d\tau \quad (147)$$

Persamaan (145) adalah teorema Hellmann-Feynman (umum).

CONTOH

Terapkan teorema Hellmann-Feynman umum ke osilator harmonik satu dimensi dengan λ diambil sebagai konstanta gaya k . Untuk osilator harmonik, $\hat{H} = -(\hbar^2/2m)(d^2/dx^2) + \frac{1}{2}kx^2$ dan $\partial \hat{H}/\partial k = \frac{1}{2}x^2$. Tingkat energi adalah $E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\nu = (v + \frac{1}{2})\hbar(k/m)^{1/2}$. Kita memiliki

$$\partial E_v / \partial k = \frac{1}{2}(v + \frac{1}{2})\hbar k^{-1/2} m^{-1/2} = \frac{1}{2k}(v + \frac{1}{2})\hbar(k/m)^{1/2} = \frac{1}{2k}E_v \quad (148)$$

Substitusi dalam (145) memberikan

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_v^* \left(\frac{1}{2}x^2 \right) \psi_v dx = \frac{E_v}{2k} \implies \langle x^2 \rangle = \frac{E_v}{k} = (v + \frac{1}{2}) \frac{\hbar\nu}{k} \quad (149)$$

Kita telah menemukan $\langle x^2 \rangle$ untuk setiap keadaan stasioner osilator harmonik tanpa mengevaluasi integral apa pun.

7 Teorema Elektrostatis

Hellmann dan Feynman secara independen menerapkan Persamaan. (145) ke molekul, mengambil λ sebagai koordinat Kartesius inti. Kita sekarang mempertimbangkan hasil

mereka.

Seperti biasa, kita menggunakan pendekatan Born-Oppenheimer, menyelesaikan persamaan Schrödinger elektronik untuk konfigurasi inti tetap [Persamaan. (13.4) hingga (13.6)]:

$$(\hat{T}_{el} + \hat{V})\psi_{el} = (\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el} + \hat{V}_{NN})\psi_{el} = U\psi_{el} \quad (150)$$

Jika x_δ adalah koordinat x dari inti δ , teorema Hellmann-Feynman umum (145) memberikan

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = \int \psi_{el}^* \frac{\partial(\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el} + \hat{V}_{NN})}{\partial x_\delta} \psi_{el} d\tau_{el} = \int \psi_{el}^* \left(\frac{\partial V_{el}}{\partial x_\delta} + \frac{\partial V_{NN}}{\partial x_\delta} \right) \psi_{el} d\tau_{el} \quad (151)$$

karena $\hat{T}_{el}$ tidak bergantung pada koordinat Kartesius inti. [Jika kita telah menghilangkan V_{NN} dari V , kita akan memperoleh Persamaan. (107), yang digunakan dalam menurunkan teorema virial elektronik molekuler.] Dari (102) kita mendapatkan dalam unit atom

$$\frac{\partial V_{el}}{\partial x_\delta} = - \sum_i \frac{Z_\delta(x_i - x_\delta)}{r_{i\delta}^3} \quad (152)$$

di mana $r_{i\delta}$ adalah jarak dari elektron i ke inti δ . Untuk menemukan $\partial V_{NN}/\partial x_\delta$, kita hanya perlu mempertimbangkan suku tolakan antar inti yang melibatkan inti δ . Oleh karena itu

$$\frac{\partial V_{NN}}{\partial x_\delta} = \frac{\partial}{\partial x_\delta} \sum_{\alpha \neq \delta} \frac{Z_\alpha Z_\delta}{R_{\alpha\delta}} = \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{x_\delta - x_\alpha}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (153)$$

Karena $\partial V_{NN}/\partial x_\delta$ tidak melibatkan koordinat elektronik dan ψ_{el} dinormalisasi, (149) menjadi

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = -Z_\delta \int |\psi_{el}|^2 \sum_i \frac{x_i - x_\delta}{r_{i\delta}^3} d\tau_{el} + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{x_\delta - x_\alpha}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (154)$$

Pertimbangkan integral dalam (152). Menggunakan Persamaan. (10) dengan $B(\mathbf{r}_i) = (x_i - x_\delta)/r_{i\delta}^3$, kita mendapatkan

$$\frac{\partial U}{\partial x_\delta} = -Z_\delta \iiint \rho(x, y, z) \frac{x - x_\delta}{r_\delta^3} dx dy dz + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{x_\delta - x_\alpha}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (155)$$

Variabel r_δ adalah jarak antara inti δ dan titik (x, y, z) dalam ruang.

