BAB II

DASAR TEORI

II. 1. Struktur Molekul Diatomik

Molekul yang terbentuk dari ikatan dua atom dinamakan molekul diatomik. Terdapat dua jenis molekul diatomik, yaitu molekul homo-nuklir (terdiri dari dua atom unsur yang sama, seperti H_2) dan molekul hetero-nuklir (terdiri dari dua atom unsur yang berbeda, seperti HCl).

II.1.1. Ikatan-ikatan molekul diatomik

Molekul diatomik merupakan gabungan mantap dari dua atom. "Mantap" diartikan bahwa diperlukan tenaga luar untuk memecah molekul diatomik karena tenaga sistem gabungan lebih kecil dari jumlah tenaga masing-masing atom penyusunnya yang tak berinteraksi. Jika interaksi antara dua atom mereduksi tenaga totalnya, sebuah molekul diatomik terbentuk dan jika interaksinya menambah tenaga totalnya, dua atom saling tolak menolak sehingga molekul diatomik tidak terbentuk (Beiser,1992). Tenaga yang tereduksi tadi membentuk suatu ikatan. Ikatan antar atom dalam molekul diatomik bisa berupa ikatan ion atau kovalen. Ikatan yang lebih lemah terdapat dalam molekul Van der Waals.

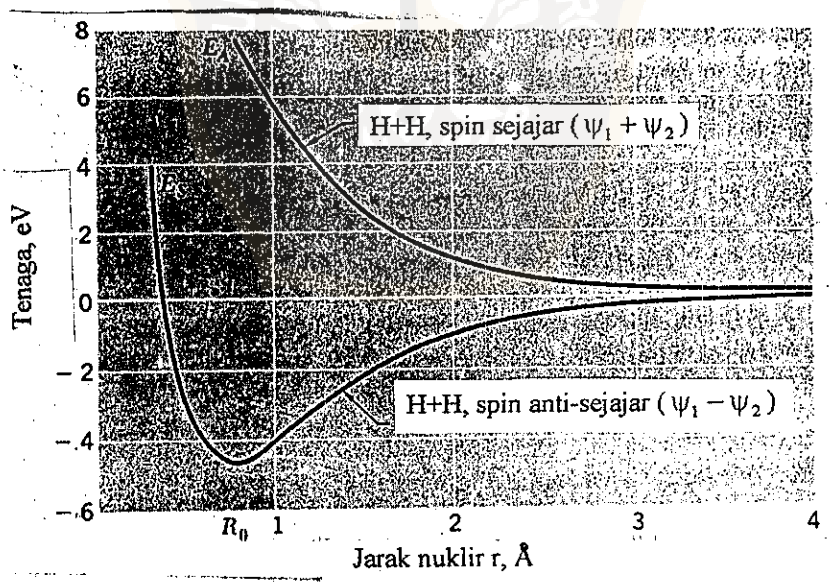
II.1.1.1. Ikatan kovalen

Ikatan kovalen merupakan ikatan dari pemakaian elektron bersama oleh kedua atom penyusun. Kestabilan jenis molekul ini bergantung pada elektron yang memiliki probabilitas tinggi untuk berada di antara dua atom.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Sebagai contoh diambil molekul H_2 yang merupakan gabungan dari atom H. Ketika kedua atom itu didekatkan untuk membentuk molekul H_2, fungsi gelombang kedua elektronnya mulai bertumpang tindih. Ketumpangtindihan ini terjadi sedemikian rupa sehingga di daerah antara dua proton, kedua fungsi gelombang elektron saling menjumlahkan yang menghasilkan molekul stabil, atau saling mengurangi yang menghasilkan molekul tidak stabil. Orbit yang menghasilkan molekul stabil disebut orbit ikat (*Bonding Orbital*), sedangkan yang tidak menghasilkan molekul stabil disebut orbit takikat (*Antibonding Orbital*).

