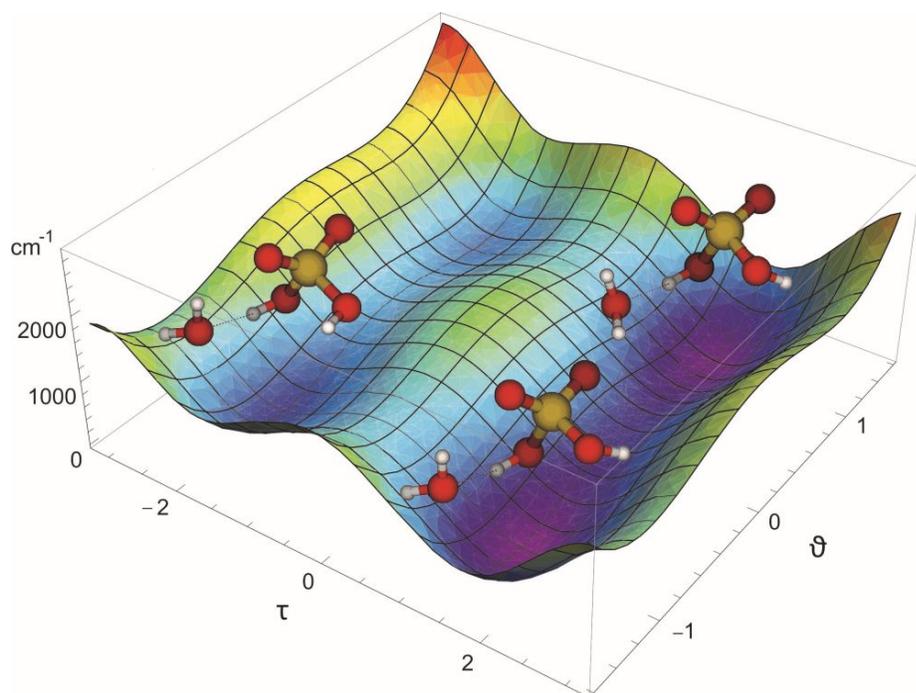


RAHMAT GUNAWAN

# DINAMIKA REAKSI MOLEKULAR



MULAWARMAN UNIVERSITY PRESS



# Daftar Isi

1	<i>Selayang Pandang tentang Persamaan Boltzmann</i>	1
1.1	<i>Fungsi Distribusi Boltzmann</i>	1
1.1.1	<i>Distribusi Boltzmann pada Keadaan Umum</i>	1
1.1.2	<i>Distribusi Boltzmann pada berbagai Kecepatan</i>	3
1.2	<i>Fungsi Distribusi Maxwell</i>	4
1.2.1	<i>Distribusi Maxwell-Boltzmann</i>	5
1.2.2	<i>Tetapan fungsi distribusi kecepatan, A</i>	5
1.3	<i>Modifikasi Fungsi Distribusi Maxwell-Boltzmann</i>	5
1.3.1	<i>Sistem reaksi satu komponen</i>	6
1.3.2	<i>Sistem reaksi dua komponen</i>	6
1.3.3	<i>Penyelesaian umum Persamaan Boltzmann</i>	7
1.3.4	<i>Dinamika tumbukan bereaksi</i>	7
2	<i>Persamaan Boltzmann dan Dinamika Reaksi Molekular</i>	9
2.1	<i>Dari Kinetika ke Dinamika</i>	9
2.2	<i>Tumbukan Reaktif</i>	10
2.2.1	<i>Penampang lintang tumbukan</i>	10
2.2.2	<i>Kebolehjadian Tumbukan Reaktif</i>	10
2.2.3	<i>Fluks reaktif</i>	11
2.3	<i>Permukaan energi potensial</i>	12
2.4	<i>Teori Keadaan transisi</i>	13
2.5	<i>Model Permukaan Energi Potensial</i>	16
2.5.1	<i>Potensial Energi 2 Dimensi</i>	16
2.5.2	<i>Permukaan Energi Potensial</i>	16
2.5.3	<i>PEP Lennard-Jones untuk <math>f_i = y^{(0)}</math>, <math>f_i = x^{(0)}</math></i>	17
2.5.4	<i>PEP Lennard-Jones untuk <math>f_i = y^{(1)}</math>, <math>f_i = x^{(1)}</math></i>	18
2.5.5	<i>PEP Lennard-Jones untuk <math>f_i = y^{(2)}</math>, <math>f_i = x^{(2)}</math></i>	19

3	<i>Tumbukan &amp; Dinamika Molekul</i>	21
3.1	<i>Permukaan Energi Potensial</i>	21
3.1.1	<i>Kontur permukaan energi</i>	21
3.1.2	<i>Lintasan reaksi kimia</i>	22
3.1.3	<i>Keadaan Transisi yang Stabil</i>	22
3.2	<i>Chamber Reaksi molekular</i>	23
3.2.1	<i>Teknik Molecular Beam</i>	23
3.3	<i>Pengembangan Femto-kimia</i>	23
3.3.1	<i>Apakah Femtokimia itu?</i>	23
3.3.2	<i>Manfaat femtokimia</i>	24
3.3.3	<i>Seberapa cepat reaksi kimia?</i>	24
3.3.4	<i>Titik Pelana suatu reaksi</i>	25
3.3.5	<i>Penelitian ratusan tahun</i>	25
3.3.6	<i>Femtokimia dalam reaksi kimia</i>	26
3.4	<i>Penelitian awal Femtokimia</i>	26
3.4.1	<i>Natrium Yodida</i>	26
3.4.2	<i>Reaksi CO<sub>2</sub></i>	27
3.4.3	<i>pembentukan molekul C<sub>2</sub>F<sub>4</sub></i>	28
3.4.4	<i>Reaksi C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></i>	28
3.5	<i>Penelitian Utama</i>	28
3.5.1	<i>Reaksi cis-trans Stilbena</i>	29
	<i>Bibliografi</i>	31

# Daftar Gambar

- 1.1 Ludwig Eduard Boltzmann (Sumber: <http://chem125-oyc.webspace.yale.edu/125/kinetics/Boltzmann/boltzmann.htm>). 1
- 1.2 Skema sistem molekul dengan variasi kecepatan  $v_i$ . 2
- 1.3 Kurva probabilitas  $f_i$  terhadap  $v_i$ . 2
- 1.4 Kurva distribusi Boltzmann pada variasi kecepatan  $v_i$  dan pada beberapa temperatur tetap  $T$ . 3
- 1.5 Ludwig Eduard Boltzmann bersama mahasiswanya: Walther Nernst, Streintz, Svante Arrhenius, Hiecke, Aulinger, Ettingshausen, Klemen, Hausmanninger, di Kota Graz, Austria, 1887 (Sumber: <https://www.anfrix.com/2006/10/lapromesa-de-boltzmann/>). 3
- 1.6 James Clerk Maxwell, penemu radiasi gelombang elektromagnetik dan kecepatan cahaya,  $c$ . (Sumber: <http://www.converter.cz>) 4
- 1.7 Kurva probabilitas  $f_i$  terhadap  $v_i$ . 4
- 1.8 Kurva probabilitas  $f_i$  terhadap  $v_i$ . 5
- 1.9 Ilya Prigogine (Sumber: <https://www.nature.com/articles/424030a>). 6
- 1.10 Model kontur koordinat tumbukan reaksi dua komponen. 7
- 1.11 Joseph Hirschfelder (Sumber: <https://Search.library.wisc.edu/digital/AI-AI3ACF326ASY8W>). 8
- 2.1 Ahmed Zewail (Sumber: <https://www.zewailcity.edu.eg/main/post-details.php-lang=endalias=zewail>). 9
- 2.2 Muhamad Abdulkadir Martoprawiro (Sumber: <https://lppm.itb.ac.id/id/muhamada-martoprawiro>). 10
- 2.3 Hubungan kebolehdjian reaksi dengan energi kinetik: Model *the line-of-centers kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995). 10
- 2.4 Hubungan kebolehdjian reaksi dengan energi kinetik: Model *relative kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995). 11
- 2.5 Diagram skema alat berkas molekul silang (diadopsi dari: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill Singapura, 1995). 11
- 2.6 Model Permukaan energi potensial dan persepektifnya sebagai koordinat reaksi kimia. 13

- 2.7 Diagram koordinat reaksi dan hubungan antara kompleks teraktifasi dengan keadaan transisi untuk menjelaskan peumusan tetapan laju reaksi (diadopsi dari: Ahmed Zewail, *J.Phys. Chem.*, **104**, 5660, 2000. 14
- 2.8 Ilustrasi pada keadaan transisi dan kompleks teraktifasi untuk menunjukkan adanya konsentrasi pada keadaan transisi sebagai fluks reaktif kimia. 15
- 2.9 Sir John Edward Lennard-Jones, seorang fisikawan teori dari Inggris. (Sumber: <https://www.findagrave.com/memorial/48972206/john-edward-lennard-jones>) 16
- 2.10 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 2 dimensi. 17
- 2.11 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil. 18
- 2.12 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk. 19
- 2.13 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk. 19
- 2.14 Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk. 20
- 
- 3.1 Kontur dari Permukaan Energi Potesial suatu reaksi. 21
- 3.2 Kontur dari Permukaan Energi Potesial suatu reaksi. 22
- 3.3 Kontur dari Permukaan Energi Potesial suatu reaksi. 22
- 3.4 Kontur Permukaan Energi Potesial untuk keadaan transisi yang stabil. 22
- 3.5 Skema tumbukan molekul. 23
- 3.6 Skema tumbukan Na dan I membentuk NaI. 27
- 3.7 Skema tumbukan molekul  $C_2F_4$ . 28
- 3.8 Skema pembelahan molekul  $C_4H_4$ . 29
- 3.9 Skema pembentukan trans-stilbene. 30

## *Daftar Tabel*



# 1

## *Selayang Pandang tentang Persamaan Boltzmann*

TUJUAN KAMI adalah untuk menjelaskan sesuatu yang dapat dilihat dan secara langsung dapat diukur dengan cara mengimajinasikan sesuatu yang dapat tidak dilihat dan secara langsung tidak dapat diukur.\*(S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. [Chapman and Cowling, 1970].

—oOo—

### 1.1 Fungsi Distribusi Boltzmann

#### 1.1.1 Distribusi Boltzmann pada Keadaan Umum

Imam-Rahayu [1995a] menjelaskan bahwa Teori kinetik gas, yang diantaranya adalah teori interaksi molekul, adalah studi untuk mempelajari keadaan sistem yang jauh dari kesetimbangan. Teori interaksi antara reaksi kimia dengan proses transport, baik bagi sistem beraksi satu komponen maupun bagi sistem beraksi dua komponen, telah cukup dikenal.

Teori interaksi ini didasari pada terjadinya tumbukan dimana reaksi kimia terjadi mengganggu fungsi distribusi kecepatan, yang dikenalkan pertama kali oleh Fisikawan Ludwig Eduard Boltzmann [Hirschfelder et al., 1964]. Sedangkan gangguan ini dapat dikatakan sebagai distorsi fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann [Imam-Rahayu, 1995b].

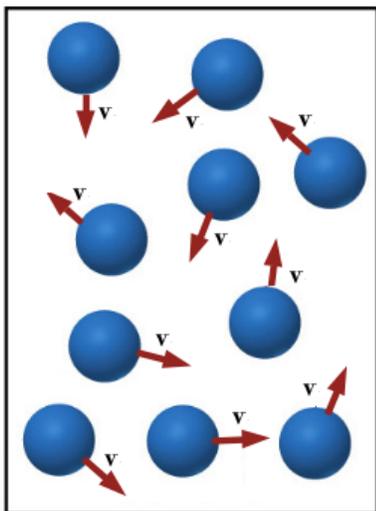
Boltzmann memulai dengan menjelaskan derajat kekacauan atau entalpi  $S$  suatu sistem yang didalamnya mengandung kecepatan  $v_i$  dari suatu senyawa  $i$ , dengan ungkapan:

$$S = k \log W \quad (1.1)$$

dimana  $k$  adalah tetapan Boltzmann.



Gambar 1.1: Ludwig Eduard Boltzmann  
(Sumber: <http://chem125-oyc.webspaces.yale.edu/125/kinetics/Boltzmann/boltzmann.htm>).



Gambar 1.2: Skema sistem molekul dengan variasi kecepatan  $v_i$ .

