



Catatan Mekanika Kuantum 2

Atom dan Molekul

Acuan Gasiorowicz, *Quantum Physics* Ed. 3, Bab 14

Selasa, 07 April 2020

A. Atom seperti helium

Atom seperti helium (untuk selanjutnya disingkat, atom helium) tersusun dari 3 benda, yaitu inti, elektron 1, dan elektron 2. Inti dianggap sebagai satu partikel.

Asumsi paling sederhana, namun logis:

- Interaksi antar partikel hanya berupa interaksi elektromagnetik, yaitu interaksi Coulomb.
- Inti diam dan berada di pusat koordinat.

Efek-efek lain, seperti relativistik, gerakan inti, paling tidak dalam bahasan ini, tidak diperhitungkan. Ini cukup beralasan, mengingat sudah kita lihat di topik sebelumnya bahwa efek-efek tersebut kecil.

Hamiltonian atom helium ditunjukkan oleh Eqs. (14-1) - (14-4). Hamiltonian tersebut terdiri dari dua hamiltonian atom seperti hidrogen (untuk selanjutnya disingkat, atom hidrogen) $H^{(1)}$ dan $H^{(2)}$ plus satu interaksi Coulomb antar elektron 1 dan elektron 2 V_{12} .

A.1. V_{12} diabaikan $\rightarrow V_{12} = 0$

Jika $V_{12} = 0$ (diabaikan), atom helium menyerupai satu sistem yang terdiri dari 2 atom hidrogen, sehingga permasalahan menjadi sederhana (gunakan teknik separasi variabel):

- Energi atom helium sama dengan jumlah energi dua atom hidrogen (Eq. (14-7)).
- Fungsi gelombang atom helium sama dengan perkalian fungsi gelombang dua atom hidrogen (Eq. (14-5)). Catatan: Pada tahap ini sifat simetri partikel identik (elektron 1 dan elektron 2) untuk sementara belum diperhitungkan. