Struktur dan Ikatan Kimia

Muhamad A. Martoprawiro

Daftar Isi

Bab 1

Pendahuluan

Bab 2

Teori Kuantum: Fenomena dan Prinsip

Di awal bab ini akan dibahas perkembangan teori kuantum berdasarkan percobaan yang dilakukan sekitar awal abad ke-20. Fenomena kuantum yang akan dibahas mencakup: kuantisasi, sifat partikel dari gelombang, sifat gelombang dari partikel dan prinsip ketakpastian. Dari berbagai fenomena tersebut, beberapa orang berusaha meletakkan dasar-dasar yang kuat untuk menjelaskan seluruh fenomena, antara lain Schrödinger dan Heisenberg. Perumusan oleh Schrödinger akhirnya dikenal sebagai mekanika gelombang (*wave mechanics*), sedangkan hasil perumusan Heisenberg dikenal sebagai mekanika matriks (*matrix mechanics*).

2.1 Kuantisasi Energi dan Gelombang

2.1.1 Teori Planck untuk Radiasi Benda Hitam

Radiasi Benda Hitam

Setiap benda selalu memancarkan gelombang elektromagnetik akibat getaran inti-inti atom penyusunnya. Pada suhu kamar, gelombang elektromagnetik yang dipancarkan benda tak terlihat, karena intensitasnya rendah dan mayoritasnya berada di daerah infra-merah. Jika suhu dinaikkan, panjang gelombang yang paling banyak dipancarkan akan bergeser ke arah panjang gelombang yang lebih kecil, mengikuti rumus untuk pergeseran Wien:

$$\lambda_m T = \lambda'_m T' \tag{2.1}$$

Rayleigh dan Jeans mencoba menurunkan persamaan untuk kurva intensitas terhadap panjang gelombang, dengan teori yang telah dikenal. Benda hitam dimodelkan dengan lubang kecil di dinding ruang kosong yang gelap gulita. Rumus yang dihasilkan hanya benar untuk daerah panjang gelombang yang besar.

Teori Planck

Planck melakukan penurunan yang sama dengan yang dilakukan oleh Rayleigh dan Jeans, tetapi dengan asumsi bahwa gelombang elektromagnetik terkuantisasi, yang berarti bahwa gelombang tersebut terdiri atas paket-paket energi terkecil dengan energi tertentu. Paket energi terkecil tersebut akhirnya disebut sebagai foton, dengan energi yang bergantung pada frekuensi gelombang, yaitu

$$E = h\nu \tag{2.2}$$

Dengan asumsi ini, dan dengan mengatur nilai h, ternyata diperoleh hasil penurunan Planck yang tepat sama dengan kurva hasil percobaan. Nilai tetapan Planck, $h = 6{,}6 \times 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$.

2.1.2 Spektrum Atom Hidrogen

Percobaan Balmer

Balmer melewatkan sinar putih pada gas atom-atom hidrogen, dan setelah itu sinar tersebut dilewatkan pada prisma untuk selanjutnya ditangkap oleh layar. Diagram percobaan Balmer dapat dilihat pada gambar berikut.

...

Pada layar diperoleh spektrum serapan seperti terlihat pada bagian bawah gambar 2.1. Panjang gelombang yang diserap pada spektrum tersebut

Gambar 2.1: Spektrum pancar dan spektrum serap atom hidrogen pada daerah cahaya tampak

ternyata mengikuti rumus:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5, \ldots \tag{2.3}$$

Persamaan Rydberg

Setelah Balmer, beberapa orang melakukan percobaan serupa, tetapi dengan mengamati daerah gelombang elektromagnetik di luar cahaya tampak. Misalnya, Lymann mengamati spektrum atom hidrogen di daerah ultraungu, dan mendapatkan garis-garis gelap juga di daerah tersebut. Panjang gelombang garis-garis tersebut mengikuti hubungan:

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(1 - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2, 3, 4, 5, \ldots \tag{2.4}$$

Selanjutnya berturut-turut Paschen, Bracket, Pfund, Humphrey melakukan di daerah gelombang elektromagnetik yang lain, yang juga menghasilkan spektrum garis. Akhirnya, berbagai spektrum garis tersebut dinyatakan sebagai deret Balmer, deret Lymann, dan seterusnya. Rydberg merangkumkan rumus yang dapat digunakan untuk berbagai spektrum tersebut, yaitu

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_1 = 1, 2, 3, \ldots, n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2 \ldots \tag{2.5}$$

dimana $n_1 = 1$ untuk deret Lymann, $n_1 = 2$ untuk deret Balmer, dan seterusnya.

Teori Bohr

Untuk menjelaskan fenomena spektrum atom hidrogen, Niels Bohr mengusulkan suatu teori tentang atom. Butir-butir teorinya dapat dibaca di berbagai buku, tetapi salah satu butir teorinya yang terpenting, yang akhirnya sering disebut sebagai postulat Bohr, adalah

> momentum sudut elektron selalu merupakan kelipatan bulat dari tetapan tertentu

$$m_e v r = n\frac{h}{2\pi} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{2.6}$$

Kita dapat menggunakan postulat tersebut, bersama dengan hukum mekanika klasik, untuk menurunkan rumusan jari-jari lintasan elektron atom hidrogen. Menurut mekanika klasik, setiap benda yang bergerak melingkar selalu mengalami gaya sentripetal ke pusat lintasannya, sebesar

$$F = \frac{m_e v^2}{r} \tag{2.7}$$

yang diperankan oleh gaya Coulomb atau gaya elektrostatik, yaitu

$$F_c = \frac{1}{4\pi\varepsilon_\circ}\frac{q_1 q_2}{r^2} \tag{2.8}$$

sehingga diperoleh

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_\circ}\frac{e^2}{r^2} \tag{2.9}$$

Dari persamaan (2.6) dan (2.9) dapat diturunkan rumusan untuk jari-jari lintasan elektron atom hidrogen, yaitu

$$PR \tag{2.10}$$

Selanjutnya, teori Bohr dapat pula digunakan untuk menghitung energi elektron. Energi elektron dapat dituliskan sebagai

$$E_e = T_e + V_e \tag{2.11}$$

dengan T_e adalah energi kinetik elektron dan V_e adalah energi potensial Coulomb elektron atom hidrogen. Jadi,

$$E_e = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_\circ}\frac{e^2}{r} \tag{2.12}$$

Dengan memasukkan persamaan (2.9) ke dalam persamaan terakhir, kita peroleh

$$E_e = \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_\circ}\frac{e^2}{r} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_\circ}\frac{e^2}{r} \tag{2.13}$$

$$= -\frac{1}{8\pi\varepsilon_\circ}\frac{e^2}{r} \tag{2.14}$$

Masukkan jari-jari r ke dalam persamaan terakhir untuk mendapatkan ungkapan bagi energi elektron atom hidrogen, yaitu

$$PR2 \tag{2.15}$$

Penjelasan Bohr terhadap Spektrum Atom H

Menurut teori Bohr di atas, spektrum atom hidrogen diperoleh akibat elektron pada atom tersebut menyerap foton gelombang yang melewati untuk berpindah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Misalnya, untuk memindahkan elektron dari tingkat energi ke-2 ke tingkat energi ke-3, dibutuhkan foton dengan energi yang tepat sama dengan selisih kedua tingkat energi tersebut.

$$\begin{aligned}
\text{Energi foton} &= \text{selisih tingkat energi ke-3 dan ke-2} \\
h\nu &= E_3 - E_2 \\
h\frac{c}{\lambda} &= \left(-blabla\frac{1}{9}\right) - \left(-blabla\frac{1}{4}\right) \\
&= blabla\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) \\
\frac{1}{\lambda} &= \frac{blabla}{hc}\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right) \qquad (2.16)
\end{aligned}$$

Secara umum, jika elektron berpindah dari tingkat energi ke-n_1 ke tingkat energi ke-n_2,

$$h\frac{c}{\lambda} = E_{n_2} - E_{n_1} \qquad (2.17)$$

$$\frac{1}{\lambda} = blab\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (2.18)$$

2.2 Sifat Partikel dari Gelombang

2.2.1 Efek Fotolistrik

Percobaan Fotolistirk

Teori Einstein tentang Efek Fotolistrik

2.2.2 Efek Compton

2.3 Sifat Gelombang dari Partikel

2.3.1 Hipotesis deBroglie

Pada bab sebelumnya, telah dibahas sifat partikel dari gelombang elektromagnetik. de Broglie berpikir, jika gelombang bisa memiliki sifat partikel, mengapa tidak sebaliknya? Ia membuat hipotesis bahwa partikel dapat memiliki sifat gelombang, dengan panjang gelombang, λ:

$$\lambda_{deBroglie} = \frac{h}{mv}$$

Rumus ini diperoleh dengan membalikkan rumus momentum foton pada efek Compton.

2.3.2 Percobaan Davisson dan Germer

Davisson dan Germer melakukan percobaan seperti yang dilakukan pada percobaan Young (interferensi dua celah) atau difraksi kisi. Cahaya atau sinar-X diganti dengan berkas elektron.

Ternyata, jika kita menggunakan panjang gelombang elektron, $\lambda = h/mv$, akan dihasilkan "garis-garis terang" (yaitu tempat-tempat dimana layar banyak dijatuhi elektron) yang jaraknya memenuhi:

$$d\frac{\Delta x}{l} = \lambda$$

2.4 Prinsip Ketakpastian

2.4.1 Prinsip Ketakpastian Heisenberg

Kita tidak dapat mengukur posisi dan momentum secara akurat pada saat yang bersamaan. Jika akurasi pengukuran posisi ditingkatkan, maka pengukuran momentum akan memiliki kesalahan yang makin besar, dan sebaliknya.

$$\Delta x \times \Delta p_x \geq h$$

2.5 Penafsiran Born tentang Fungsi Gelombang

Prinsip paling mendasar dari mekanika kuantum adalah bahwa fungsi gelombang untuk suatu sistem mengandung semua informasi dinamik tentang sistem tersebut. Fungsi gelombang itu sendiri tidak mempunyai makna fisik secara langsung kalau dikaitkan dengan berbagai besaran dinamik yang kita kenal dalam fisika klasik. Yang dapat dimaknai secara fisik adalah kuadrat dari fungsi gelombang, yang pertama kali diungkapkan oleh Max Born.

Menurut Born, kuadrat dari fungsi gelombang dapat disebut sebagai rapat kebolehjadian. Untuk memahami hal ini, kita buat analogi dengan konsep rapat massa. Rapat massa (ρ) suatu benda adalah massa benda tersebut per satuan volume. Rapat massa dapat pula memiliki makna yang berbeda, misalnya untuk benda 2-dimensi. Untuk kasus ini, rapat massa adalah massa benda itu per satuan luas. Untuk benda satu dimensi, rapat massa adalah massa per satuan panjang. Berdasarkan definisi ini, maka massa benda dapat dihitung berdasarkan salah satu dari hubungan berikut:

$$m = \rho V \quad \text{atau} \quad m = \rho A \quad \text{atau} \quad m = \rho \ell \tag{2.19}$$

bergantung pada apakah benda tersebut merupakan benda 3-dimensi atau 2-dimensi atau 1-dimensi.

Selanjutnya, kita bayangkan suatu benda yang terbuat dari bahan yang rapat massanya berbeda-beda di setiap titik dalam bahan tersebut. Bagaimana cara menghitung massa benda jika kita mengetahui rapat massa di setiap titik dalam benda tersebut? Massa benda dapat ditentukan dengan

$$m = \int \rho dV \tag{2.20}$$

Rapat kebolehjadian mempunyai makna yang serupa dengan rapat massa, yaitu kebolehjadian per satuan volume (jika partikel bergerak dalam ruang 3-dimensi). Untuk partikel yang bergerak di permukaan, seperti gas yang teradsorpsi di permukaan, maka rapat kebolehjadian mempunyai makna kebolehjadian per satuan luas. Jika rapat kebolehjadian kita lambangkan dengan ρ, dan rapat kebolehjadian ini bernilai tetap dan menggambarkan distribusi kebolehjadian ditemukannya suatu partikel dalam kotak bervolume V, maka kebolehjadian untuk menemukan partikel (P) adalah

$$P = \rho V \tag{2.21}$$

Jika rapat kebolehjadian tidak bernilai sama di setiap titik dalam ruang, maka kebolehjadian untuk menemukan partikel dalam ruang tertentu adalah

$$P = \int \rho dV \tag{2.22}$$

> Jika fungsi gelombang suatu partikel memiliki nilai ψ di suatu titik x, maka kebolehjadian untuk menemukan partikel tersebut antara x dan $x + dx$ berbanding lurus dengan $|\psi|^2 \, dx$.

Bab **3**

Teori Kuantum: Berbagai Teknik dan Terapannya

Pada bab ini, kita akan menerapkan prinsip-prinsip kuantum yang dibahas dalam bab sebelumnya pada kasus sederhana. Salah satu kasus yang sering digunakan untuk memberi ilustrasi penerapan prinsip-prinsip kuantum adalah partikel dalam kotak.

3.1 Partikel dalam Kotak Satu-Dimensi

Bayangkan partikel amat kecil seperti elektron ditempatkan dalam kotak satu dimensi, seperti kelereng dimasukkan dalam suling dengan semua lubangnya dan kedua ujungnya ditutup. Partikel kecil tersebut bergerak bebas tanpa hambatan dan menumbuk ujung kotak secara lenting sempurna, sehingga partikel itu senantiasa dalam keadaan bergerak. Ukuran kotak sangat kecil (tak teramati oleh mata telanjang) tapi sangat besar bagi partikel tersebut. Energi total partikel merupakan jumlah energi kinetik (T) dan energi potensial (V) partikel, tetapi kita asumsikan partikel bebas dari medan gaya apa pun, sehingga $V = 0$. Dengan demikian, energi total partikel, yang kita sebut sebagai "Hamiltonian klasik", adalah

$$\begin{aligned} H &= T + V \\ &= \frac{1}{2} m v_x^2 + 0 = \frac{p_x^2}{2m} \end{aligned} \tag{3.1}$$

Menurut salah satu postulat kuantum, berbagai besaran dinamik memiliki operator yang bersesuaian untuk besaran tersebut. Menurut teori kuantum, berbagai besaran yang dikenal dalam mekanika klasik harus diganti oleh operator. Dengan menggunakan berbagai operator tersebut, kita ubah Hamiltonian klasik menjadi Hamiltonian kuantum, yaitu

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \end{aligned} \tag{3.2}$$

Menurut Schrödinger, perilaku partikel dapat diturunkan dengan menyelesaikan persamaan Schrödinger, yaitu

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{3.3}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \tag{3.4}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \tag{3.5}$$

Selanjutnya, kita misalkan

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{3.6}$$

sehingga

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi \tag{3.7}$$

Fungsi ψ yang memenuhi persamaan terakhir antara lain Ae^{ikx}, Ae^{-ikx}, $A\sin kx$, $A\cos kx$. Misalkan kita gunakan fungsi $\psi(x) = A\sin kx$ atau $\psi(x) = A\cos kx$ sebagai penyelesaian dari persamaan Schrödinger di atas.