Nilai  $S$  ini menimbulkan nilai kekacauan atau entalpi dari setiap molekul memiliki kecepatan yang berbeda-beda namun terdistribusi dalam suatu sistem tersebut. Sedangkan nilai  $W$  adalah suatu besaran perbandingan atau probabilitas kecepatan dari senyawa yang diamati. Harga  $W$  ini diungkapkan oleh:

$$W = \frac{N_{akhir}}{N_{awal}} \tag{1.2}$$

Dimana  $N$  adalah jumlah molekul yang memiliki kecepatan  $v_i$  pada keadaan awal hingga keadaan akhir. Sehingga nilai probabilitas kecepatan molekul ini dinyatakan oleh:

$$\frac{N_{akhir}}{N_{awal}} = \frac{\exp(\epsilon_{akhir})}{\exp(\epsilon_{awal})} = \exp(-\epsilon_i) \tag{1.3}$$

Atau didapat:

$$\epsilon_i = \epsilon_{awal} - \epsilon_{akhir} \tag{1.4}$$

Boltzmann mengusulkan suatu fungsi distribusi Boltzmann ( $f_i$ ) keadaan umum dengan ungkapan:

$$\begin{aligned} f_i &= A \exp(-\epsilon_i) \\ &= A \exp(-\alpha m_i v_i^2) \end{aligned} \tag{1.5}$$

dimana  $A$  adalah suatu tetapan yang besarnya bergantung pada temperatur  $T$  sedangkan  $\alpha$  adalah suatu fungsi yang besarnya juga bergantung pada perubahan temperatur  $T$ , dengan ungkapan:

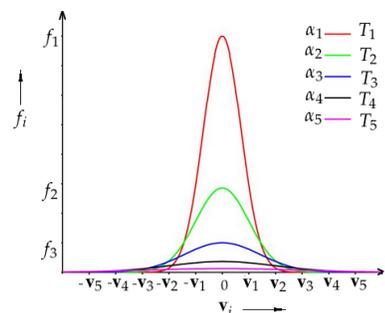
$$\alpha \sim \frac{1}{T} \tag{1.6}$$

Sedangkan harga dari energi kinetik  $\epsilon$  diungkapkan oleh:

$$\epsilon_i = -\alpha m_i v_i^2 \tag{1.7}$$

Persamaan 1.5 di atas menjelaskan bahwa dalam sistem yang diam pada temperatur tertentu ( $T_1$ ) akan menghasilkan probabilitas yang paling tinggi ( $f_1$ ) pada kecepatan rendah atau diam atau ( $v_i = 0$ ). Ungkapan ini dapat dilihat sebagai kurva pada Gambar 1.3. Perbedaan temperatur yang terjadi adalah:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &> \alpha_2 > \alpha_3 > \alpha_4 > \alpha_5 \\ T_1 &< T_2 < T_3 < T_4 < T_5 \end{aligned} \tag{1.8}$$



Gambar 1.3: Kurva probabilitas  $f_i$  terhadap  $v_i$ .

Dalam perkembangannya eksperimen Boltzmann dan tim mahasiswa doktornya melanjutkan dengan data yang lebih baik yaitu dengan kecepatan tinggi.

### 1.1.2 Distribusi Boltzmann pada berbagai Kecepatan

Distribusi kecepatan dengan kecepatan tinggi pada setiap molekul  $i$  ini diungkapkan dengan mengalikan persamaan 1.5 dengan kuadrat kecepatan yaitu  $v_i^2$ , sehingga didapat dalam bentuk:

$$f_i = Av_i^2 \exp(-\alpha m_i v_i^2) \quad (1.9)$$

Persamaan 1.9 ini dapat diungkapkan dengan perpaduan antara kurva fungsi parabola dari  $v_i^2$  dengan fungsi negatif eksponensial parabola dari  $e^{-v_i^2}$  terukur pada variasi temperatur ( $T_1, T_2, T_3$ ), dapat dilihat pada Gambar 1.4.

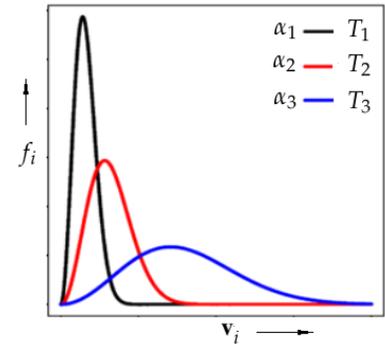
Dimana perbedaan temperatur ketiga contoh temperatur di atas adalah:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &> \alpha_2 > \alpha_3 \\ T_1 &< T_2 < T_3 \end{aligned} \quad (1.10)$$

Persamaan Boltzmann 1.9 ini lebih tepat secara eksperimental dibandingkan dengan persamaan Boltzmann 1.5.

Bersama dengan para mahasiswa program doktornya, Boltzmann mengembangkan persamaan 1.1 dan persamaan 1.9 di atas untuk menyelesaikan banyak persamaan yang berguna bagi perkembangan ilmu pengetahuan ilmu dasar yang lain diantaranya untuk ilmu kinetika kimia yang dikembangkan oleh Arrhenius dan ilmu elektrokimia yang dikembangkan oleh Nernst.

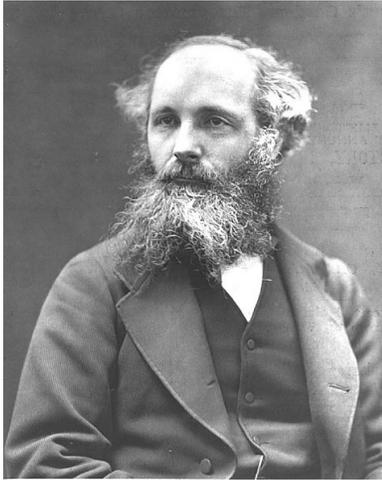
*high low vibrasi asimetri vibrasi simetri*



Gambar 1.4: Kurva distribusi Boltzmann pada variasi kecepatan  $v_i$  dan pada beberapa temperatur tetap  $T$ .

Gambar 1.5: Ludwig Eduard Boltzmann bersama mahasiswanya: Walther Nernst, Streintz, Svante Arrhenius, Hiecke, Aulinger, Eittingshausen, Klemeni, Hausmanninger, di Kota Graz, Austria, 1887 (Sumber: <https://www.anfrix.com/2006/10/lapromesa-de-boltzmann/>).

Arrhenius melanjutkan penelitian Boltzmann dalam menentukan konsep kinetika dan tetapan laju reaksi kimia,  $k_r$ , dengan Hukum Laju reaksi kimia dengan ungkapan:



Gambar 1.6: James Clerk Maxwell, penemu radiasi gelombang elektromagnetik dan kecepatan cahaya,  $c$ . (Sumber: <http://www.converter.cz>)

$$k_r = Af(T) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \quad (1.11)$$

dimana  $A$  adalah tetapan Arrhenius yang harganya dipengaruhi oleh temperatur  $T$  dan kecepatan  $v_i$  dari sistem yang mengandung molekul  $i$ . Sedangkan  $\varepsilon$  adalah besar energi aktivasi yang menentukan suatu tumbukan berlangsung reaktif menghasilkan produk reaksi.

## 1.2 Fungsi Distribusi Maxwell

Pada waktu dan tempat yang berbeda, Maxwell juga mengajukan hasil penelitiannya tentang distribusi suatu sistem molekul  $i$ . Ungkapan distribusi Maxwell dinyatakan oleh:

$$f_i = A \exp\left(-\beta m_i v_i^2\right) \quad (1.12)$$

dimana harga  $\beta$  adalah suatu fungsi yang harganya bergantung pada perubahan temperatur  $T$ , dengan ungkapan:

$$\beta \sim \frac{1}{T} \quad (1.13)$$

Persamaan 1.12 ini menghasilkan kurva yang hampir sama dengan persamaan 1.5, dan diungkapkan dengan kurva seperti pada Gambar 1.7. Dimana perbedaan temperatur  $T_i$  dinyatakan oleh:

$$\begin{aligned} \beta_1 &> \beta_2 > \beta_3 > \beta_4 > \beta_5 \\ T_1 &< T_2 < T_3 < T_4 < T_5 \end{aligned} \quad (1.14)$$

Pada kedua fungsi distribusi Maxwell dan fungsi distribusi Boltzmann adalah dibedakan oleh faktor fungsi temperatur  $T$  pada masing-masing  $\alpha$  dan  $\beta$ . Sehingga menghasilkan kurva yang tidak sama namun memiliki makna yang sama, yaitu pada kecepatan:

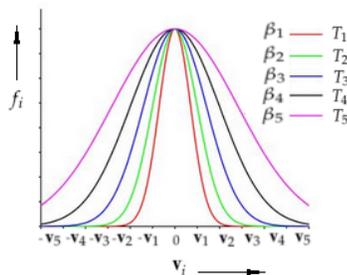
$$v_i = 0 \quad (1.15)$$

akan menghasilkan harga probabilitas yang paling tinggi. Hal ini karena proses distribusi molekul terjadi pada kondisi kecepatan rendah.

Maxwell kemudian melanjutkan dengan data distribusi kecepatan tinggi, dan hal yang sama dengan Boltzmann, Maxwell mengalikan persamaan 1.12 dengan kuadrat kecepatan  $v_i^2$ , sehingga dihasilkan:

$$f_i = Av_i^2 \exp\left(-\beta m_i v_i^2\right) \quad (1.16)$$

Persamaan distribusi Maxwell 1.16 ini adalah identik dengan persamaan distribusi Boltzmann 1.9, yang dibedakan ada faktor koefisien  $\alpha$  dan  $\beta$  pada masing-masing persamaan keduanya.



Gambar 1.7: Kurva probabilitas  $f_i$  terhadap  $v_i$ .

Persamaan distribusi Maxwell 1.16 ini dapat diungkapkan berupa kurva seperti yang tampak pada Gambar 1.8, dimana berlaku:

$$\begin{aligned} \beta_1 &> \beta_2 > \beta_3 \\ T_1 &< T_2 < T_3 \end{aligned} \quad (1.17)$$

### 1.2.1 Distribusi Maxwell-Boltzmann

Harga  $\alpha$  hasil penurunan persamaan Boltzmann 1.9 ini adalah identik dengan harga  $\beta$  hasil penurunan persamaan Maxwell 1.12, sehingga didapat bahwa:

$$\alpha = \beta \sim \frac{1}{T} \quad (1.18)$$

Boltzmann menjelaskan bahwa harga  $\alpha$  adalah besaran yang bergantung pada temperatur dengan memasukkan tetapan yang kemudian disebut sebagai tetapan Boltzmann,  $k$ , sehingga didapat:

$$\alpha = \frac{1}{2kT} \quad (1.19)$$

Sehingga gabungan dari kedua fungsi distribusi kecepatan Maxwell dan Boltzmann menghasilkan Distribusi Maxwell-Boltzmann, yaitu:

$$f_i = A v_i^2 \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2kT}\right) \quad (1.20)$$

selanjutnya perlu ditentukan harga tetapan  $A$  untuk melengkapi harga dari fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann.

### 1.2.2 Tetapan fungsi distribusi kecepatan, $A$

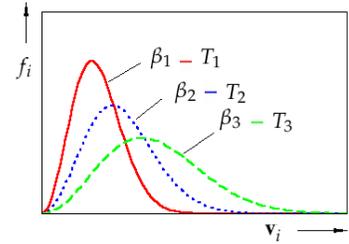
Harga tetapan  $A$  didapat dari perhitungan matematis dari teori kecepatan molekul yang terukur yang melibatkan jumlah molekul  $n$ , massa dari molekul  $m$ , serta temperatur yang terjadi dan besaran dari tetapan Boltzmann  $k$  itu sendiri, sehingga  $A$  diungkapkan sebagai:

$$A = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{3/2} \quad (1.21)$$

Sehingga didapat ungkapan fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann, yaitu:

$$f_i = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT}\right)^{3/2} v_i^2 \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2kT}\right) \quad (1.22)$$

kemudian persamaan distribusi Maxwell-Boltzmann ini akan dimodifikasi untuk menjelaskan peristiwa tumbukan antar molekul, baik tumbukan non reaktif maupun tumbukan reaktif.



Gambar 1.8: Kurva probabilitas  $f_i$  terhadap  $v_i$ .

## 1.3 Modifikasi Fungsi Distribusi Maxwell-Boltzmann

Fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann berkembang luas ke berbagai ilmu pengetahuan dasar salah satunya untuk mempelajari tumbukan antar molekul baik tumbukan non-reaktif maupun tumbukan reaktif. Perluasan fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann ini dilakukan salah satunya dengan memodifikasi persamaan fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann.

Persamaan fungsi distribusi Maxwell-Boltzmann dapat diungkapkan kembali menjadi:

$$f_i = n_i \left( \frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \mathbf{v}_i^2 \exp \left( -\frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2kT} \right) \quad (1.23)$$

$$= f_i(\mathbf{r}, \mathbf{v}_i, t)$$

Persamaan 1.23 ini menjadi persamaan yang sangat penting dalam modifikasi persamaan Boltzmann untuk berbagai kajian sistem tumbukan bereaksi kimia.

### 1.3.1 Sistem reaksi satu komponen

Untuk sistem bereaksi satu komponen, Prigogine and Xhrouet [1949] menjelaskan pengaruh reaksi kimia yang menjadi gangguan bagi fungsi distribusi kecepatan Maxwell-Boltzmann, sedangkan Xystris and Dahler [1978] telah mempelajari model transport momentum dalam campuran gas encer bereaksi. Shizgal and Karplus [1970] menjelaskan kontribusi sistem tak setimbang terhadap kecepatan reaksi melalui metoda gangguan Chapman-Enskog  $\zeta^{(r)}$  terhadap fungsi distribusi kecepatan, dengan ungkapan:

$$f_i = f_i^{(0)} + f_i^{(1)} + f_i^{(2)} + \dots \quad (1.24)$$

$$= f_i^{(0)} + \zeta f_i^{(1)} + \zeta^{(2)} f_i^{(2)} + \dots$$

Popielawski [1985] juga telah menerangkan teori interaksi antara reaksi kimia dan proses viskositas dalam gas-gas encer. Baradja [1988] yang mempelajari efek reaksi kimia pada proses viskositas dalam sistem campuran gas-gas.

Present [1959] mempelajari beberapa metoda deduktif teori mekanika statistik pada kinetika kimia, yang secara formal, mempelajari koreksi tatapan kecepatan reaksi kimia.

### 1.3.2 Sistem reaksi dua komponen

Sedangkan untuk sistem bereaksi dua komponen, Shizgal and Karplus [1971] menjelaskan kontribusi sistem campuran tak setimbang terhadap kecepatan



Gambar 1.9: Ilya Prigogine (Sumber: <https://www.nature.com/articles/424030a>).

reaksi melalui metoda isotermal sistem multi komponen. [Ross and Mazur \[1961\]](#) mempelajari beberapa metoda deduktif teori mekanika statistik pada kinetika kimia, yang secara formal, mempelajari koreksi tetapan kecepatan reaksi kimia.

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_i f_i &= \mathcal{D}_i f_i^{(0)} + \zeta \mathcal{D}_i f_i^{(1)} + \zeta^{(2)} \mathcal{D}_i f_i^{(2)} + \dots \\ J_{e,ij} &= J_{e,ij}^{(0)} + \zeta J_{e,ij}^{(1)} + \zeta^{(2)} J_{e,ij}^{(2)} + \dots \\ J_{r,i} &= J_{r,i}^{(0)} + \zeta J_{r,i}^{(1)} + \zeta^{(2)} J_{r,i}^{(2)} + \dots\end{aligned}\quad (1.25)$$

[Nowakowski and Popielawski \[1994\]](#) menyelesaikan persamaan Boltzmann-Lorentz guna mempelajari pengaruh reaksi kimia terhadap proses diffusi. [Imam-Rahayu \[1995a\]](#) mempelajari pengaruh reaksi kimia terhadap proses dalam campuran gas-gas, melalui penyelesaian persamaan Boltzmann tahap pendekatan Navier-Stokes.

### 1.3.3 Penyelesaian umum Persamaan Boltzmann

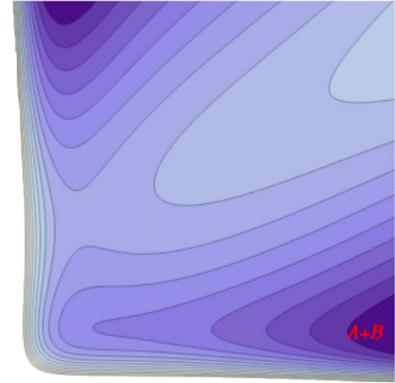
Secara umum penanganan masalah teori interaksi diatas, adalah melalui penyelesaian persamaan Boltzmann yang dimodifikasi akibat adanya reaksi kimia melalui cara gangguan Chapman-Enskog [[Imam-Rahayu, 1995a](#)]. Dimana, untuk sistem bereaksi satu komponen, telah diselesaikan tiga tahap pendekatan, yaitu: tahap pendekatan Euler yang menghasilkan penyelesaian berupa fungsi distribusi Maxwell dan persamaan perubahan tahap Euler, tahap pendekatan Navier-Stokes yang menghasilkan penyelesaian fungsi gangguan dan persamaan perubahan tahap Navier-Stokes, serta tahap pendekatan Burnett, dimana pada tahap ini diselesaikannya pada bagian linear dari persamaan Boltzmann yang diselesaikan.

$$J_{e,ii} + J_{e,ij} = -\mathcal{D}_i f_i - J_{r,i} \quad (1.26)$$

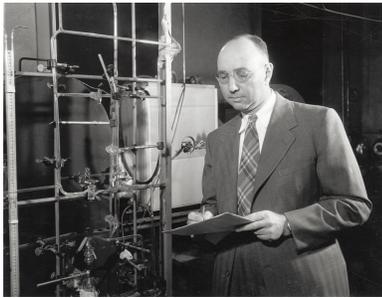
Sehingga dari ketiga penyelesaian ini, dapat juga dipelajari kesalahan azas Curie, yang melarang pengkaitan antara gaya-gaya dengan orde ketensoran yang berbeda partisinya. Sedangkan bagi sistem campuran bereaksi dua komponen penyelesaiannya baru pada tahap pendekatan Navier-Stokes, belum sampai pada tahap pendekatan Burnett. Hal ini dikarenakan pada tahap pendekatan Burnett membutuhkan persamaan perubahan tahap Navier-Stokes, yang mana sampai sekarang belum diturunkan orang [[Imam-Rahayu, 1995a](#)].

### 1.3.4 Dinamika tumbukan bereaksi

Besaran-besaran yang diukur di atas masih bersifat makroskopik, sehingga diperlukan teori-teori kinetika kimia yang meninjau reaksi kimia pada tingkat molekulnya. Untuk itu tinjauan secara mikroskopik dapat menjelaskan lebih jauh tentang adanya pengaruh dinamika tumbukan reaktif [[Martoprawiro, 1990](#)].



Gambar 1.10: Model kontur koordinat tumbukan reaksi dua komponen.



Gambar 1.11: Joseph Hirschfelder (Sumber: <https://Search.library.wisc.edu/digital/AIAI3ACF326ASY8W>).

Dalam dinamika tumbukan reaktif tingkat molekular, tidak hanya penting untuk memahami sifat reaktivitas kimia tetapi juga untuk sistem tak setimbang [Levine and Bernstein, 1974]. Sehingga tumbukan reaktif mempunyai hubungan dengan proses-proses transport yang dipengaruhi reaksi kimia. Proses-proses transport yang dipengaruhi reaksi kimia, pada tingkat pendekatan lebih tinggi, akan menghasilkan koreksi terhadap fungsi distribusi kecepatan, walaupun koreksi yang sangat kecil [Hirschfelder et al., 1964].

Dalam buku ini akan dipelajari modifikasi bentuk-bentuk persamaan perubahan sampai tahap pendekatan Navier-Stokes akibatnya adanya reaksi kimia dalam sistem campuran gas dua komponen, melalui metode Enskog dan penyelesaian persamaan Boltzmann melalui metoda gangguan Chapman-Enskog. Diharapkan pada tahap pendekatan Navier-Stokes ini muncul transport baru dalam teori kinetika kimia, yang diusulkan oleh Shizgal and Karplus [1970], yaitu transport reaktif kimia (*chemical reactive flux*) dan koefisien transport reaktif (*reactive transport coefficient*). Sehingga nantinya pada tahap pendekatan Burnett, dapat diharapkan mulai terdapat pengaruh reaksi kimia terhadap proses-proses transport termasuk harga-harga besaran transport sistem, seperti: koefisien viskositas, koefisien hantaran kalor dan koefisien difusi. Dan selanjutnya akan diperiksa lebih lanjut kesesuaiannya dengan azas Curie [Imam-Rahayu, 1995a].

Diharapkan dalam buku ini akan memberi sumbangan bagi pengembangan teori kinetik gas, khususnya teori interaksi antara reaksi kimia dan proses-proses transport dalam sistem bereaksi campuran gas-gas [Imam-Rahayu, 1995a]. Dan juga merupakan landasan dari termodinamika proses-proses tak reversibel.

# 2

## *Persamaan Boltzmann dan Dinamika Reaksi Molekular*

KINETIKA KIMIA dapat dijelaskan dari kelakuan molekul, ada tiga tingkat pendekatan untuk mengembangkan teori kinetika kimia, yang berusaha menjelaskan reaksi sederhana yaitu: teori tumbukan, teori kompleks teraktivasi dan dinamika reaksi molekular [Martoprawiro, 1990].

### 2.1 Dari Kinetika ke Dinamika

Pada awal abad ke 20, studi tentang reaktivitas telah didominasi dengan pertanyaan:

1. Bagaimana terjadinya proses suatu reaksi dan bagaimana laju kinetiknya? [Zewail, 2000]
2. Bagaimana kebolehjadian suatu reaksi? [Imam-Rahayu, 1995a]
3. Bagaimana bentuk kebolehjadian reaksi terhadap energi translasi dari reaktan? [Shizgal and Karplus, 1970]
4. Bagaimana hasil reaksi terdistribusi selama dalam tingkat energi transisi, energi ‘puncak gunung’ antara reaktan dan produk? [Levine, 1995]

Savante Arrhenius telah memberikan suatu deskripsi tentang adanya perubahan laju reaksi kimia terhadap temperatur dan dirumuskan, pada tahun 1889, dalam bentuk tetapan laju reaksi kimia [Zewail, 2000]:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2.1)$$

Tetapi informasi yang diberikan sangat sedikit, sehingga belum menjawab pertanyaan diatas. Suatu keadaan transisi: tentang tumbukan molekul, energi



Gambar 2.1: Ahmed Zewail (Sumber: <https://www.zewailcity.edu.eg/main/post-details.php-lang=endalias=zewail>).

transfer, ikatan kimia yang putus dan terbentuk, adalah fokus dari area dinamika reaksi molekular [Brown et al., 1994], sehingga dengan konsep dinamika reaksi molekular, maka pertanyaan-pertanyaan di atas akan terjawab [Levine, 1995].

Dan selama ini dinamika reaksi molekular dibantu oleh suatu program komputer intruksional untuk menerangkan interaktif dinamika tumbukan reaktif dari dua molekul [Reid et al., 1999].



Gambar 2.2: Muhamad Abdulkadir Martoprawiro (Sumber: <https://lppm.itb.ac.id/id/muhamad-a-martoprawiro>).

## 2.2 Tumbukan Reaktif

Konsep dasar dari teori tumbukan adalah partikel bertumbukan dengan frekuensi yang dihitung dari teori kinetik gas, dan reaksi terjadi jika tumbukan cukup berenergi, yaitu melalui konsep penampang lintang tumbukan (collision cross-section). Ketakcocokan yang mula-mula muncul adalah akibat tidak diperhitungkannya pengaruh orientasi tumbukan, walaupun konsep energi pengaktifan telah digunakan. Koreksi dilakukan dengan memunculkan konsep penampang lintang reaktif (reactive cross-section), yang memperhitungkan efek sterik atau kebolehjadian reaksi [Martoprawiro, 1990].

### 2.2.1 Penampang lintang tumbukan

Seperti yang telah dijelaskan pada bab sebelumnya tentang teori hamburan tumbukan, maka penampang lintang tumbukan adalah [Levine and Bernstein, 1974]:

$$d\sigma \equiv 2\pi\pi b db = \frac{d\delta_{AB}}{d\Omega} d\Omega \quad (2.2)$$

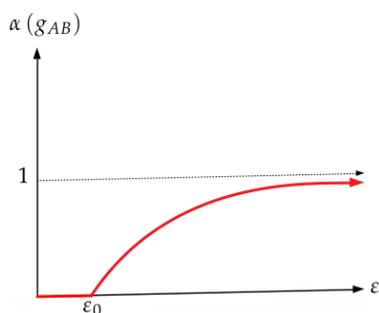
dan diperoleh

$$\sigma = \pi\delta_{AB}^2 \quad (2.3)$$

Selanjutnya  $\sigma$  disebut juga sebagai potensial intermolekular realistik (*realistic intermolecular potentials*). Pada perolehan ini, merupakan landasan untuk mempelajari tumbukan molekular reaktif (*reactive molecular collision*) [Levine and Bernstein, 1974].

### 2.2.2 Kebolehjadian Tumbukan Reaktif

Dalam mempelajari tumbukan molekular reaktif sangat tergantung pada kebolehjadian reaksi,  $\alpha(g_{AB})$ , dimana kebolehjadian reaksi ini sangat diperlukan untuk menentukan jenis tumbukan reaktif dalam penyelesaian modifikasi persamaan Boltzmann. Kebolehjadian reaksi akan mempengaruhi besar *reactive cross section*, yang selanjutnya akan menentukan tetapan laju reaksi,  $k_r$  [Shizgal and Karplus, 1970].



Gambar 2.3: Hubungan kebolehjadian reaksi dengan energi kinetik: Model *the line-of-centers kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw-Hill, Singapura, 1995).