Agar kedua elektron menempati orbit molekul dengan hasil probabilitas besar di daerah antara kedua proton, kedua elektron tadi harus mengikuti asas larangan Pauli yaitu tiap orbit molekul paling banyak dapat diisi oleh dua elektron yang berkaitan dengan arah spin elektron. Variasi tingkat tenaga H_2 terhadap jaraknya jika spin elektronnya sejajar dan anti sejajar diperlihatkan gambar 2.1.



Gambar 2..1. Variasi tenaga H_2 terhadap jaraknya jika spin sejajar dan anti sejajar (Modifikasi Beiser, 1992)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

II.1.1.2. Ikatan ionik

Satu atau lebih elektron dari sebuah atom dapat ditransfer ke atom lainnya, kemudian ion positif dan negatif yang ditimbulkannya saling tarik menarik (Beiser, 1992). Contoh molekul ionik adalah NaCl. Atom natrium netral ($1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^1$), dengan satu elektron 3S berada di luar kulit penuh 2P, dan sebuah atom Klor netral ($1S^2\ 2S^2\ 2P^6\ 3S^2\ 3P^5$), yang kekurangan satu elektron untuk mengisi penuh kulit 3P. Untuk melepas elektron terluar dari atom natrium diperlukan tenaga sebesar 5,14 eV, yakni tenaga ionisasi atom Na, dengan hasil terbentuk ion positif Na^+. Jika elektron tadi ditransfer pada atom Cl, diperoleh ion negatif Cl^-, dengan pelepasan tenaga sebesar 3,61 eV, yakni afinitas elektron dari atom Cl. Tenaga sisa 1,53 eV (5,14 eV – 3,61 eV) dapat diperoleh kembali dengan mendekatkan ion Na^+ dan Cl^- sehingga tenaga coulombnya adalah 1,53 eV. Jarak ion Cl^- dan Na^+ dapat dihitung langsung dengan persamaan (Krane, 1992):

$$r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{V} \qquad (1)$$

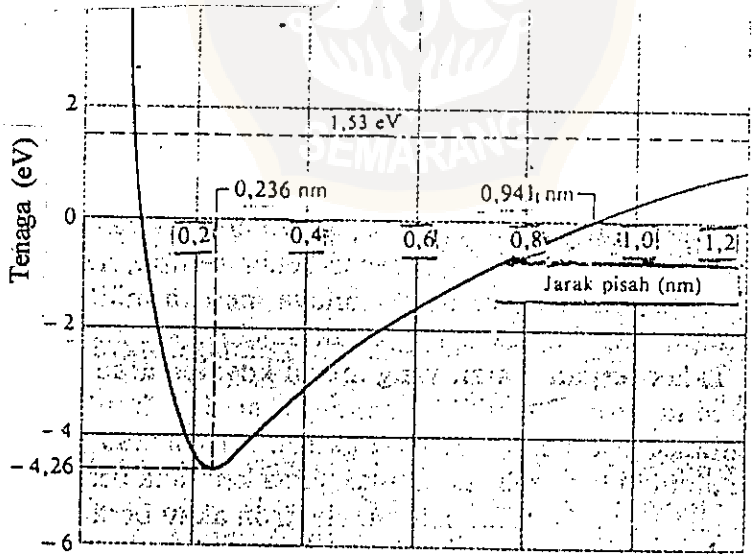
dengan r adalah jarak antar inti, e adalah muatan elektron , V adalah tenaga potensial dan ε_0 adalah permitivitas ruang hampa

Dengan memasukkan nilai V = 1,53 eV diperoleh r = 0,941 nm. Semakin dekat ion Na^+ dan Cl^-, semakin kuat ikatannya. Tetapi, semakin dekat ion-ion itu, kulit 2P dari Na^+ dan 3P dari Cl^- akan mulai bertumpang tindih. Karena elektron adalah partikel identik maka bila dua fungsi gelombang elektron bertumpang tindih, tidak dapat dibedakan lagi elektron dari Na atau Cl. Jika fungsi gelombang sebuah elektron 2P dari Na dan sebuah elektron dari Cl mulai bertumpang tindih, mereka kadang-kadang berusaha secara bersama, berprilaku sebagai elektron 2P