Selanjutnya, salah satu syarat fungsi gelombang adalah bahwa fungsi gelombang tersebut harus bersifat kontinu. Untuk menerapkan persyaratan ini, kita andaikan kotak satu dimensi merentang dari $x = 0$ hingga $x = a$. Berdasarkan penafsiran Born, kuadrat fungsi gelombang menggambarkan rapat kebolehjadian untuk menemukan partikel. Dengan demikian, nilai fungsi gelombang pada $x < 0$ dan $x > a$ adalah nol, karena kebolehjadian untuk menemukan partikel di daerah tersebut adalah nol. Agar kontinu dengan nilai fungsi gelombang di luar kotak, maka $\psi(0) = 0$ dan $\psi(a) = 0$. Untuk memudahkan, kita pilih penyelesaian $\psi(x) = A\sin kx$. (Perhatikan bahwa fungsi $\psi = A\cos kx$ tak dapat memenuhi persyaratan kontinuitas.) Untuk $x = 0$, nilai fungsi gelombang $\psi(0) = A\sin k(0) = 0$. Untuk $x = a$, agar $\psi(a) = 0$, maka

$$k = \frac{\pi}{a}, \frac{2\pi}{a}, \ldots = \frac{n\pi}{a} \tag{3.8}$$

sehingga

$$\psi(x) = A \sin \frac{n\pi}{a} x \tag{3.9}$$

Fungsi-fungsi gelombang untuk partikel dalam kotak satu dimensi dapat digambarkan lewat kurva-kurva berikut.

....

Kita dapat memperoleh rumusan untuk energi yang dapat dimiliki oleh partikel dalam kotak satu dimensi, dengan memasukkan persyaratan nilai k ke dalam persamaan (3.6), sehingga diperoleh

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \tag{3.10}$$

Dengan demikian, kita dapat melihat bahwa penerapan prinsip-prinsip kuantum pada partikel dalam kotak bermuara pada ditemukannya kuantisasi energi partikel, yaitu bahwa partikel dalam kotak satu dimensi hanya dapat memiliki energi-energi tertentu saja.

Hal lain yang dapat diperoleh dari penerapan prinsip kuantum adalah informasi tentang distribusi kebolehjadian untuk menemukan partikel. Yang harus dilakukan adalah mengalurkan kuadrat fungsi gelombang terhadap posisi partikel, yang dapat dilihat pada gambar berikut

...

Kebolehjadian untuk menemukan partikel antara $x = x_1$ dan $x = x_2$ dapat dihitung melalui ungkapan

$$P = \int_{x_1}^{x_2} \rho dx = \int_{x_1}^{x_2} \psi^2(x) dx \tag{3.11}$$

Agar makna kebolehjadian menjadi masuk akal, maka

$$P = \int_0^a \rho dx = \int_0^a \psi^2(x) dx = 1 \tag{3.12}$$

yang berarti bahwa kebolehjadian untuk menemukan partikel di antara $x = 0$ dan $x = a$ adalah 1, karena partikel memang senantiasa berada di daerah tersebut. Dari persamaan terakhir, dapat ditentukan nilai A. Proses mencari A dengan cara ini disebut penormalan.

3.2 Partikel dalam Ruang Dua- dan Tiga-Dimensi

Untuk gerak partikel dalam kotak 2 dimensi, rumusan energi dapat diturunkan, yaitu

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a_x^2} + \frac{n_y^2}{a_y^2} \right) \tag{3.13}$$

Jika kotaknya berupa kotak persegi, maka

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right) \tag{3.14}$$

Untuk kasus terakhir, beberapa tingkat energi memiliki lebih dari satu keadaan kuantum, misalnya keadaan kuantum $n_x = 1$, $n_y = 2$ memiliki energi yang sama dengan keadaan kuantum $n_x = 2$ dan $n_y = 1$. Dalam hal ini dikatakan bahwa kedua keadaan kuantum tersebut "terdegenerasi".

Permukaan fungsi gelombang untuk beberapa tingkat energi partikel dalam kotak 2-dimensi dapat dilihat pada gambar berikut. Fungsi gelombang untuk

Gambar 3.1: Permukaan fungsi gelombang untuk partikel yang bergerak pada kotak 2-dimensi

partikel tersebut adalah

$$\psi(x,y) = \psi_x(x)\psi_y(y) \tag{3.15}$$

Rapat kebolehjadian untuk menemukan partikel dalam kotak 2-dimensi tersebut tentunya merupakan kuadrat dari nilai-nilai fungsi gelombang pada gambar di atas.

Bab **4**

Struktur Atom dan Spektrum Atom

Kita gunakan bilangan kuantum n (utama), l (azimut), m_l (magnetik), s (spin), m_s (magnetik spin) untuk menandai elektron-elektron di sekitar inti atom. Bilangan kuantum utama menandai kulit elektron seperti yang dikenal pada teori Bohr. Bilangan kuantum l menandai subkulit, dan pada dasarnya menentukan momentum sudut total yang dimiliki elektron ketika mengitari inti. Bilangan kuantum m_l menentukan nilai komponen arah Z momentum tersebut. Bilangan kuantum s menentukan momentum total yang dihasilkan oleh spin elektron. Momentum ini bisa memiliki dua arah berlawanan, yang dinyatakan dengan bilangan kuantum m_s. Baik gerakan mengitari inti (yang dinyatakan dengan l) maupun spin elektron (yang dinyatakan dengan s) menghasilkan medan magnet di sekitarnya.