Secara sistematis penampang lintang reaktif merupakan perkalian antara penampang lintang tumbukan dengan kebolehjadian reaksi, yaitu [Levine and Bernstein, 1974], yaitu:

$$\sigma_r = \pi \delta_{AB}^2 \alpha(g_{AB}) \tag{2.4}$$

Dari kebolehjadian reaksi ini, muncullah teori tumbukan bola keras (*hard-sphere collision theory*), yang secara umum dibedakan menjadi dua model reaksi [Levine, 1995] :

1. Model reaksi energi kinetik garis pusat (*the line-of-centers kinetic energy*) yang dapat dilihat pada Gambar 2.3
2. Model reaksi energi kinetik relatif (*relative kinetic energy*) yang dapat dilihat pada Gambar 2.4.

Model reaksi inilah yang akan mempengaruhi besarnya tetapan laju suatu reaksi kimia. Seperti yang telah dijelaskan pada persamaan ??, yang dapat disingkat kembali menjadi:

$$\begin{aligned} k_r^{(0)} &= \frac{\pi \delta_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu}} \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty \epsilon \alpha(g_{AB}) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \\ &= AT^{-3/2} \int_0^\infty \epsilon \alpha(g_{AB}) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) d\epsilon \end{aligned} \tag{2.5}$$

dimana A adalah tetapan Arrhenius yang memiliki harga:

$$A = \frac{\pi \delta_{AB}^2}{\sqrt{\pi \mu}} \left(\frac{2}{k}\right)^{3/2} \tag{2.6}$$

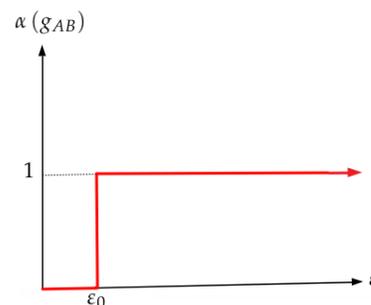
Secara kinetik, tetapan laju reaksi ini terselesaikan dengan menentukan model kebolehjadian reaksinya.

### 2.2.3 Fluks reaktif

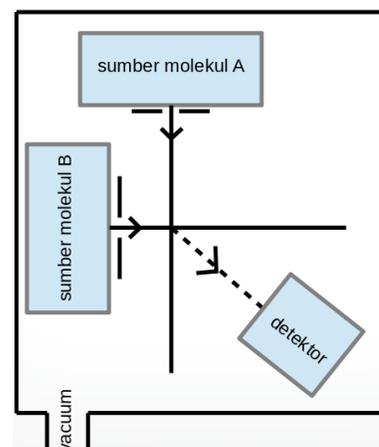
Pada masa tumbukan reaktif, maka dalam perkembangannya didukung oleh perkembangan percobaan berkas molekul silang (*crossed molecular beams*) [Martoprawiro, 1990]. Inti dari percobaan ini adalah pengamatan hamburan berkas molekul A oleh berkas molekul B yang bergerak menyilang.

Energi translasi molekul dapat diatur dengan jaringan pemilih kecepatan. Alat yang lebih baru dapat mengatur energi vibrasi awal molekul dengan eksitasi selektif dengan laser [Zewail, 2000], dan mengatur orientasi tumbukan dengan medan listrik [Martoprawiro, 1990],[Levine and Bernstein, 1974].

Detektor dapat mencatat distribusi angular dari produk tumbukan reaktif dan distribusi tingkat-tingkat energi vibrasi molekul [Martoprawiro, 1990]. Distribusi produk tersebut dinyatakan sebagai fluks reaktif tumbukan atau fluks reaktif kimia (*chemical reactive flux*) [Shizgal and Karplus, 1970],[Levine and



Gambar 2.4: Hubungan kebolehjadian reaksi dengan energi kinetik: Model *relative kinetic energy* (Sumber: Ira N. Levine, Physical Chemistry, McGraw- Hill, Singapura, 1995).



Gambar 2.5: Diagram skema alat berkas molekul silang (diadopsi dari: Ira N. Levine, Physical Chemistry, Mc-Graw-Hill Singapura, 1995).

Bernstein, 1974], yang secara identik telah diungkapkan oleh persamaan ??  
Adapun bentuk umumnya adalah:

$$k_r = \frac{1}{2n_A n_B} \langle J_r(f_A, f_B) \rangle_A + \frac{1}{2n_A n_B} \langle J_r(f_B, f_A) \rangle_B \quad (2.7)$$

Atau dapat dituliskan kembali sebagai

$$2n_A n_B k_r = \langle J_r(f_A, f_B) \rangle_A + \langle J_r(f_B, f_A) \rangle_B \quad (2.8)$$

Persamaan fluks reaktif kimia ini telah diselesaikan pada bab sebelumnya melalui metoda Enskog sampai tahap penyelesaian yang diinginkan. Dan pada penyelesaian persamaan Boltzmann sampai tahap pendekatan Navier-Stokes, fluks reaktif kimia ini terkoreksi dengan munculnya koefisien transport reaktif.

Sedangkan untuk memberikan gambaran fisiknya diperlukan peranan dinamika tumbukan reaktif terutama pada kebolehdjadian reaksi dan permukaan energi potensial.

Fluks reaktif kimia sangat dipengaruhi oleh tetapan laju reaksi, namun untuk dapat menggambarkan secara molekulnya, maka dalam menentukan hukum laju reaksi, diperlukan teori kompleks teraktif, yang akan lebih dijelaskan dalam teori permukaan energi potensial.

### 2.3 Permukaan energi potensial

Ilustrasi tumbukan berkas molekul molekul *A* oleh berkas molekul *B* di atas dapat diterangkan melalui konsep permukaan energi potensial (*Potential Energy Surface*), dimana molekul *B* diasumsikan tidak bulat. Sehingga dapat diaplikasikan untuk reaksi



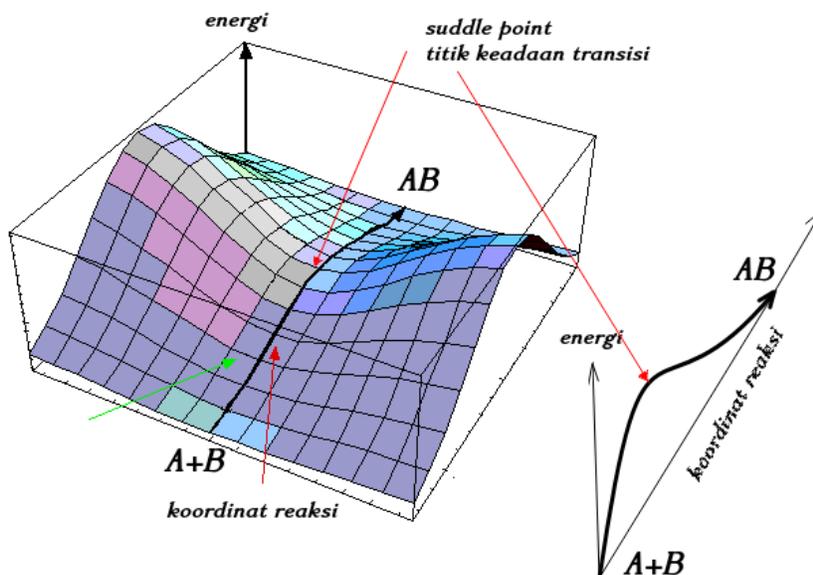
Konsep ini menerangkan dua molekul tersebut yang dapat bereaksi akan mengalami peningkatan energi potensial jika saling berdekatan, hingga akhirnya mencapai energi potensial maksimum, dengan menelusuri ‘lembah’ potensial. Dari titik naksimal ini, yang disebut titik pelana (*saddle point*), kedua molekul dapat memperkecil energi potensialnya dengan menghasilkan produk reaksi.

Keadaan sistem molekul pada titik maksimum energi potensial disebut keadaan transisi. Dengan cara pandang ini juga, teori kompleks teraktifkan menurunkan tetapan laju reaksi. Ilustrasi ini dapat digambarkan seperti pada gambar 3.3, di bawah ini. Dari konsep permukaan energi potensial ini, muncullah konsep koordinat reaksi, yang merupakan penjelasan perspektif dari permukaan energi potensial [Martoprawiro, 1990].

Semua interaksi antara molekul di atas berada dalam suatu permukaan potensial energi, dan setiap reaksi kimia akan melalui lintas tumbukan *trajectory*

dalam permukaan energi potensial tersebut [Shizgal and Karplus, 1970],[Levine and Bernstein, 1974].

Secara teori maupun eksperimen, maka prinsip pendekatan *Potential Energy Surface* dan koordinat reaksi ini dipengaruhi oleh tetapan laju reaksi kimia [Levine and Bernstein, 1974]. Terutama pada fungsi kebolehjadian reaksi kimia,  $\alpha(g_{ij})$ , dan energi aktivasi,  $\varepsilon_0$ . Ilustrasi dari model permukaan energi potensial dan persepektifnya sebagai kurva energi versus koordinat reaksi dapat dilihat pada Gambar 2.6 berikut.



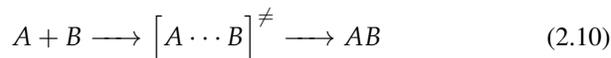
Gambar 2.6: Model Permukaan energi potensial dan persepektifnya sebagai koordinat reaksi kimia.

Dengan demikian, konsep permukaan energi potensial ini dapat memprediksi keadaan transisi (*saddle point*), energi aktivasi dan distribusi hasil reaksi atau fluks reaktif kimia [Levine and Bernstein, 1974]. Fluks reaksi kimia, suatu konsep dari Karplus [Shizgal and Karplus, 1970], adalah fluks yang penting dalam kinetika tumbukan reaktif, yang akan menerangkan aliran konsentrasi keadaan transisi pada titik pelana dalam permukaan energi potensial. Perumusannya telah dijelaskan pada bab sebelumnya hingga pada tahap pendekatan Navier-Stokes.

## 2.4 Teori Keadaan transisi

Salah satu tujuan dari konsep keadaan transisi adalah untuk menentukan, secara dinamika, hukum laju reaksi. Teoro kompleks teraktifan meninjau reaksi sebagai pembentukan kompleks teraktifan  $[A \cdots B]^\ddagger$ , diikuti perubahan menjadi hasil reaksi dengan tetapan laju reaksi  $k_r^\ddagger$  [Martoprawiro, 1990],[Levine, 1995]

, yaitu:



Dua masalah yang akan diselesaikan melalui teori ini adalah penentuan  $k_r^{\ddagger}$  dan  $[AB]^{\ddagger}$ . Dalam bentuknya yang sederhana, persamaan reaksi ini dianggap berupa suatu kesetimbangan. Kedua masalah ini dipecahkan oleh teori dasar yaitu termodinamika statistik dan di sini kita melihat teori ini meninjau kinetika kimia dari aspek mikroskopiknya, karena pada penentuan fungsi partisinya, tingkat energi translasinya, energi vibrasi molekuler, sudut ikatan, dll [Martoprawiro, 1990], dan harga tetapan kesetimbangan diungkapkan oleh: [Zewail, 2000],[Barrow, 1996].

$$K^{\ddagger} = \frac{[A \cdots B]^{\ddagger}}{[A][B]} = \frac{q_{(AB)^{\ddagger}}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{U_{(AB)^{\ddagger}}}{RT}\right) \quad (2.11)$$

dimana  $K^{\ddagger}$  adalah tetapan kesetimbangan keadaan transisi,  $q$  adalah fungsi partisi dan  $U_{(AB)^{\ddagger}}$  adalah perbedaan energi antara molekul  $A$  dan molekul  $B$ , sedangkan  $q_{(AB)^{\ddagger}}$  adalah fungsi partisi bagi keadaan transisi serta  $q_{(A)}$ ,  $q_{(B)}$  adalah fungsi partisi bagi molekul  $A$  dan molekul  $B$ .

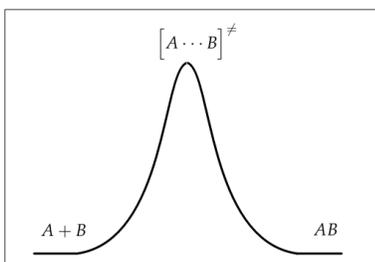
Dari teori keadaan transisi, maka bila  $V$  adalah laju reaksi [Barrow, 1996], maka didapat perumusan yang berasal dari konsep termodinamika statistik, yaitu dengan terlibatnya besaran fisika kuantum  $\left(\frac{kT}{h}\right)$ , maka didapat:

$$\begin{aligned} V &= \nu_{AB} K^{\ddagger} [A][B] \\ &= \nu_{AB} \left(\frac{kT}{h\nu_{AB}}\right) \frac{q_{(AB)^{\ddagger}}}{q_A q_B} \exp\left(-\frac{U_{(AB)^{\ddagger}}}{RT}\right) [A][B] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dimana  $\nu_{AB}$  adalah frekuensi tumbukan,  $h$  adalah tetapan Planck dan  $\left(\frac{kT}{h}\right)$  adalah harga fungsi partisi vibrasi untuk reaksi berlangsung cepat [Zewail, 2000]. Keadaan transisi ini berlangsung sangat cepat, yaitu berkisar 1 hingga 10 fs (*femto second*) [Zewail, 2000]. Penjabaran persamaan ini menghasilkan hukum kecepatan reaksi yang hasilnya identik dengan dari penurunan melalui teori kinetik gas, yaitu: [Zewail, 2000],[Barrow, 1996]

$$k_r^{\ddagger} = \frac{kT}{h} \frac{q_{(AB)^{\ddagger}}}{q_{A,trans} q_{B,trans}} \exp\left(-\frac{U_{(AB)^{\ddagger}}}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Dimana  $q_{(AB)^{\ddagger}}$  adalah fungsi partisi translasi dan  $q_{(AB)^{\ddagger}}^{vib}$  adalah fungsi partisi vibrasi, pada titik transisi  $[A \cdots B]^{\ddagger}$ , secara berturut-turut, dengan ungkapan masing-masing:



Gambar 2.7: Diagram koordinat reaksi dan hubungan antara kompleks teraktifasi dengan keadaan transisi untuk menjelaskan perumusan tetapan laju reaksi (diadopsi dari: Ahmed Zewail, *J.Phys. Chem.*, **104**, 5660, 2000.

1. Fungsi partisi translasi pada titik transisi:

$$q_{(AB)_{trans}}^{\ddagger} = \left( \frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.14)$$

2. Fungsi partisi translasi molekul  $i$ :

$$q_{(i)_{trans}}^{\ddagger} = \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.15)$$

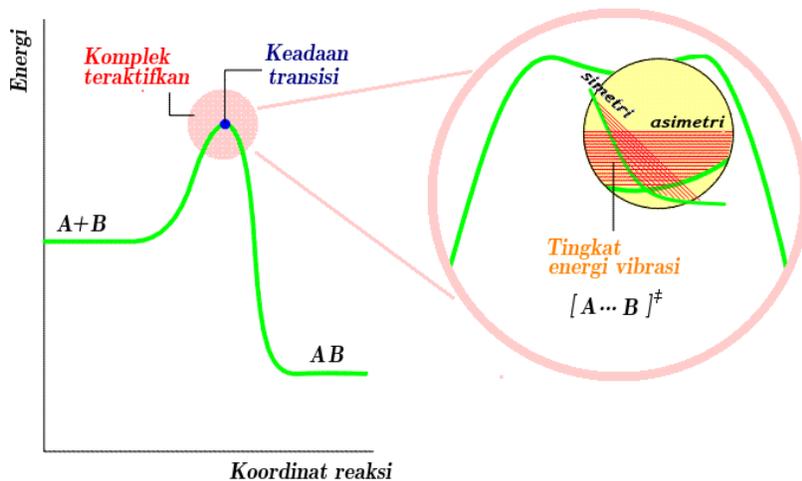
3. Fungsi partisi vibrasi pada titik transisi:

$$q_{(AB)_{vib}}^{\ddagger} = \frac{8\pi^2(\delta_A + \delta_B)^2 \mu kT}{h^2} \quad (2.16)$$

Dari ketiga harga fungsi partisi di atas maka didapat:

$$k_r^{\ddagger} = (\delta_A + \delta_B)^2 \left( \frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{U_{(AB)_{\ddagger}}}{RT}\right) \quad (2.17)$$

Dari hasil di atas maka dapat diperoleh suatu informasi bahwa tetapan laju reaksi dari hasil teori keadaan transisi  $k_r^{\ddagger}$  pada persamaan 2.17 adalah identik dengan tetapan laju reaksi dari hasil teori kinetik gas  $k_r^{(0)}$  pada persamaan ?? sehingga dapat diungkapkan bahwa:



Gambar 2.8: Ilustrasi pada keadaan transisi dan kompleks teraktifasi untuk menunjukkan adanya konsentrasi pada keadaan transisi sebagai fluks reaktif kimia.

$$k_r^{\ddagger} \sim k_r^{(0)} \quad (2.18)$$

Dari persamaan 2.18 ini, menunjukkan bahwa tetapan laju reaksi pada ilustrasi permukaan energi potensial adalah berada pada titik pelana atau pada keadaan transisi [Barrow, 1996].

Dari Gambar 2.8 ini, maka persamaan 2.18 dapat lebih difahami kaitan antara tetapan laju dari teori kompleks teraktifasi,  $k_r^\ddagger$ , yang lebih menekankan pada konsep tumbukan penampang lintang reaktif.

Untuk lebih memudahkan pemahaman konsep ini, maka akan dijelaskan pada konsep permukaan energi potensial seperti pada Gambar 2.8

Dari analisa gambar tersebut dapat dijelaskan lebih jauh tentang teori kompleks teraktifasi atau keadaan transisi adalah ilustrasi fluks reaktif kimia pada keadaan transisi.

Aliran fluks reaktif kimia pada keadaan transisi adalah sesuai dengan arah vibrasi asimetri, yaitu vibrasi yang menghasilkan produk. Arah vibrasi simetri ‘terjebak’ dalam potensial serupa Lennard-Jones, suatu potensial untuk sistem tiga partikel [Martoprawiro, 1990].



Gambar 2.9: Sir John Edward Lennard-Jones, seorang fisikawan teori dari Inggris. (Sumber: <https://www.findagrave.com/memorial/48972206/john-edward-lennard-jones>)

## 2.5 Model Permukaan Energi Potensial

### 2.5.1 Potensial Energi 2 Dimensi

Dalam menentukan model permukaan energi potensial, maka diperlukan model kurva energi potensial dua dimensi. Ada banyak model kurva energi potensial yang menghubungkan antara besaran energi dengan variabel jarak atau variabel lainnya. Lennard-Jones memberi model kurva energi potensial bagi tumbukan antar dua molekul, dengan ungkapan:

$$\varepsilon = 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(AB)}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(AB)}} \right)^6 \right] \quad (2.19)$$

Bila diungkapkan dalam bentuk kurva maka dapat dilihat pada Gambar 2.10. Dimana interaksi antara molekul A dengan molekul B akan terjadi pada titik seimbang dengan energi sebesar  $\varepsilon_0$ , sedangkan  $r_{(A+B)}$  adalah jarak antara molekul A dengan molekul B, serta  $\delta_{AB}$  adalah jarak antar molekul yang bertepatan dengan sumbu  $r_{AB}$ , dan kurva persamaan ini dapat dilihat pada Gambar 2.10

Persamaan energi potensial Lennard-Jones 2.19 ini adalah dasar dalam menurunkan persamaan permukaan energi potensial Lennard-Jones tiga dimensi.

### 2.5.2 Permukaan Energi Potensial

Penentuan permukaan energi potensial atau PEP (*Potential Energy Surface*) Lennard-Jones 3D berdasarkan potensial Lennard-Jones (12-6). Prosedur yang digunakan adalah dengan analisa fungsi empirik melalui cara fungsi *switching* [Levine and Bernstein, 1974], yaitu:

$$\varepsilon(x, y) = g_A(x) f_A(y) + g_B(y) f_B(x) \quad (2.20)$$

dimana  $g_A(x)$  dan  $g_B(y)$  adalah energi potensial spektroskopik Lennard-Jones yang telah diketahui, yang juga dapat menentukan besaran energi aktivasi,  $\epsilon_0$ . Sedangkan  $f_A(y)$  dan  $f_B(x)$  adalah fungsi sisipan (*switching*) yang rumusnya dapat disesuaikan dengan model tumbukan reaktif yang terjadi [Levine and Bernstein, 1974].

Untuk bentuk energi potensial spektroskopik Lennard-Jones di atas dapat diungkapkan dalam bentuk:

$$\begin{aligned} g_A(x) &= 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{x} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{x} \right)^6 \right] \\ g_B(y) &= 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{y} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{y} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

Sedangkan untuk harga  $f_A(y)$  dan  $f_B(x)$  adalah bervariasi dan ditentukan sebagai:

$$\begin{aligned} f_A(y) &= y^{(0)}, y^{(1)}, y^{(2)}, \dots \\ f_B(x) &= x^{(0)}, x^{(1)}, x^{(2)}, \dots \end{aligned} \quad (2.22)$$

Maka diusulkan model potensial Lennard-Jones (12-6) tiga dimensi (3D), bagi reaksi:



Akan menghasilkan beberapa model PEP yang tergantung pada fungsi-fungsi yang berbeda, dan dapat diuraikan pada pembahasan selanjutnya.

### 2.5.3 PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(0)}$ , $f_i = x^{(0)}$

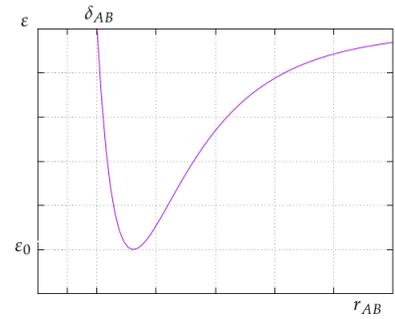
Pada kajian tentang tumbukan reaktif antar molekul, maka dipilih harga:

$$\begin{aligned} f_A(y) &= y^{(0)} = 1 \\ f_B(x) &= x^{(0)} = 1 \end{aligned} \quad (2.24)$$

Persamaan PEP Lennard-Jones untuk bagian ini adalah:

$$\begin{aligned} \epsilon(x, y) &= 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{x} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{x} \right)^6 \right] \\ &+ 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{BA}}{y} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{BA}}{y} \right)^6 \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Pada bagian ini diungkapkan bahwa:



Gambar 2.10: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 2 dimensi.

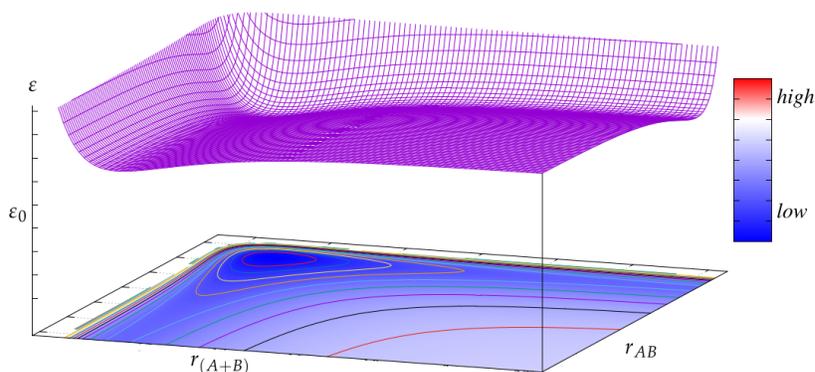
$$\begin{aligned}x &= r_{(A+B)} \\y &= r_{AB}\end{aligned}\quad (2.26)$$

Sehingga didapat:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r_{(A+B)}, r_{AB}) &= 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^6 \right] \\ &+ 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^6 \right]\end{aligned}\quad (2.27)$$

Persamaan 2.26 ini menghasilkan grafik tiga dimensi yang dapat dilihat pada Gambar 2.11.

Gambar 2.11: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil.



#### 2.5.4 PEP Lennard-Jones untuk $f_i = y^{(1)}$ , $f_i = x^{(1)}$

Pada kajian tentang tumbukan reaktif antar molekul, maka dipilih harga:

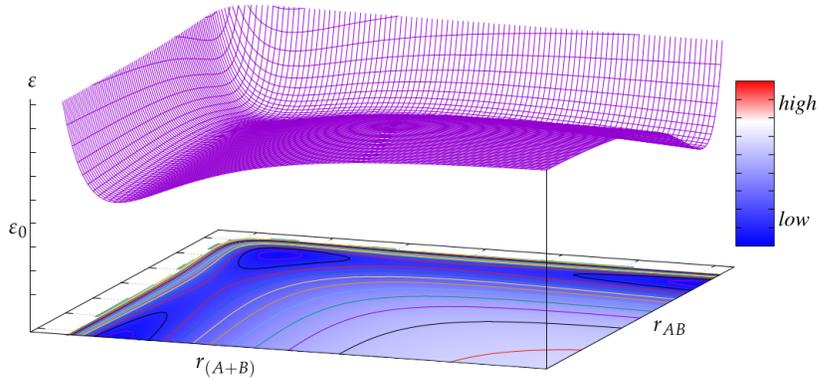
$$\begin{aligned}f_A(y) &= y^{(1)} = y \\ f_B(x) &= x^{(1)} = x\end{aligned}\quad (2.28)$$

Persamaan PEP Lennard-Jones untuk bagian ini adalah:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r_{(A+B)}, r_{AB}) &= 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^6 \right] r_{AB} \\ &+ 4\varepsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^6 \right] r_{(A+B)}\end{aligned}\quad (2.29)$$

Persamaan 2.29 ini menghasilkan kurva PEP seperti pada Gambar 2.12

Gambar 2.12: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk.



2.5.5 PEP Lennard-Jones untuk  $f_i = y^{(2)}, f_i = x^{(2)}$

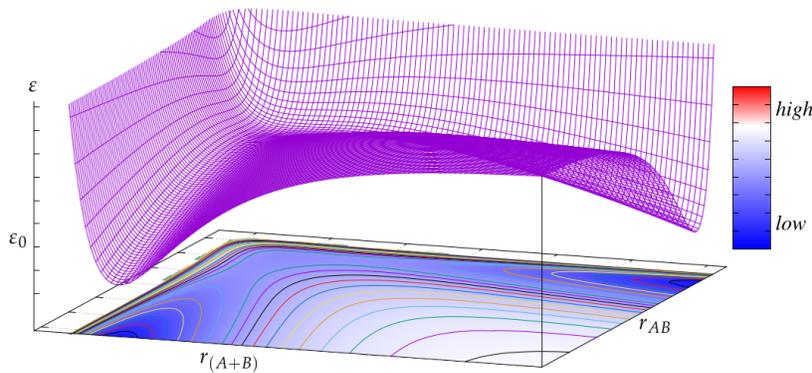
Pada kajian tentang tumbukan reaktif antar molekul, maka dipilih harga:

$$\begin{aligned} f_A(y) &= y^{(2)} = y^2 \\ f_B(x) &= x^{(2)} = x^2 \end{aligned} \tag{2.30}$$

Persamaan PEP Lennard-Jones untuk bagian ini adalah:

$$\begin{aligned} \epsilon(r_{(A+B)}, r_{AB}) &= 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{AB}}{r_{(A+B)}} \right)^6 \right] r_{AB}^2 \\ &+ 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^{12} - \left( \frac{\delta_{BA}}{r_{AB}} \right)^6 \right] r_{(A+B)}^2 \end{aligned} \tag{2.31}$$

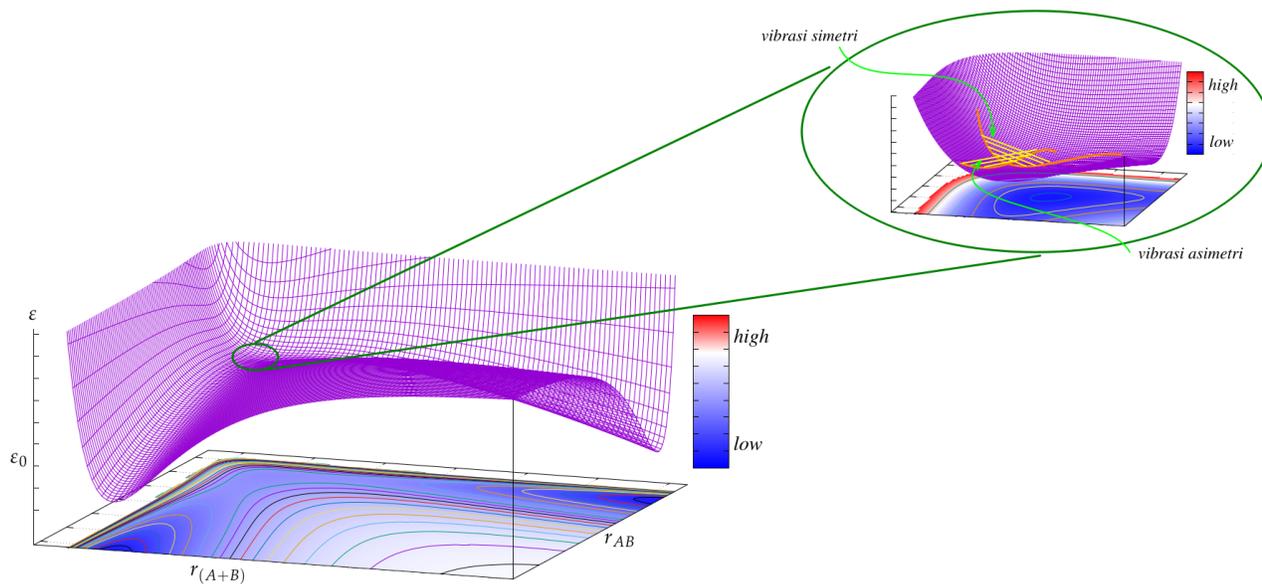
Persamaan 2.31 ini menghasilkan kurva PEP seperti pada Gambar 2.13



Gambar 2.13: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk.

Ketiga persamaan permukaan energi potensial di atas berguna untuk menentukan keadaan transisi dan energi aktivasi serta memberikan gambaran tentang adanya fluks reaktif kimia serta koefisien transport reaktif.

Dari ketiga Gambar di atas dapat dijelaskan fluks reaktif kimia yang mengandung koefisien transport reaktif, yang telah diperoleh, dihitung pada saat keadaan transisi. Yaitu keadaan dimana molekul reaktan berada pada kurva 'serupa' Lennard-Jones tersebut. Dengan demikian konsentrasi molekul transisi dapat dirumuskan melalui fluks reaktif tersebut.



Gambar 2.14: Permukaan Energi Potensial Lennard-Jones (12-6) 3 dimensi bagi kondisi transisi yang lebih stabil, namun masih dapat menghasilkan produk.

Dengan model permukaan energi potensial dapat dihasilkan untuk menjelaskan adanya fluks reaktif kimia, yaitu pada saat terjadinya keadaan transisi sistem reaktan, seperti yang telah dijelaskan pada Gambar 2.8 di atas.

# 3

## Tumbukan & Dinamika Molekul

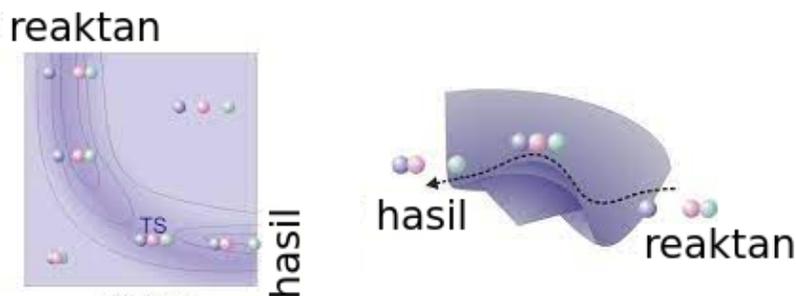
TUMBUKAN ANTAR DUA MOLEKUL/ATOM dapat menghasilkan suatu hasil kimia bila melampaui energi aktivasinya dan tumbukannya haruslah tumbukan *asimetry*. Lembah-lembah permukaan energi potensial adalah kumulan dari energi potensial vibrasi dari molekul yang bertumbukan.

### 3.1 Permukaan Energi Potensial

#### 3.1.1 Kontur permukaan energi

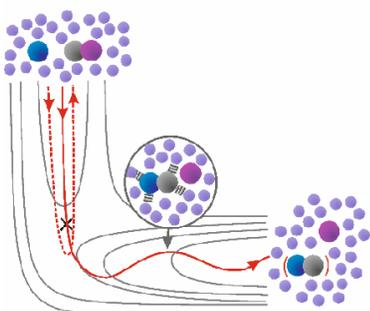
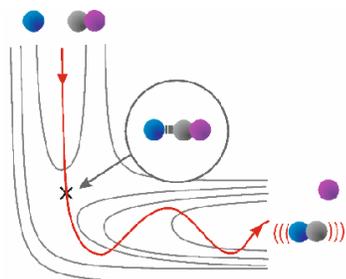
Berbeda dengan kurva energi versus koordinat rekasi kimia, maka kontur permukaan energi adalah sudut pandang dari atas terhadap permukaan energi potensial.

Kontur permukaan energi ini sangat berguna untuk membantu memahami lintasan tumbukan antar molekul, dengan penjelasan sebagai berikut:

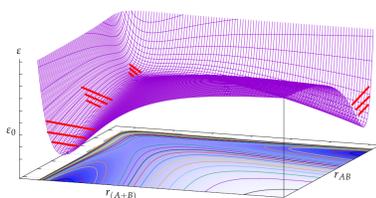


Gambar 3.1: Kontur dari Permukaan Energi Potensial suatu reaksi.

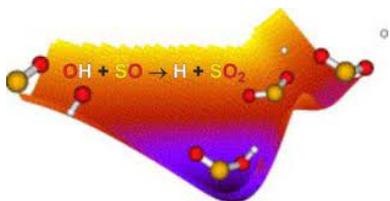
1. Kondisi reaktan adalah saat mula dua molekul/atom mulai proses bertumbukan, saat awal molekul bervibrasi akibat kedua molekul saling berdekatan.
2. Energi vibrasi mulai meningkat seiring waktunya menuju posisi puncak atau



Gambar 3.2: Kontur dari Permukaan Energi Potensial suatu reaksi.



Gambar 3.3: Kontur dari Permukaan Energi Potensial suatu reaksi.



Gambar 3.4: Kontur Permukaan Energi Potensial untuk keadaan transisi yang stabil.

menuju titik pelana.

- Keadaan transisi atau transition state (TS) akan dilalui bila energi aktivasi terlampaui.
- di titik TS terjadi vibrasi kecil yaitu vibrasi asimetri atau vibrasi simetri.
- Bila vibrasinya asimetri maka tumbukan dua molekul tersebut akan menuju ke keadaan hasil reaksi.

### 3.1.2 Lintasan reaksi kimia

Kontur dari permukaan energi potensial akan memudahkan pengamatan dari tumbukan molekul yang melintasi lembah-lembah energi potensial vibrasi. Lintasan tumbukan tersebut memberi informasi:

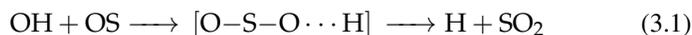
- Jalan dari lintasan ini berliku-liku menunjukkan bahwa peristiwa vibrasi berlangsung dengan tingkat vibrasi yang berbeda-beda atau naik dan turun tergantung dari energi tumbukan yang terjadi.
- Lintasan reaksi ini berlangsung terus hingga melampaui titik pelana (*triple point*) atau titik keadaan transisi suatu reaksi kimia.
- Bila hanya melihat dari kontur permukaan energinya saja maka hanya akan terlihat arah lintasanya ke kiri dan ke kanan, namun sebenarnya dapat juga berlangsung naik dan turun, bila dilihat dari permukaan energi potensial.
- Sesungguhnya lintasan tersebut adalah tergantung pada eksitasi tingkat energi vibrasi dari kedua molekul.
- Semua lembah energi adalah tingkat-tingkat energi vibrasi. Hal ini karena jumlah energi potensial vibrasi adalah sangat banyak dan tidak berhingga, rapat membentuk lembah-lembah energi vibrasi.
- Pada titik transisi maka vibrasinya berubah menjadi vibrasi kawah, dimana vibrasi kawah inilah yang menentukan vibrasinya asimetri ataukah vibrasi simetri.

### 3.1.3 Keadaan Transisi yang Stabil

Keadaan transisi suatu reaksi bisa berlangsung dengan cukup lama, hal ini dikarenakan pada titik keadaan transisi tersebut menghasilkan kawah vibrasi yang cukup besar.

Kondisi ini bisa dimanfaatkan untuk memanen molekul keadaan transisi yang bisa dimanfaatkan untuk keperluan lain, walaupun tidak berlangsung lama.

Seperti yang terlihat pada Gambar 3.4 ini, dapat diungkapkan sebagai:

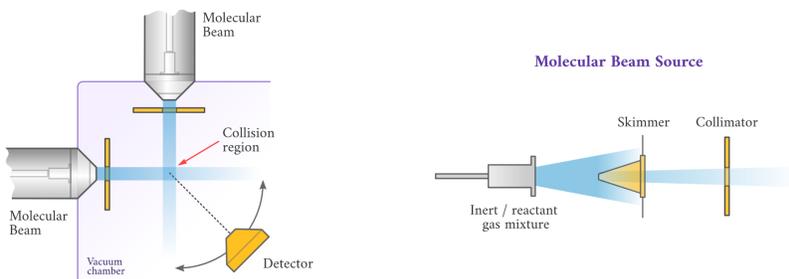


Pada reaksi ini keadaan transisi dari  $[\text{O}-\text{S}-\text{O}\cdots\text{H}]$  cukup stabil dan berlangsung cukup lama (dalam hitungan detik).

## 3.2 Chamber Reaksi molekular

### 3.2.1 Teknik Molecular Beam

Dalam peralatan chamber berikut ini berkas molekul ditumbukkan secara bersilang, dua berkas atom atau molekul fase gas yang ditumbukkan dengan monokromator, masing-masing cukup satu berkas dan mengabaikan tumbukan lain dalam setiap berkas, bertumbukkan dalam keadaan vakum, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5: Skema tumbukan molekul.

Arah dan kecepatan molekul produk yang dihasilkan kemudian diukur. Data ini sering digabungkan dengan data spektrometri sebagai detektor, dan massa untuk menghasilkan informasi tentang pembagian energi antara mode translasi, rotasi, dan vibrasi molekul produk.

## 3.3 Pengembangan Femto-kimia

Apa jadinya pertandingan sepak bola di TV tanpa “gerakan lambat” yang mengungkapkan pergerakan para pemain dan bola ketika sebuah gol tercipta?

### 3.3.1 Apakah Femtokimia itu?

Reaksi kimia juga serupa. Keinginan para ahli kimia untuk dapat mengikuti reaksi kimia dengan sangat rinci telah mendorong semakin majunya teknologi:

1. Pemenang bidang Kimia tahun ini, Ahmed H. Zewail, telah mempelajari atom dan molekul dalam “gerakan lambat” selama reaksi dan melihat apa yang sebenarnya terjadi ketika ikatan kimia putus dan terbentuk ikatan baru.

2. Teknik Zewail menggunakan apa yang disebut sebagai kamera tercepat di dunia. Ini menggunakan kilatan laser dengan durasi yang sangat singkat sehingga kita dapat menentukan skala waktu terjadinya reaksi femtodetik (fs). Satu femtodetik sama dengan  $10^{-15}$  detik, yaitu 0,000000000000001 detik. Bidang kimia fisik ini dinamakan sebagai femtokimia.

### 3.3.2 Manfaat femtokimia

1. Femtokimia memungkinkan kita memahami mengapa reaksi kimia tertentu terjadi tetapi tidak pada reaksi kimia lainnya.
2. Kami juga dapat menjelaskan mengapa kecepatan dan hasil reaksi bergantung pada suhu. Para ilmuwan di seluruh dunia sedang mempelajari proses dengan spektroskopi femtosecond dalam gas, cairan dan padatan, pada permukaan dan polimer.
3. Penerapannya berkisar dari bagaimana katalis berfungsi dan bagaimana komponen elektronik molekuler harus dirancang, hingga mekanisme paling rumit dalam proses kehidupan dan bagaimana obat-obatan masa depan harus diproduksi.

### 3.3.3 Seberapa cepat reaksi kimia?

Seperti yang kita ketahui, reaksi kimia dapat berlangsung dengan kecepatan yang sangat bervariasi:

1. Bandingkan paku yang berkarat!
2. Dinamit yang meledak!

Hal yang umum terjadi pada sebagian besar reaksi adalah kecepatannya meningkat seiring dengan kenaikan suhu, yaitu ketika gerakan molekul menjadi lebih hebat.

Karena alasan inilah para peneliti sejak lama percaya bahwa sebuah molekul perlu diaktifkan terlebih dahulu, 'menendang' penghalang, agar dapat bereaksi.

Peluang terjadinya tumbukan reaktif:

1. Ketika dua molekul bertabrakan, biasanya tidak terjadi apa-apa, mereka hanya terpental.
2. Namun ketika suhu cukup tinggi, tumbukan menjadi sangat hebat sehingga molekul-molekul tersebut bereaksi satu sama lain dan membentuk molekul-molekul baru.
3. Ketika sebuah molekul diberi 'tendangan suhu' yang cukup kuat, maka molekul tersebut akan bereaksi dengan sangat cepat, sehingga ikatan kimia akan putus dan terbentuklah ikatan kimia baru.

Hal ini juga berlaku pada reaksi yang tampak lambat (misalnya paku yang berkarat). Perbedaannya hanya pada 'temperatur kick' yang lebih jarang terjadi pada reaksi lambat dibandingkan reaksi cepat.

### 3.3.4 Titik Pelana suatu reaksi

Penghalang tersebut ditentukan oleh gaya yang menyatukan atom-atom dalam molekul (ikatan kimia) kira-kira seperti penghalang gravitasi yang harus diatasi oleh roket bulan dari Bumi sebelum ditangkap oleh medan gaya Bulan. Namun hingga baru-baru ini, hanya sedikit yang diketahui tentang jalur molekul melewati penghalang dan seperti apa molekul sebenarnya ketika berada tepat di atas, yaitu 'keadaan transisi'.

### 3.3.5 Penelitian ratusan tahun

Svante Arrhenius (peraih Nobel Kimia 1903), terinspirasi oleh van't Hoff (peraih Nobel Kimia pertama, 1901) menyajikan lebih dari seratus tahun yang lalu rumus sederhana untuk kecepatan reaksi sebagai fungsi suhu. Namun ini mengacu pada banyak molekul sekaligus (sistem makroskopis) dan waktu yang relatif lama.

Baru pada tahun 1930-an H. Eyring dan M. Polanyi merumuskan teori berdasarkan reaksi dalam sistem mikroskopis molekul individu. Asumsi teoritisnya adalah bahwa keadaan transisi dilintasi dengan sangat cepat, dalam skala waktu yang berlaku untuk getaran molekul. Bahwa eksperimen dapat dilakukan dalam waktu sesingkat itu adalah sesuatu yang tidak pernah diimpikan oleh siapa pun.

Tapi inilah yang ingin dilakukan Zewail. Pada akhir tahun 1980-an ia melakukan serangkaian eksperimen yang mengarah pada lahirnya bidang penelitian yang disebut femtokimia. Hal ini melibatkan penggunaan kamera berkecepatan tinggi untuk memotret molekul dalam reaksi kimia yang sebenarnya dan mencoba menangkap gambar molekul tersebut dalam keadaan transisi. Kamera ini didasarkan pada teknologi laser baru dengan kilatan cahaya sekitar puluhan femtodetik. Waktu yang diperlukan atom dalam suatu molekul untuk melakukan satu getaran biasanya 10-100 fs. Bahwa reaksi kimia harus berlangsung pada skala waktu yang sama seperti ketika atom-atom beresilasi dalam molekul dapat diumpamakan dengan dua seniman trapeze yang "bereaksi" satu sama lain dalam skala waktu yang sama dengan saat trapeze mereka berayun maju mundur.

Apa yang dilihat para ahli kimia ketika resolusi waktu ditingkatkan secara berturut-turut? Keberhasilan pertama adalah penemuan zat yang terbentuk dari zat asli hingga produk akhir, zat yang disebut zat antara. Awalnya, ini adalah molekul atau fragmen molekul yang relatif stabil. Setiap perbaikan resolusi waktu menghasilkan mata rantai baru dalam rantai reaksi, dalam bentuk zat antara yang berumur pendek, yang disesuaikan dengan teka-teki pemahaman bagaimana mekanisme reaksi bekerja.

Kontribusi Zewail dalam menerima Hadiah Nobel berarti kita telah menca-

pai akhir: tidak ada reaksi kimia yang berlangsung lebih cepat dari ini. Dengan spektroskopi femtosecond untuk pertama kalinya kita dapat mengamati dalam 'gerakan lambat' apa yang terjadi ketika penghalang reaksi dilintasi dan karenanya juga memahami latar belakang mekanistik rumus Arrhenius untuk ketergantungan suhu dan rumus yang membuat van't Hoff dianugerahi gelarnya. Penghargaan Nobel.

### 3.3.6 Femtokimia dalam reaksi kimia

Dalam spektroskopi femtodetik, zat asli dicampur sebagai berkas molekul dalam ruang vakum. Laser ultracepat kemudian menyuntikkan dua pulsa: pertama pulsa pompa kuat yang mengenai molekul dan merangsangnya ke tingkat energi yang lebih tinggi, dan kemudian pulsa probe yang lebih lemah pada panjang gelombang yang dipilih untuk mendeteksi molekul asli atau bentuk perubahannya.

Pulsa pompa adalah sinyal awal untuk reaksi sementara pulsa probe memeriksa apa yang terjadi. Dengan memvariasikan interval waktu antara dua pulsa, kita dapat melihat seberapa cepat molekul asli bertransformasi. Bentuk-bentuk baru yang diambil molekul ketika tereksitasi – mungkin melalui satu atau lebih keadaan transisi – memiliki spektrum yang dapat berfungsi sebagai sidik jari.

Interval waktu antara pulsa dapat divariasikan hanya dengan menyebabkan pulsa probe memutar melalui cermin. Bukan jalan memutar yang panjang: cahaya mencakup jarak 0,03 mm dalam 100 fs!

Untuk lebih memahami apa yang terjadi, sidik jari dan waktu yang berlalu kemudian dibandingkan dengan simulasi teoretis berdasarkan hasil perhitungan kimia kuantum (Penghargaan Nobel Kimia 1998) mengenai spektrum dan energi molekul dalam berbagai keadaannya.

## 3.4 Penelitian awal Femtokimia

### 3.4.1 Natrium Yodida

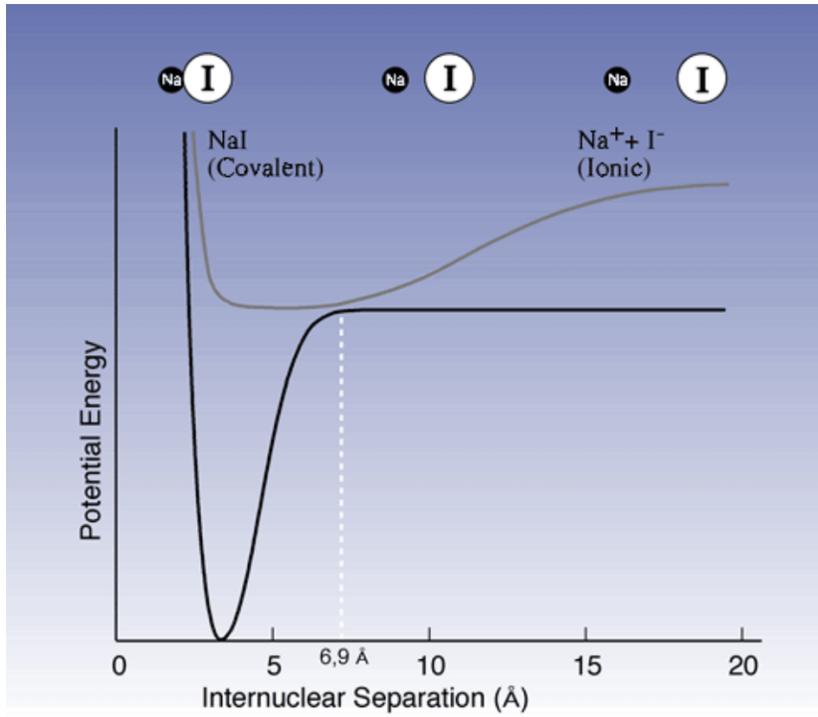
Dalam percobaan pertamanya Zewail mempelajari disintegrasi iodisianida:



Timnya mampu mengamati keadaan transisi tepat ketika ikatan IC akan putus: seluruh reaksi terjadi dalam 200 femtodetik.

Pada berkas molekul di chamber menghasilkan pasangan ion  $\text{Na}^+$  dan  $\text{I}^-$  yang memiliki jarak kesetimbangan  $2,8 \text{ \AA}$  antara inti dari Na ke inti I yang teraktivasi dan membentuk  $[\text{NaI}]^*$  yang kemudian mengasumsikan membentuk ikatan kovalen. Namun, sifat-sifatnya berubah ketika molekul bergetar; ketika inti berada pada titik balik terluarnya, dengan jarak 10-15  $\text{ \AA}$ , struktur elektronnya bersifat ionik, sedangkan pada jarak dekat bersifat kovalen. Pada titik

tertentu dalam siklus getaran, ketika inti berjarak  $6,9 \text{ \AA}$ , terdapat kemungkinan besar bahwa molekul akan kembali ke keadaan dasar atau meluruh menjadi atom natrium dan yodium.



Gambar 3.6: Skema tumbukan Na dan I membentuk NaI.

Kurva energi potensial menunjukkan keadaan dasar dan keadaan tereksitasi untuk NaI. Kurva atas menunjukkan getaran molekul pada NaI yang tereksitasi. Ketika jarak antara inti natrium dan inti yodium pendek, ikatan kovalen mendominasi, sedangkan ikatan ion mendominasi pada jarak yang lebih jauh.

Getarannya dapat dibandingkan dengan getaran kelereng yang menggelinding maju mundur di dalam piring. Ketika titik  $6,9 \text{ \AA}$  dilewati ada kemungkinan kelereng akan menggelinding ke bawah hingga ke kurva yang lebih rendah. Di sana ia mungkin berakhir di lubang di sebelah kiri (kembali ke keadaan dasar) atau terbang ke kanan (masing-masing terurai menjadi atom natrium dan yodium).

### 3.4.2 Reaksi $\text{CO}_2$

Zewail juga mempelajari reaksi antara hidrogen dan karbon dioksida:



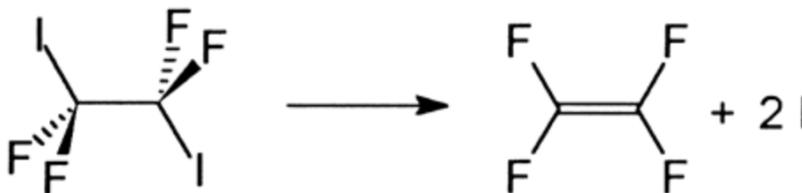
Reaksi yang terjadi di atmosfer dan pembakaran. Ia menunjukkan bahwa reaksi melintasi keadaan HOCO yang relatif lama (1.000 fs).



### 3.4.3 pembentukan molekul $\text{C}_2\text{F}_4$

Sebuah pertanyaan yang menyibukkan banyak ahli kimia adalah mengapa ikatan kimia tertentu lebih reaktif dibandingkan yang lain dan apa yang terjadi jika ada dua ikatan setara dalam satu molekul: akankah keduanya putus secara bersamaan atau sekaligus? Untuk menjawab pertanyaan semacam ini Zewail dan rekan kerjanya mempelajari disosiasi tetrafluordiiodethane ( $\text{C}_2\text{I}_2\text{F}_4$ ) menjadi tetrafluorethylene ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) dan dua atom yodium (I):

Gambar 3.7: Skema tumbukan molekul  $\text{C}_2\text{F}_4$ .



Mereka menemukan bahwa dua ikatan C-I, meskipun setara dengan molekul aslinya, ikatan kimia putus satu per satu.

### 3.4.4 Reaksi $\text{C}_6\text{H}_6$

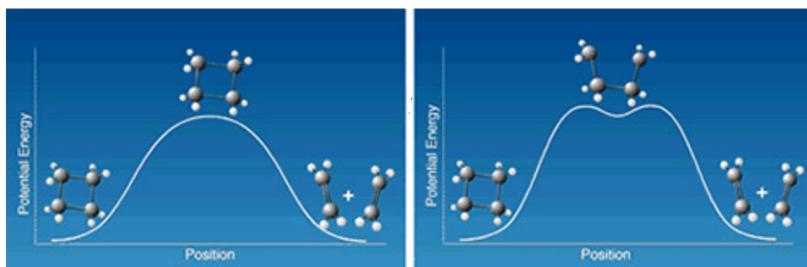
Penelitian menjadi sangat menarik jika hasilnya tidak terduga. Zewail mempelajari apa yang dianggap sebagai reaksi sederhana antara benzena, cincin enam atom karbon ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) dan yodium ( $\text{I}_2$ ), sebuah molekul yang terdiri dari dua atom yodium.

Ketika kedua molekul menjadi cukup berdekatan, mereka membentuk suatu kompleks. Kilatan laser menyebabkan elektron ditembakkan dari molekul benzena ke dalam molekul yodium. Ini kemudian menjadi bermuatan negatif sedangkan molekul benzena menjadi bermuatan positif.

Muatan negatif dan positif menyebabkan benzena dan atom yodium terdekati dengan cepat tertarik satu sama lain. Ikatan antara dua atom yodium meregang ketika salah satu atom tersebut tersedot ke arah benzena, kemudian atom lainnya terlepas dan terbang menjauh. Semua ini terjadi dalam 750 fs.

Zewail menemukan, bagaimanapun, bahwa ini bukan satu-satunya cara atom yodium individu dapat terbentuk: terkadang elektron jatuh kembali ke benzena. Namun sudah terlambat bagi atom yodium: seperti putusnya karet gelang, ikatan antara dua atom putus dan keduanya terbang terpisah.

Model reaksi yang banyak dipelajari dalam kimia organik adalah pembukaan cincin siklobutana untuk menghasilkan etilen atau sebaliknya, penggabungan dua molekul etilen untuk membentuk siklobutana.



Gambar 3.8: Skema pembelahan molekul  $C_4H_4$ .

Reaksi dapat berjalan langsung melalui satu keadaan transisi dengan penghalang aktivasi sederhana seperti yang ditunjukkan secara skematis di sebelah kiri pada Gambar 3.8.

Bagaimana sebenarnya reaksi dari molekul siklobutana menjadi dua molekul etilen? Gambar sebelah kiri menunjukkan perubahan energi keadaan jika kedua ikatan diregangkan dan diputus secara bersamaan. Gambar sebelah kanan menunjukkan kasus dimana satu ikatan pada satu waktu putus.

Alternatifnya, reaksi dapat berlangsung melalui mekanisme dua tahap (kanan) sehingga ikatan pertama terputus dan tetrametilen terbentuk sebagai berikut. perantara. Setelah melewati penghalang aktivasi lain, tetrametilen pada gilirannya diubah menjadi produk akhir. Zewail dan rekan kerjanya menunjukkan dengan spektroskopi femtosecond bahwa produk antara sebenarnya terbentuk, dan memiliki masa pakai 700 fs.

### 3.5.1 Reaksi *cis-trans* Stilbena

Jenis reaksi lain yang dipelajari dengan teknologi femtosecond adalah konversi molekul yang diinduksi cahaya dari satu struktur ke struktur lainnya, fotoisomerisasi. Konversi molekul stilbene, yang mencakup dua cincin benzena, antara bentuk *cis*- dan *trans*- diamati oleh Zewail dan rekan kerjanya.

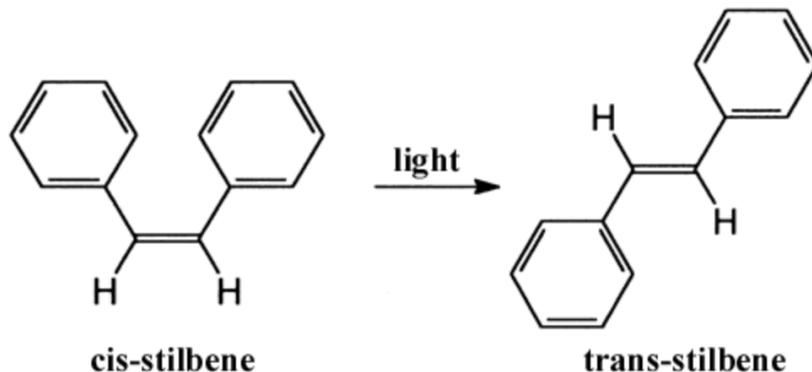
Mereka menyimpulkan bahwa selama proses tersebut, kedua cincin benzena berputar secara sinkron satu sama lain. Perilaku serupa juga baru-baru ini diamati pada molekul retinal, yang merupakan zat warna pada rodopsin, pigmen pada batang mata.

Langkah fotokimia utama, ketika kita melihat cahaya, adalah konversi *cis-trans* di sekitar ikatan rangkap di retinal. Dengan spektroskopi femtosecond, peneliti lain menemukan bahwa prosesnya memerlukan waktu 200 fs dan sejumlah getaran tetap ada pada produk reaksi.

Kecepatan reaksi menunjukkan bahwa energi dari foton yang diserap tidak terlebih dahulu didistribusikan kembali namun dilokalisasi langsung ke ikatan rangkap yang relevan. Hal ini menjelaskan efisiensi yang tinggi (70%) dan

karenanya penglihatan malam yang baik.

Gambar 3.9: Skema pembentukan trans-stilbene.



Contoh penting biologis lainnya di mana femtokimia menjelaskan konversi energi yang efisien adalah pada molekul klorofil, yang menangkap cahaya dalam fotosintesis.

### 3.6 Femtokimia di masa depan

Studi Femtosecond yang mengikuti penelitian Zewail sedang dilakukan secara intensif di seluruh dunia, tidak hanya menggunakan berkas molekul tetapi juga proses pada permukaan (misalnya untuk memahami dan meningkatkan katalis), dalam cairan dan pelarut (untuk memahami mekanisme pelarutan dan reaksi antar zat dalam larutan.) dan polimer (misalnya untuk mengembangkan bahan baru untuk digunakan dalam elektronik).

Bidang penelitian penting lainnya adalah studi tentang sistem biologis. Pengetahuan tentang mekanisme reaksi kimia juga penting untuk kemampuan kita mengendalikan reaksi. Reaksi kimia yang diinginkan sering kali disertai dengan serangkaian reaksi yang tidak diinginkan dan saling bersaing yang mengarah pada pencampuran produk sehingga diperlukan pemisahan dan pembersihan. Jika reaksi dapat dikendalikan dengan memulai reaktivitas pada ikatan tertentu, hal ini dapat dihindari.

Femtokimia secara mendasar telah mengubah pandangan kita tentang reaksi kimia. Dari fenomena yang dijelaskan dalam metafora yang relatif samar seperti 'aktivasi' dan 'keadaan transisi', kini kita dapat melihat pergerakan atom-atom individual seperti yang kita bayangkan. Mereka tidak lagi terlihat.

Di sinilah letak alasan mengapa penelitian femtokimia yang diprakarsai oleh Peraih Nobel tahun ini telah menghasilkan perkembangan yang luar biasa. Dengan tersedianya kamera tercepat di dunia, hanya imajinasi yang mampu mengatasi masalah baru.

# Bibliografi

- L. Baradja. *Tesis Magister Kimia*, ITB, 1988.
- G.M. Barrow. *Physical chemistry. McGraw-Hill, New York*, Sixth Ed., 1996.
- T.L. Brown, H.E. Lemay Jr., and B.E. Burstein. *Chemistry the central science. Prentice Hall International Editions, New Jersey*, Sixth Ed., 1994.
- S. Chapman and T. G. Cowling. *The mathematical theory of non uniform gases*, 3rd ed. *Cambridge, US*, 3:Cambridge University Press, 1970.
- J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular theory of gases and liquids. John Wiley and Sons, New York*, 1, 1964.
- S. Imam-Rahayu. *Teori antaraksi antara reaksi kimia dan proses difusi dalam suatu campuran gas-gas. Laporan Penelitian*, 1:Departemen Kimia ITB, 1995a.
- S. Imam-Rahayu. *Tentang distorsi fungsi distribusi kecepatan maxwell sebagai akibat reaksi kimia. Laporan Penelitian*, 2:Departemen Kimia ITB, 1995b.
- I. N. Levine. *Physical chemistry. McGraw-Hill, Singapore*, Fourth Ed., 1995.
- R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Molecular reaction dynamics. Oxford University Press*, 1(1):12, 1974.
- M. A. Martoprawiro. *Tesis Magister Kimia*, ITB, 1990.
- B. Nowakowski and J. Popielawski. *The kinetic theory of the effect of chemical reaction on diffusion of a trace gas. J. Chem. Phys.*, 100(19):7602, 1994.
- J. Popielawski. *On the theory of interaction between chemical reaction and viscous flow in dilute gases. J.Chem.Phys.*, 83:790, 1985.
- R.D. Present. *On the velocity distribution in a chemically reacting gas. J. Chem. Phys.*, 31:747, 1959.
- I. Prigogine and N. Xhrouet. *On the perturbation of maxwell distribution function by chemical reactions in gases. Physica-Elsevier*, 15(11-12):913-932, 1949.

K. L. Reid, R. J. Wheatley, S. W. Brydges, and J. C. Horton. Molecular reaction dynamics. *J. Chem. Educ.*, 76(10):1345, 1999.

J. Ross and P. Mazur. Some deductions from a formal statistical mechanical theory of chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 35:19, 1961.

B. Shizgal and M. Karplus. Nonequilibrium contributions to the rate of reaction. i. perturbation of the velocity distribution function. *J. Chem. Phys.*, 52, 4262, (1970), 52:4262, 1970.

B. Shizgal and M. Karplus. Nonequilibrium contributions to the rate of reactions. ii. isolated multicomponent systems. *J. Chem. Phys.*, 54:4354, 1971.

N. Xystris and J.S. Dahler. Mass and momentum transport in dilute reacting gases. *J. Chem. Phys.*, 68:354–367, 1978.

A.H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *J. Chem. Phys. A.*, 104(24):5660–5694, 2000.

# *Riwayat Akademik Penulis*

<https://fmipa.unmul.ac.id/dosen/RahmatGunawan>

Penulis lahir pada tanggal 3 Desember 1971 di Cirebon, Jawa Barat, menempuh pendidikan di SMAN 1 Cirebon, Jawa Barat, dan melanjutkan pendidikan Sarjana di Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, tahun 1990. Tahun 1999 penulis mendapat beasiswa DUE-Karya Siswa (*Development Undergraduate Education*) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan program Magister pada Jurusan Kimia Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat. Penulis mendapat beasiswa BPPs (Beasiswa Program Pascasarjana) dari Dikti Kemendiknas RI untuk melanjutkan pendidikan Program Studi Doktor Kimia Sekolah Pascasarjana Institut Teknologi Bandung, Jawa Barat, Tahun 2005. Dan untuk menyelesaikan riset doktor, pada tahun 2008, penulis menjadi *Researcher Visitor Sandwich Program* dan menyelesaikan perhitungan Kimia Komputasi di Fasilitas Super Komputer Muscat dan Sakura System pada Kasai Laboratory, Department of Precision Science & Technology and Applied Physics, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan. Pada tahun 2010, penulis kembali bertugas sebagai Staf Dosen Kimia Bidang Kimia Fisika (Kimia Kuantum dan Kimia Komputasi) di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman.