Apa signifikansi (153)? Dalam pendekatan Born-Oppenheimer, $U(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha, x_\beta, \dots)$ adalah fungsi energi potensial untuk gerakan inti. Kuantitas $-\partial U/\partial x_\delta$ dapat dilihat [lihat Persamaan. (5.31)] sebagai komponen x dari gaya efektif pada inti δ karena inti lain dan elektron.

Jika $\mathbf{F}_\delta$ adalah gaya efektif pada inti δ , maka

$$\mathbf{F}_\delta = -\mathbf{i} \frac{\partial U}{\partial x_\delta} - \mathbf{j} \frac{\partial U}{\partial y_\delta} - \mathbf{k} \frac{\partial U}{\partial z_\delta} \quad (156)$$

$$\mathbf{F}_\delta = -Z_\delta \iiint \rho(x, y, z) \frac{\mathbf{r}_\delta}{r_\delta^3} dx dy dz + \sum_{\alpha \neq \delta} Z_\alpha Z_\delta \frac{\mathbf{R}_{\alpha\delta}}{R_{\alpha\delta}^3} \quad (157)$$

di mana $\mathbf{r}_\delta$ adalah vektor dari titik (x, y, z) ke inti δ , dan $\mathbf{R}_{\alpha\delta}$ adalah vektor dari inti α ke inti δ .

Persamaan (155) memiliki interpretasi fisik sederhana. Mari kita bayangkan elektron dioleskan menjadi distribusi muatan yang kepadatannya dalam unit atom adalah $-\rho(x, y, z)$. Gaya pada inti δ yang diberikan oleh elemen infinitesimal muatan elektronik $-\rho dx dy dz$ adalah [Persamaan. (6.56)]

$$-Z_\delta \frac{\mathbf{r}_\delta}{r_\delta^3} \rho dx dy dz \quad (158)$$

dan integrasi (156) menunjukkan bahwa gaya total yang diberikan pada δ oleh olesan elektron hipotetis ini diberikan oleh suku pertama di sebelah kanan (155). Suku kedua di sebelah kanan (155) jelas merupakan gaya hukum Coulomb pada inti δ karena tolakan elektrostatik dari inti lainnya.

Jadi gaya efektif yang bekerja pada inti dalam molekul dapat dihitung dengan elektrostatik sederhana sebagai jumlah dari gaya Coulombik yang diberikan oleh inti lain dan oleh awan muatan elektron hipotetis yang kerapatan muatannya $-\rho(x, y, z)$ ditemukan dengan menyelesaikan persamaan Schrödinger elektronik. Ini adalah teorema elektrostatik Hellmann-Feynman.

Mari kita pertimbangkan implikasi teorema elektrostatik untuk ikatan kimia dalam molekul diatomik. Kita ambil sumbu antar inti sebagai sumbu z (Gambar 14.4).

Gambar 4: Sistem koordinat untuk molekul diatomik. Titik asal ada di O.