Untuk atom hidrogen, energi hanya bergantung pada bilangan kuantum utama n. Hal ini berarti bahwa subkulit $2p$ memiliki energi yang sama dengan subkulit $2s$, dan seterusnya. Untuk atom berelektron banyak, energi elektron bergantung pada bilangan kuantum n dan l. Dari sinilah muncul konsep subkulit pada atom tersebut dengan energi yang berbeda.

Bentuk-bentuk orbital pada berbagai subkulit ditentukan oleh ungkapan fungsi gelombang yang merupakan solusi dari persamaan Schrodinger. Ungkapan fungsi gelombang untuk atom hidrogen secara umum terdiri atas: tetapan normalisasi, fungsi eksponensial, fungsi polinom, dan fungsi sudut.

Transisi elektron harus memenuhi aturan seleksi: $\Delta l = \pm 1$ dan $\Delta m_l = 0, \pm 1$.

Elektron dapat pula dipindahkan ke luar, bukan hanya ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi yang dibutuhkan disebut energi ionisasi, yaitu selisih energi pada $n = takhingga$ dan energi elektron di kulit terluar.

Untuk konfigurasi yang sama, terdapat tingkat-tingkat energi yang berbeda, kecuali untuk gas mulia atau golongan 2 dan beberapa yang lain. Keadaan yang berbeda untuk konfigurasi yang sama dilambangkan dengan *term symbol*.

Untuk menentukan *term symbol* yang dapat dimiliki suatu konfigurasi elektron tertentu, lakukan langkah berikut:

1. Buat berbagai kemungkinan *microstates* dari konfigurasi tersebut, yaitu berbagai kemungkinan penempatan elektron dalam orbital.

2. Tentukan jumlah nilai-nilai m_l dan m_s untuk setiap microstates.

3. Pilih Σm_l terbesar, dan tentukan nilai Σm_s terbesar untuk Σm_l tersebut. Harga tersebut menandai bilangan kuantum azimut (L) dan bilangan kuantum spin (S), tetapi bukan untuk per elektron melainkan untuk atom keseluruhan.

4. Untuk kedua bilangan kuantum atom tersebut, tentukan bilangan kuantum magnetiknya (M_L dan M_S), dan tandai microstates yang bersesuaian dengan bilangan kuantum tersebut.

5. Ulangi langkah ke-3 dan ke-4 untuk microstates yang belum ditandai, hingga seluruh microstates tertandai.

6. Setiap pasang bilangan kuantum azimut dan spin menandai suatu term symbol tertentu yang berkaitan dengan tingkat energi atom.

Lambang yang digunakan untuk setiap pasang L dan S di adalah sebagai berikut. Bilangan kuantum $L = 0$, 1, 2, .. ditandai berturut-turut dengan S, P, D, F, G, H, ... Di kiri atas lambang tersebut, dituliskan multiplisitas atom pada keadaan tersebut, yaitu nilai $2S+1$. Multiplisitas adalah jumlah keadaan spin yang mungkin untuk atom pada L dan S tersebut. Untuk setiap lambang tersebut, terdapat beberapa tingkat energi, bergantung pada interaksi yang terjadi antara momen magnet orbital dan momen magnet spin. Interaksi antara kedua momen magnet mempunyai aturan tersendiri, yang digambarkan dengan bilangan kuantum gandengan spin-orbit (*spin-orbit coupling*), yaitu J, yang nilainya berselisih satu antara $|L - S|$ dan $L + S$. Secara individual elektron, terjadi pula interaksi antara momen magnet orbital dan momen magnet spin, yang digambarkan dengan bilangan kuantum j.

Urutan tingkat energi dari berbagai keadaan atom di atas, pertama-tama ditentukan oleh multiplisitas. Keadaan yang paling stabil (artinya energi terendah) adalah keadaan dengan multiplisitas tertinggi. Berikutnya, untuk multiplistas yang sama, keadaan dengan L terbesar memiliki energi terendah.

Terakhir, jika subkulit kurang dari setengah penuh, J kecil memiliki energi yang rendah, sedangkan untuk subkulit yang terisi lebih dari separuh, J besar memiliki energi rendah.

Pada atom berelektron banyak, transisi elektron terjadi dari keadaan dasar dengan term symbol tertentu, ke keadaan tereksitasi dengan term symbol yang dimiliki oleh keadaan tereksitasi tersebut. Untuk transisi ini, aturan seleksinya adalah $\Delta S = 0$, $\Delta L = 0, \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$, kecuali dari $J = 0$ ke $J = 0$ terlarang.

Bab 5

Struktur Molekul

Bab 6

Simetri Molekul

Bab **7**

Spektrum Rotasi dan Vibrasi

7.1 Spektrum Rotasi Murni

7.1.1 Energi rotasi klasik

Menurut mekanika klasik, energi rotasi molekul adalah

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 \tag{7.1}$$

dengan I = momen inersia $I = \Sigma m_i r_i^2$ dan ω = kecepatan sudut.