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

dalam Na dan juga kadang-kadang sebagai elektron 3P dalam Cl^-. Tetapi ini tidak mungkin terjadi karena kulit 2P dari Na^+ telah penuh, begitu pula kulit 3P dari Cl^-, sehingga aturan Pauli melarang penambahan elektron baru pada tiap kulit. Dengan demikian, pemaksaan kedua ion menjadi lebih dekat akan mendorong elektron-elektron dari kulit 2P dan 3P pindah ke kulit yang lebih tinggi, agar memberi "ruang" bagi elektron-elektron yang bertumpang tindih. Karena proses ini memerlukan tenaga maka harus dipasok tenaga pada sistem Na^+dan Cl^-, untuk memperkecil jarak antara kedua ion. Tenaga ini dapat dibayangkan sebagai semacam "tenaga potensial" tolakan, yang meningkat secara tajam jika kedua ion semakin mendekat (Krane, 1992).

Jadi, ketika kedua ion jauh, saling tarik menarik, sedangkan ketika dekat saling tolak menolak. Antara kedua ion ini terdapat suatu kedudukan setimbang yaitu gaya tarik dan gaya tolaknya berimbang. Kedudukan setimbang inilah yang menentukan ukuran sebuah molekul ionik. Gambar 2.2 memperlihatkan kurva tenaga gabungan dari ion Na^+dan Cl^-.



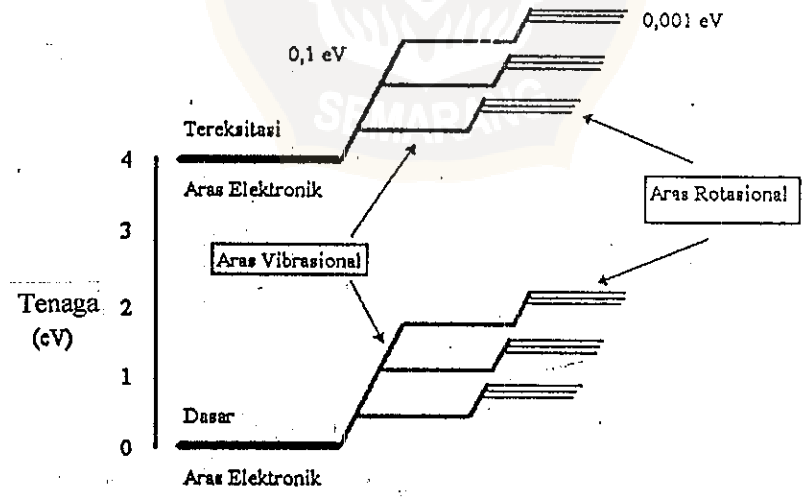
Gambar 2.2. Tenaga ikat ionik dari NaCl (Krane, 1992)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

II.2. Tingkat-tingkat Tenaga Molekul Diatomik

Diagram tingkat-tingkat tenaga dalam molekul lebih rumit dibandingkan tingkat tenaga dalam atom. Selain memiliki tingkat tenaga elektronik, molekul juga memiliki tingkat-tingkat tenaga vibrasional dan rotasional. Setiap tingkat tenaga elektronik terbagi menjadi beberapa tingkat tenaga vibrasional, kemudian tingkat tenaga vibrasional ini terbagi lagi menjadi tingkat-tingkat tenaga rotasional.

Tenaga keadaan elektronik terpisah oleh selang beberapa eV dan spektrumnya terdapat dalam daerah cahaya tampak dan ultra ungu. Keadaan vibrasional terpisah oleh selang tenaga sekitar 0,1 eV dan spektrumnya terdapat dalam daerah infra merah dengan panjang gelombang 10.000 Å hingga 0,1 nm. Keadaan rotasional terpisah oleh selang tenaga sekitar 10^{-3} eV dan spektrumnya terdapat dalam daerah gelombang mikro dengan panjang gelombang diantara 0,1 nm hingga 1 cm (Beiser, 1992). Skema tingkat tenaga molekul diatomik disajikan oleh gambar 2.3.



Gambar 2.3. Skema diagram tingkat tenaga molekul diatomik (Svanberg, 1992)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

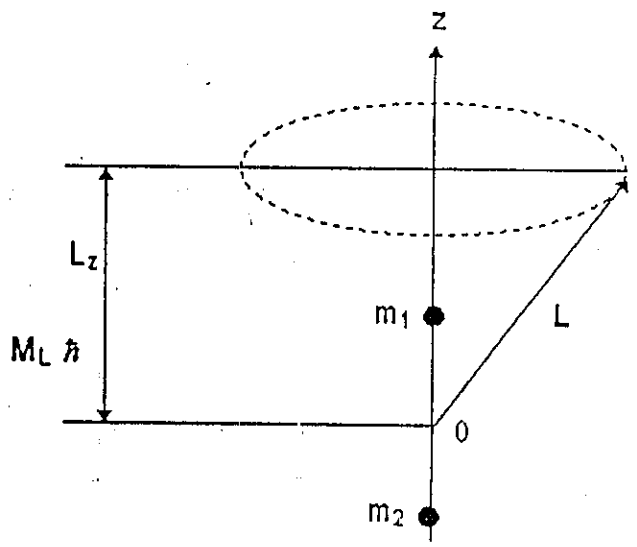
II.2.1. Tingkat Tenaga Elektronik

Seperti pada atom, elektron molekular dapat tereksitasi dari tingkat tenaga yang lebih rendah ke tingkat tenaga yang lebih tinggi, walaupun jarak antara tingkat ini lebih besar daripada jarak antara tingkat rotasional dan vibrasional (Beiser, 1992). Akan tetapi, tingkat tenaga elektronik molekul jauh lebih rumit dibandingkan tenaga elektronik atom. Untuk kasus molekul diatomik pembahasannya tidak dapat didekati dengan pendekatan medan pusat (*Central Field Approximation*), karena molekul diatomik memiliki dua titik pusat. Sebagai gantinya digunakan pendekatan silindris (*Cylindrical Symetri*). Simetri silindris ini memungkinkan pemisahan persamaan Schrödinger menjadi persamaan-persamaan yang sesuai dengan absolut proyeksi momentum anguler pada sumbu simetri.

Lambang orbital elektronik pada molekul adalah σ, π, δ, ϕ, ..., yang berhubungan dengan nilai bilangan kuantum untuk proyeksi orbital momentum sudut (m_l) 0, 1, 2, 3, ... Pada molekul homo nuklir terdapat pusat simetri, sehingga orbitalnya dibedakan menurut paritas fungsi gelombangnya, yaitu g untuk genap (*gerade*) dan u untuk ganjil (*ungerade*) sehingga notasinya menjadi σ_g, σ_u, π_g, π_u ... (Svanberg, 1992).

Sumbu yang menghubungkan kedua inti atom sebagai sumbu simetri, sehingga hanya komponen momentum sudut orbital elektron L_z sepanjang sumbu simetri saja yang merupakan konstanta gerakan. Komponen sudut akan berpresisi di sekeliling sumbu simetri seperti pada gambar 2.4

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)



Gambar 2.4. Skema presisi L dalam molekul diatomik (Svanberg, 1992)

Komponen L yang diproyeksikan terhadap sumbu simetri dinyatakan dengan bilangan kuantum M_L.

$$M_L = L, L-1, \ldots, -L \tag{2.2}$$

dan nilai mutlak M_L dilambangkan dengan Λ, dengan nilai :

$$\Lambda = |M_L| \quad \Lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots, L \tag{2.3}$$

Simbol keadaan elektronik dari molekul didasarkan atas harga Λ , ditunjukkan pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Simbol keadaan elektronik molekul

Λ	0	1	2	3
Simbul	Σ	Π	Δ	ϕ

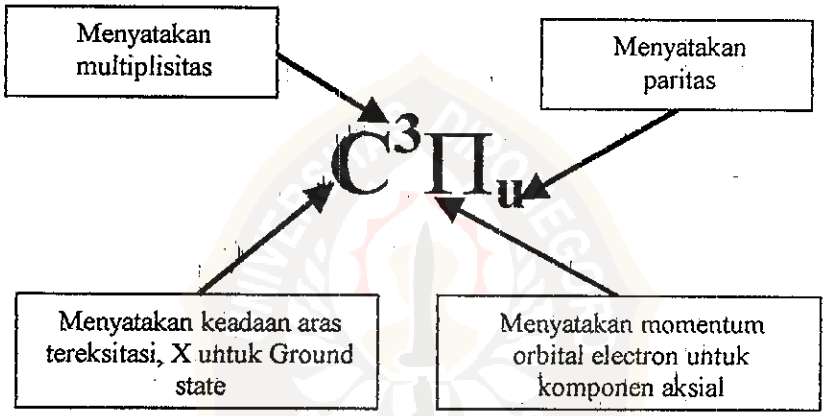
Susunan geometri inti dalam molekul sering memperlihatkan sifat-sifat simetri tertentu, semisal refleksi. Operasi refleksi dapat mengubah tanda momentum sudut sekitar sumbu, M_L dan - M_L. Berarti untuk $\Lambda > 0$ selalu ada dua keadaan *degenerate*.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

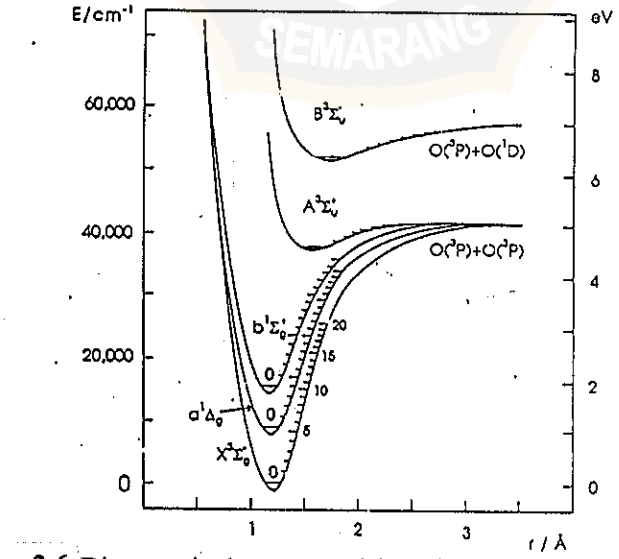
Bilangan kuantum spin S **dinotasikan** dengan Σ. Molekul diatomik berpresisi di sekeliling sumbu antar inti dan memiliki proyeksi 2S+1 yang menyatakan **multiplisitas**. Momentum sudut total elektron dinyatakan dengan Ω yang diperoleh dari penjumlahan Λ dan Σ dalam bentuk :

$$\Omega = \Lambda + \Sigma, \Lambda + \Sigma - 1, \ldots, |\Lambda - \Sigma| \qquad (2.4)$$

Kemudian untuk menyatakan tingkat dasar, ditambahkan lambang X dan A, B, … untuk tingkat tereksitasi. Penulisan tanda A, B, C, … dengan huruf kecil menandakan tingkat yang berbeda dengan multisiplitas sama (Svanberg, 1992). Skema lengkap notasi tingkat tenaga elektronik disajikan gambar 2.5.



Gambar 2.5. Skema nomenklatur notasi tingkat tenaga elektronik pada molekul

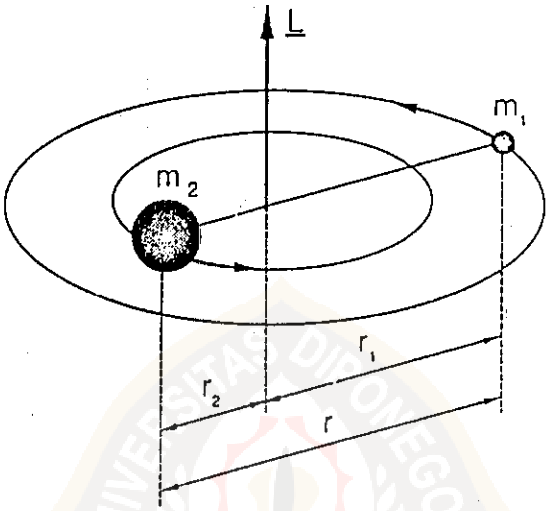


Gambar 2.6. Diagram tingkat tenaga elektronik molekul Br_2 (Bernath, 1995)