Dari (156) dan (133), komponen z dari gaya efektif pada inti a karena elemen muatan elektronik di daerah infinitesimal sekitar (x, y, z) adalah

$$-Z_a \rho [(z_a - z)/r_a^3] dx dy dz = Z_a \rho (\cos \theta_a / r_a^2) dx dy dz \quad (159)$$

Demikian pula, komponen z dari gaya pada inti b karena muatan ini adalah

$$-Z_b \rho (\cos \theta_b / r_b^2) dx dy dz \quad (160)$$

Muatan elektronik yang mengikat (binding) terletak di wilayah di mana

$$Z_a \rho(\cos \theta_a / r_a^2) dx dy dz > -Z_b \rho(\cos \theta_b / r_b^2) dx dy dz \quad (161)$$

Karena kerapatan probabilitas ρ nonnegatif, pembagian dengan ρ mempertahankan arah tanda ketidaksamaan, dan wilayah ruang yang mengikat adalah di mana

$$Z_a \frac{\cos \theta_a}{r_a^2} + Z_b \frac{\cos \theta_b}{r_b^2} > 0 \quad (162)$$

Wilayah ruang anti-ikat (antibinding) ditandai oleh nilai negatif untuk sisi kiri (160).

Gambar 5: Penampang wilayah pengikat dan anti-ikat dalam molekul diatomik homonuklir. Untuk mendapatkan wilayah tiga dimensi, putar gambar mengelilingi sumbu antar inti.

Gambar 6: Wilayah pengikat dan anti-ikat untuk molekul diatomik heteronuklir dengan $Z_b > Z_a$.

Seperti yang diharapkan, wilayah pengikat untuk molekul diatomik homonuklir terletak di antara inti. Muatan di wilayah ini cenderung menarik inti bersama-sama. Ikatan mengarah pada transfer kerapatan probabilitas muatan ke wilayah di antara inti karena tumpang tindih antara AO ikatan. Muatan elektronik yang berada "di belakang" inti (di sebelah kiri inti a atau di sebelah kanan inti b pada Gambar 14.5) memberikan tarikan yang lebih besar pada inti yang lebih dekat dengannya daripada pada inti lain dan dengan demikian cenderung menarik inti terpisah.

8 Ringkasan

Kerapatan probabilitas elektron ρ dari molekul n -elektron ditemukan dengan penjumlahan $|\psi|^2$ atas spin, integrasi atas koordinat spasial $n - 1$ elektron, dan perkalian dengan n [Persamaan. (5)]. Momen dipol molekul diberikan oleh (24).

Bentuk terbaik yang mungkin untuk MO ϕ_i dari sebuah molekul adalah solusi dari persamaan Hartree-Fock $\hat{F}\phi_i = \epsilon_i\phi_i$, di mana $\hat{F}$ adalah operator Fock [Persamaan. (31) hingga (34)] dan ϵ_i adalah energi orbital. Untuk menyelesaikan persamaan Hartree-Fock, kita memperluas ϕ_i menggunakan satu set fungsi basis: $\phi_i = \sum_s c_{si}\chi_s$; ini mengarah ke persamaan Roothaan (40) untuk koefisien c_{si} dan energi orbital ϵ_i . Karena operator Fock $\mathbf{F}$ dan elemen matriksnya F_{rs} [Persamaan. (51)] bergantung pada MO yang ditempati, yang tidak diketahui, persamaan Roothaan diselesaikan dengan proses iteratif yang dimulai dengan tebakan awal untuk MO yang ditempati.

Untuk keadaan stasioner terikat, teorema virial mekanika kuantum menyatakan bahwa $2\langle T \rangle = \sum_i \langle q_i (\partial V / \partial q_i) \rangle$, di mana penjumlahan adalah atas koordinat Kartesius dari semua partikel. Jika V adalah fungsi homogen derajat n , maka $2\langle T \rangle = n\langle V \rangle$. Untuk molekul diatomik, teorema virial menjadi $\langle T_{el} \rangle = -U - R(dU/dR)$ dan $\langle V \rangle = 2U + R(dU/dR)$, di mana $U(R)$ adalah fungsi energi potensial untuk gerakan inti. Teorema virial menunjukkan bahwa pada R_e , $\langle V \rangle$ dari molekul diatomik lebih kecil dari total $\langle V \rangle$ dari atom-atom yang terpisah, dan $\langle T_{el} \rangle$ lebih besar dari total $\langle T_{el} \rangle$ dari atom-atom yang terpisah.