Energi rotasi molekul dapat diuraikan menjadi 2 atau 3 orientasi rotasi terhadap sumbu yang saling tegak lurus. Sumbu rotasi dipilih berupa sumbu simetri atau sumbu yang tegak lurus sumbu simetri tersebut yang jika mungkin melalui unsur simetri molekul.

7.1.2 Rotasi molekul secara kuantum

Menurut teori mekanika kuantum, energi rotasi molekul terkuantisasi. Energi kinetik rotasi yang dirumuskan sebagai jumlah energi rotasi terhadap sumbu-sumbu yang berbeda, dituliskan sebagai:

$$E = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2 = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \tag{7.2}$$

Untuk menyederhanakan pembahasan, kita bagi jenis-jenis molekul berdasarkan kesamaan atau perbedaan nilai-nilai J_i.

Rotor sferis (rotor membola)

Pada rotor sferis, ketiga momen inersia bernilai sama. Tk-tk energi rotasi molekul adalah

$$E_J = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \tag{7.3}$$

dengan J adalah bilangan kuantum rotasi, $J = 0, 1, 2, ...$

Spektrum murni dari serapan gelombang microwave untuk transisi energi rotasi dapat digambar berdasarkan rumusan tingkat energi rotasi di atas.

Rotor simetris

Pada rotor ini, dua momen inersia bernilai sama, sedangkan salah satu yang lainnya berbeda. Ungkapan energi untuk rotor simetris adalah

$$E = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_/} + \frac{J_a^2}{2I_{//}} \tag{7.4}$$

Dengan mensubstitusi $J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2$, kita peroleh

$$E = \frac{J^2 - J_a^2}{2I_/} + \frac{J_a^2}{2I_{//}} = \frac{J^2}{2I_/} + \left(\frac{1}{2I_{//}} - \frac{1}{2I_/}\right) J_a^2 \tag{7.5}$$

Ungkapan kuantum untuk energi rotasi ini diperoleh dengan mengganti J^2 dengan $J(J+1)\hbar^2$, dengan J adalah bilangan kuantum momentum sudut. Menurut teori kuantum, setiap benda yang berotasi sembarang, mempunyai komponen-komponen J_a, J_b, dan J_c yang masing-masing terkuantisasi menurut ungkapan:

$$J_i = K\hbar \tag{7.6}$$

dengan $K = 0, \pm 1, \pm 2, .., \pm J$. Dengan demikian kita juga mensubstitusi J_a^2 dengan $K^2\hbar^2$, sehingga diperoleh suku rotasi, yaitu energi rotasi dibagi hc agar memiliki satuan bilangan gelombang,

$$F(J, K) = BJ(J+1) + (A - B)K^2 \tag{7.7}$$

dengan
$J = 0, 1, 2, \ldots$
$K = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm J$
$A = \frac{\hbar}{4\pi c I_{//}}$
$B = \frac{\hbar}{4\pi c I_/}$

Rotor asimetris

Rotor asimetris memiliki tiga momen inersia yang berbeda.

Rotor linier

Pada rotor linier, tidak ada energi rotasi pada sumbu utama, karena momen inersia terhadap sumbu tersebut bernilai nol. Dengan kata lain, kita bisa menyebutkan bahwa untuk rotor linier, $K = 0$.

Jika kita meninjau kembali rotor sferis, kita bisa katakan bahwa pada rotor ini, $K \neq 0$, tetapi momen inersia pada sumbu paralel dan sumbu tegak-lurus bernilai sama, $A = B$.

7.1.3 Degenerasi Energi Rotasi dan Efek Stark

Degenerasi untuk gerak rotasi adalah jumlah berbagai kemungkinan keadaan kuantum rotasi (atau cara berotasi) yang menghasilkan energi yang sama. Gerak rotasi molekul dapat dipandang sebagai gerak terhadap dua macam sistem koordinat, yaitu koordinat internal molekul (yang sejauh ini dinyatakan dengan sumbu paralel dan sumbu tegak-lurus, atau sumbu a, b, dan c), dan koordinat eksternal atau koordinat laboratorium yang tetap.

Untuk molekul simetrik, jumlah degenerasi dari energi rotasi ada $2(2J+1)$ jika $K \neq 0$ dan $2J+1$ jika K = 0. Untuk molekul linier, jumlah degerenasi adalah $2J+1$, karena nilai K selalu sama dengan nol. Untuk molekul sferis, degenerasi terhadap komponen arah Z (terhadap beragam nilai M_J) adalah $2J+1$, sedangkan molekul tersebut masih memiliki berbagai kemungkinan nilai K, walaupun tidak mempengaruhi energi molekul. Degenerasi dari K adalah juga $2J+1$, sehingga degenerasi total adalah $(2J+1)^2$.