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

II.2.2. Tingkat tenaga rotational

Tingkat tenaga paling rendah molekul diatomik timbul dari rotasi di sekitar pusat massanya (Beiser, 1992). Molekul diatomik yang berputar pada porosnya dengan massa masing-masing m_1, dan m_2 yang berjarak r_1 dan r_2 dari pusat massanya ditunjukan dalam gambar 2.7.



Gambar 2.7. Rotasi molekul diatomik (Svanberg, 1992)

Momen inersia terhadap sumbu yang melalui pusat massa dan tegak lurus pada garis yang menghubungkan kedua atom adalah :

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)(r_1 + r_2)^2 = \mu r^2 \qquad (2.5)$$

dengan μ adalah massa tereduksi.

Tingkat tenaga rotasional molekul diatomik adalah (Beiser, 1992)

$$E_\ell = \frac{\ell(\ell+1)}{2I}\hbar^2 \qquad (2.6)$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Bila dinyatakan dalam suku satuan bilangan gelombang (*Term of wave number units*), yaitu tenaga yang dinyatakan dalam satuan cm^{-1} diberikan oleh :

$$F_\ell = \frac{E_\ell}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 cI}\ell(\ell+1) = B\ell(\ell+1) \qquad (2.7)$$

dengan $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$

Persamaan (2.7) hanya berlaku untuk rotator tegar, sedangkan untuk ikatan yang elastis, nilai I akan bertambah sehingga nilai $E\ell$ akan berkurang. Tenaga rotasional untuk rotator tak tegar dinyatakan dalam bentuk (Hezberg, 1950):

$$F_\ell = B\ell(\ell+1) - D^+\ell^2(\ell+1)^2 \qquad (2.8)$$

dengan D^+ adalah konstanta yang bernilai positif dan $D^+/B << 1$, B adalah konstanta rotasional dan ℓ adalah bilangan kuantum rotasional.

II.2.3. Tingkat tenaga vibrasional

Ikatan antar atom dalam molekul diatomik bersifat elastis yang mengakibatkan atom-atom penyusunnya tidak berada pada posisi yang tetap melainkan bervibrasi di sekitar titik kesetimbangan.

Tingkat tenaga vibrasional molekul diatomik adalah(Beiser, 1992):

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})h\nu \qquad (2.9)$$

dengan ν adalah frekuensi osilasi dan n adalah bilangan kuantum vibrasional yang nilainya n = 0,1,2,3,.....

Bila dinyatakan dalam suku satuan bilangan gelombang, persamaan (2.9) dinyatakan dengan :

$$G_n = \frac{E_v}{hc} = \varpi(n + \tfrac{1}{2}) \qquad (2.10)$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

dengan ϖ adalah bilangan gelombng.

Keadaan vibrasional yang lebih tinggi dari sebuah molekul diatomik tidak mengikuti persamaan (2.7) karena aproksimasi parabolik untuk kurva tenaga potensialnya makin tidak cocok untuk tenaga yang makin tinggi. Sebagai gantinya molekul diatomik harus dipandang dengan pendekatan osilator anharmonik. Tingkat tenaga vibrasional untuk pendekatan osilator anharmonik ini dinyatakan dengan (Hezberg, 1950) :

$$E_n = \varpi(n + \tfrac{1}{2}) - \varpi X_e (n + \tfrac{1}{2})^2 \qquad (2.11)$$

dengan X_e adalah konstanta anharmonik dan $\varpi X_e << \varpi$.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)