Untuk keadaan stasioner terikat, teorema Hellmann-Feynman umum adalah $\partial E_n / \partial \lambda = \int \psi_n^* (\partial \hat{H} / \partial \lambda) \psi_n d\tau$, di mana λ adalah parameter dalam Hamiltonian. Mengambil λ sebagai koordinat inti, kita diarahkan ke teorema elektrostatik Hellmann-Feynman, yang menyatakan bahwa gaya pada inti dalam molekul adalah jumlah dari gaya elektrostatik yang diberikan oleh inti lain dan kerapatan muatan elektron.

9 Soal-Soal

- 14.1 Turunkan (7) untuk ρ_{VB} dan ρ_{MO} .
- 14.2 Tunjukkan bahwa ρ_{MO} dari (7) lebih besar dari ρ_{VB} dari (7) di titik tengah garis yang menghubungkan inti.
- 14.3 Tunjukkan bahwa momen dipol (11) dari sistem muatan tidak bergantung pada pilihan titik asal koordinat, asalkan sistem tidak memiliki muatan bersih.
- 14.4 (a) Jelaskan mengapa momen dipol permanen dari atom banyak elektron dalam keadaan stasioner selalu nol. (b) Jelaskan mengapa momen dipol listrik permanen H bisa tidak nol untuk keadaan tereksitasi tertentu.
- 14.5 Untuk NaCl, $R_e = 2.36 \text{ \AA}$. Energi ionisasi Na adalah 5.14 eV, dan afinitas elektron Cl adalah 3.61 eV. Gunakan model sederhana NaCl sebagai pasangan ion bola yang bersentuhan untuk memperkirakan D_e dan momen dipol NaCl. Bandingkan dengan nilai eksperimental $D_e = 4.25 \text{ eV}$ dan $\mu = 9.0 \text{ D}$.
- 14.6 Buktikan bahwa operator Hartree-Fock satu-elektron (31) adalah Hermitian.
- 14.7 Jelaskan asal usul suku tambahan dalam operator Hartree-Fock molekuler (31) dibandingkan dengan operator Hartree atom (11.9) dan (11.7).
- 14.8 Verifikasi bahwa integral Coulomb dan tukar J_{ij} dan K_{ij} dapat ditulis dalam terminologi operator Coulomb dan tukar dari Bagian 14.3 sebagai $J_{ij} = \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle$ dan $K_{ij} = \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle$.
- 14.9 Verifikasi Persamaan. (48) untuk integral $\hat{K}_j$ atas fungsi basis.
- 14.10 (a) Gunakan definisi (52) dari P_{tu} untuk menunjukkan bahwa $P_{rs} = P_{sr}^*$, yang berarti bahwa matriks kerapatan $\mathbf{P}$ adalah matriks Hermitian. (b) Tunjukkan bahwa Persamaan. (58) dapat ditulis sebagai $E_{HF} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\mathbf{P}^* \mathbf{F} + \mathbf{P}^* \mathbf{H}^{\text{core}}) + V_{NN} \dots$ (c) Verifikasi bahwa (52) dapat ditulis sebagai $\mathbf{P}^* = 2\mathbf{C}\mathbf{C}^\dagger$, di mana $\mathbf{C}$ adalah matriks koefisien c_{uj} .
- 14.11 Dari (5), tunjukkan bahwa $\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho \, dx \, dy \, dz = n$. (b) Gunakan hasil (a) dan Persamaan. (53) untuk menunjukkan bahwa $n = \sum_r \sum_s P_{sr} S_{rs}$.
- 14.12 Verifikasi persamaan untuk H_{11}^{core} dan H_{22}^{core} dalam contoh Bagian 14.3.
- 14.13 Verifikasi kesetaraan (60) untuk integral tolakan-elektron.
- 14.14 Gunakan Persamaan. (9.124) dari Soal 9.14 untuk memverifikasi ekspresi untuk integral (11|22) dan (22|22) dalam contoh Bagian 14.3.
- 14.15 Untuk perhitungan SCF atom He di Bagian 14.3, temukan estimasi awal c_{11}/c_{21}

yang diberikan oleh aproksimasi $F_{rs} \approx H_{rs}^{\text{core}}$.

- 14.16 (a) Verifikasi persamaan untuk F_{11} , F_{12} , dan F_{22} yang segera mendahului Persamaan. (65). (b) Verifikasi Persamaan. (65) hingga (67) untuk F_{11} , F_{12} , dan F_{22} .
- 14.17 Turunkan (61) dari kondisi normalisasi untuk ϕ_1 .
- 14.18 Verifikasi hasil numerik untuk P_{11} , P_{12} , P_{22} , F_{11} , F_{12} , F_{21} , ϵ_1 , ϵ_2 , c_{11} , dan c_{21} yang diperoleh pada siklus perhitungan terakhir dalam contoh Bagian 14.3.
- 14.19 Ulangi perhitungan He SCF dari Bagian 14.3 menggunakan fungsi basis yang sama tetapi mulai dengan tebakan awal $c_{11} = c_{21}$ dan c_{21} ditentukan oleh kondisi normalisasi (61).
- 14.20 (a) Tulis program komputer yang akan melakukan perhitungan SCF atom-helium dari Bagian 14.3...
- 14.21 Hitung ρ untuk fungsi gelombang He SCF dari contoh Bagian 14.3 pada $r = 0$ dan pada $r = 1$ bohr.
- 14.22 Diberikan bahwa $\phi_i = \sum_s c'_{si} \chi'_s$ di mana fungsi χ'_s adalah ortonormal, tunjukkan bahwa orbital ϕ_i membentuk set ortonormal jika matriks koefisien $\mathbf{C}'$ (c'_{si}) adalah unitari.
- 14.23 Manakah dari fungsi berikut yang homogen? Berikan derajat homogenitasnya. (a) $x + 3yz$; (b) 179; (c) x^2/yz^3 ; (d) $(ax^3 + bxy^2)^{1/2}$.
- 14.24 Misalkan 1 dan 2 adalah dua keadaan stasioner terikat dari sebuah atom, dengan $E_2 > E_1$. Untuk keadaan mana energi kinetik elektron rata-rata lebih besar?
- 14.25 Tunjukkan bahwa teorema hipervirial mengikuti dari Persamaan. (7.113).
- 14.26 (a) Hitung $\langle T \rangle$ dan $\langle V \rangle$ untuk fungsi coba atom helium (9.56)... (b) Verifikasi bahwa teorema virial dipenuhi untuk $\zeta = Z - 5/16$ tetapi tidak untuk $\zeta = Z$.
- 14.27 Osilator harmonik satu dimensi dalam keadaan stasioner memiliki $\langle T \rangle = 5.0 \times 10^{-19}$ J. Temukan E dan $\langle V \rangle$ untuk keadaan ini.
- 14.28 Keadaan stasioner tereksitasi tertentu dari He memiliki energi -59.10 eV. Temukan $\langle T \rangle$ untuk keadaan ini.
- 14.29 Sebuah partikel tunduk pada energi potensial $V = ax^4 + by^4 + cz^4$. Jika energi keadaan dasarnya adalah 10 eV, hitung $\langle T \rangle$ dan $\langle V \rangle$ untuk keadaan dasar.
- 14.30 Tingkat nol energi potensial adalah arbitrer... Jika kita menambahkan C ke V , nyatakan apa yang terjadi pada masing-masing berikut untuk keadaan stasioner: $\langle V \rangle$, $\langle T \rangle$, E . Apakah hasil ini bertentangan dengan teorema virial?

- 14.31 Buktikan bahwa untuk keadaan stasioner terikat: (a) $\langle p_x \rangle = 0$; (b) $\langle \partial V / \partial x \rangle = 0$.
- 14.32 Kurva $U(R)$ untuk keadaan elektronik repulsif molekul diatomik... Sketsa U , $\langle T_{el} \rangle$, dan $\langle V \rangle$ sebagai fungsi R untuk fungsi ini.
- 14.33 Buktikan bahwa $\partial \langle V \rangle / \partial R$ harus nonnegatif pada $R = R_e$...
- 14.34 Misalkan ψ adalah fungsi gelombang lengkap untuk molekul, dengan pendekatan Born-Oppenheimer $\psi = \psi_{el} \psi_N$ tidak harus berlaku. Apakah benar bahwa $2\langle \psi | \hat{T}_{el} + \hat{T}_N | \psi \rangle = -\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$?
- 14.35 Diberikan bahwa $D_e = 4.75$ eV dan $R_e = 0.741$ Å untuk keadaan elektronik dasar H_2 , temukan $U(R_e)$, $\langle V \rangle|_{R_e}$, $\langle V_{el} \rangle|_{R_e}$, dan $\langle T_{el} \rangle|_{R_e}$ untuk keadaan ini.
- 14.36 Fungsi energi potensial Fues untuk vibrasi inti molekul diatomik adalah $U(R) = U(\infty) + D_e(-2R_e/R + R_e^2/R^2)$. Temukan ekspresi untuk $\langle T_{el} \rangle$ dan $\langle V \rangle$...
- 14.37 (a) Terapkan teorema Hellmann-Feynman umum dengan Z sebagai parameter untuk menemukan $\langle 1/r \rangle$ untuk keadaan terikat atom-hidrogenik ψ_{nlm} . (b) ...verifikasi ini.
- 14.38 Gunakan teorema Hellmann-Feynman umum untuk menemukan $\langle p_x^2 \rangle$ untuk keadaan stasioner osilator harmonik satu dimensi.
- 14.39 Diferensiasikan (9.7) dan (9.14) terhadap λ , substitusikan hasilnya ke dalam teorema Hellmann-Feynman umum, dan biarkan $\lambda = 0$ untuk menurunkan persamaan teori perturbasi $E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$.
- 14.40 Gunakan $F_{z,a} = -\partial U / \partial z_a$ dan (111) untuk menunjukkan bahwa pada Gambar 14.4, $F_{z,a} = -(\partial U / \partial R)[(z_a - z_b)/R]$. Verifikasi bahwa $F_{z,a} = -F_{z,b}$.
- 14.41 Nilai R_e untuk keadaan elektronik dasar HF, HCl, HBr, dan HI adalah 0.92, 1.27, 1.41, dan 1.61 Å... Hitung jarak antara dua titik potong ini untuk setiap hidrogen halida.

Daftar Pustaka

Pustaka

- [1] Levine, I. N. (2009). *Quantum Chemistry* (6th ed.). Pearson.
- [2] Szabo, A., Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications.
- [3] Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry* (3rd ed.). Wiley.
- [4] Atkins, P. W., Friedman, R. S. (2011). *Molecular Quantum Mechanics* (5th ed.). Oxford University Press.
- [5] Parr, R. G., Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [6] Lowe, J. P., Peterson, K. A. (2006). *Quantum Chemistry* (3rd ed.). Academic Press.
- [7] Kauzmann, W. (1957). *Quantum Chemistry: An Introduction*. Academic Press.
- [8] Slater, J. C. (1963). *Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. 1: Electronic Structure of Molecules*. McGraw-Hill.
- [9] Schaefer, H. F. (Ed.). (1977). *Methods of Electronic Structure Theory*. Plenum Press.
- [10] Coppens, P., Hall, M. B. (Eds.). (1982). *Electron Distributions and the Chemical Bond*. Plenum Press.
- [11] Gatti, C., Macchi, P. (Eds.). (2012). *Modern Charge-Density Analysis*. Springer.
- [12] Deb, B. M. (Ed.). (1981). *The Force Concept in Chemistry*. Van Nostrand Reinhold.