7.1.4 Transisi Energi Rotasi

Pada transisi energi rotasi, yang dalam hal ini dibatasi pada transisi rotasi murni tanpa disertai transisi vibrasi, terdapat beberapa aturan seleksi yang menentukan transisi mana yang diizinkan. Menurut aturan seleksi, transisi mempunyai kebolehjadian besar untuk terjadi, jika $\Delta J = \pm 1, \Delta M_J = 0, \pm 1, dan \Delta K = 0$. Di samping itu, transisi rotasi yang terjadi akibat penyerapan gelombang microwave atau pemancaran gelombang microwave hanya dapat terjadi jika molekul tersebut polar.

7.2 Spektrum Vibrasi

Spektrum vibrasi dihasilkan akibat penyerapan gelombang inframerah oleh molekul untuk transisi energi vibrasi ke tingkat yang lebih tinggi. Tentunya, dikenal pula spektrum pancar vibrasi (*emission spectra*), yaitu gelombang inframerah yang dipancarkan ketika energi vibrasi turun ke tingkat yang lebih rendah. Di laboratorium, yang biasa diukur adalah spektrum serap (*absorption spectra*).

7.2.1 Frekuensi Vibrasi menurut Mekanika Klasik

Frekuensi vibrasi partikel yang bergetar sendirian, artinya partikel tersebut terikat melalui suatu 'pegas' pada dinding, atau benda lain yang massanya jauh lebih besar,

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \tag{7.8}$$

Untuk dua partikel yang terhubungkan dengan pegas, yang bisa digunakan untuk memodelkan vibrasi pada molekul diatom (H_2, N_2, O_2, HCl), frekuensi vibrasi adalah

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \tag{7.9}$$

dengan massa efektif adalah

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \tag{7.10}$$

Energi vibrasi secara klasik adalah

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 \tag{7.11}$$

Untuk molekul, nilai k ditentukan oleh kekuatan ikatan kimia antar atom-atom.

7.2.2 Kuantisasi Energi Vibrasi Molekul

Untuk vibrasi molekul, tidak dapat digunakan ungkapan energi secara klasik. Solusi persamaan Schrödinger untuk gerak vibrasi menghasilkan ungkapan energi berikut

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \tag{7.12}$$

dengan bilangan kuantum vibrasi $v = 0, 1, 2, \ldots$. Ungkapan ini diperoleh dengan mengasumsikan energi potensial molekul berupa energi potensial harmonik, yaitu

$$V = \frac{1}{2}kx^2 \tag{7.13}$$

dengan $x = r - r_{eq}$

Selain menghasilkan energi vibrasi, solusi persamaan Schrödinger juga menghasilkan ungkapan fungsi gelombang untuk gerak vibrasi. Kuadrat fungsi tersebut menggambarkan rapat kebolehjadian. Kurva fungsi gelombang untuk berbagai tingkat energi vibrasi ditunjukkan lewat gambar berikut.

Gambar

Ungkapan energi vibrasi dapat pula dinyatakan dalam satuan bilangan gelombang, yang dikenal sebagai suku vibrasi (*vibrational terms*). Suku vibrasi diperoleh dengan membagi ungkapan energi dengan hc.

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\overline{\nu} \tag{7.14}$$

7.2.3 Aturan Seleksi

Dengan menyerap gelombang infra merah, energi vibrasi bisa mengalami transisi ke tingkat yang lebih tinggi. Transisi ini mengikuti dua aturan, yang pertama adalah bahwa vibrasi yang mengalami transisi haruslah yang menyebabkan perubahan momen dipol. Di samping itu, $\Delta v = \pm 1$.

Berdasarkan aturan ini, frekuensi gelombang inframerah yang diserap dihitung berdasarkan prinsip bahwa selisih energi vibrasi sama dengan energi foton yang diserap. Selisih energi vibrasi, dinyatakan dalam bilangan gelombang adalah

$$\Delta G_{v+1 \leftarrow v} = \overline{\nu} \tag{7.15}$$

7.2.4 Ketakharmonisan

Pada kenyataannya, energi potensial yang dialami oleh atom-atom tidaklah harmonik. Sebagai contoh, untuk molekul diatom, energi potensial molekul terhadap panjang ikatan digambarkan dalam kurva berikut,

Gambar sehingga semakin tinggi energi vibrasi, jarak antar tingkat energi semakin rapat. Ungkapan energi potensial tak-harmonis dapat dinyatakan dalam deret McLaurin berikut,

...

atau dalam bentuk energi potensial Morse, yaitu

...

Energi potensial dalam bentuk deret, akhirnya menghasilkan suku pertama $f(0)$ sama dengan nol, berdasarkan konvensi, sedangkan suku kedua (yaitu turunan pertama) bernilai nol karena gradien di titik terendah ($x = 0$) adalah nol. Suku ketiga yang merupakan turunan kedua (menggambarkan kecekungan kurva) bernilai positif. Suku ketiga menggambarkan ungkapan energi potensial harmonik. Suku-suku berikutnya merupakan koreksi terhadap potensial harmonik.

Pengaruh potensial yang semakin lebar ketika energi semakin tinggi, digambarkan sebagai faktor "ketakharmonisan" (*anharmonicity*). Dengan memperhatikan ketakharmonisan, ungkapan energi vibrasi menjadi,

$$G(v) = (v + \frac{1}{2})\overline{\nu} - (v + \frac{1}{2})^2 x_e \overline{\nu} + ... \quad (7.16)$$

dengan x_e, y_e adalah tetapan yang ditentukan secara empiris, yang bisa disebut sebagai tetapan ketakharmonisan.

7.2.5 Modus Normal

Untuk molekul diatom, hanya terdapat satu cara vibrasi, dengan frekuensi yang tertentu. Untuk molekul poliatom, terdapat $3N - 5$ atau $3N - 6$ modus vibrasi normal tergantung apakah molekul tersebut linier atau tidak, dengan N =jumlah atom dalam molekul. Persyaratan dari modus vibrasi "normal" adalah bahwa peningkat energi pada modus tertentu bisa terjadi secara independen (bebas) tanpa mempengaruhi tingkat energi vibrasi modus yang lain.

7.2.6 Spektrum Raman

Untuk modus vibrasi yang "tidak aktif inframerah", artinya tidak dapat menyerap gelombang inframerah karena tak terjadi perubahan momen dipol, frekuensinya dapat terukur pada spektrum Raman. Pada spektrum ini, mekanismenya bukanlah penyerapan gelombang inframerah untuk peningkatan energi vibrasi, tetapi hampuran gelombang inframerah oleh vibrasi tsb.

7.3 Spektrum Rotasi-Vibrasi

Spektrum serap rotasi-vibrasi terjadi di daerah infra merah. Spektrum ini dihasilkan oleh transisi vibrasi ke tingkat yang lebih tinggi disertai dengan transisi rotasi, bisa naik, bisa turun. Puncak-puncak yang dihasilkan akibat energi rotasi yang turun, disebut "cabang P" dari spektrum. Puncak-puncak yang dihasilkan akibat energi rotasi naik, disebut "cabang R" dari spektrum. Untuk kasus-kasus tertentu, akan muncul cabang Q dimana vibrasi naik tetapi tidak terjadi perubahan energi rotasi. (Baca buku untuk melihat kapan muncul cabang Q).

Pada rotasi murni, dapat terjadi efek sentrifugal, dimana panjang ikatan bertambah saat energi rotasi meningkat, sehingga diperlukan suku tambahan pada suku rotasi atau energi rotasi untuk mengoreksi efek ini, Pada spektrum rotasi-vibrasi, dapat terjadi efek serupa, yang sehingga nilai B dapat berbeda pada tingkat energi vibrasi yang lebih tinggi (B_v). Nilai B_1 lebih kecil dari B_0, dst.

Bab **8**

Spektrum Elektronik

Spektrum (serap) elektronik molekul dihasilkan akibat elektron molekul menyerap gelombang elektromagnetik untuk berpindah ke tingkat yang lebih tinggi. Alat untuk mengukur intensitas dan frekuensi yang terserap disebut spektrometer UV/vis. Elektron yang menyerap gelombang biasanya elektron di kulit terluar atau sekitarnya, misalnya dari HOMO (*highest occupied molecular orbital*) ke LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*). Alat yang juga berkaitan dengan penyerapan gelombang oleh elektron molekul adalah spektroskopi fotoelektron (*photoelectron spectroscopy*), yang mengukur gelombang yang diserap molekul untuk mengalami pengionan.

Untuk energi vibrasi dan rotasi, terdapat ungkapan energi yang sederhana, sedangkan untuk energi elektronik, tidak terdapat ungkapan energi yang sederhana. Karena itu pada bab ini kita akan membahasnya secara kualitatif. Energi yang diperlukan untuk transisi elektronik ada di sekitar beberapa eV dengan 1 eV = 8000 cm^{-1}.

Selisih tingkat energi elektron pada atom mempunyai nilai yang tertentu, karena kuantisasi energi elektron. Pada molekul, tingkat energi elektron akan berubah dengan perubahan geometri molekul. Sedangkan kita tahu, bahwa molekul selalu bervibrasi, sehingga pada jarak antar atom yang berbeda, energi elektronnya berbeda. Akibatnya, spektrum serap elektron pada atom berupa puncak-puncak yang tajam, sedangkan pada molekul berupa puncak yang lebar.

8.1 Spektrum Elektron untuk Molekul Diatom

Untuk molekul diatom, lihat kembali tingkat-tingkat energi elektron yang telah dibahas sebelumnya.

8.1.1 Lambang Suku (*term symbol*)

Seperti pada atom, molekul dengan konfigurasi elektron yang tertentu, memiliki beberapa term symbol. Langkah serupa dengan atom, tetapi nilai m_l untuk elektron pada orbital molekul agak berbeda. Untuk orbital σ, nilai $m_l = 0$. Untuk orbital π, nilai $m_l = \pm 1$, dan untuk orbital δ, nilai $m_l = \pm 2$. Dari nilai Σm_l maksimum, kita peroleh harga Λ, yang menentukan lambang utama term symbol yang digunakan. Multiplisitas tetap seperti yang dikenal pada atom. Harga J tidak digunakan dalam perlambangan term symbol, tetapi yang digunakan adalah g dan u.

8.2 Fluoresensi dan Fosforesensi

Fluo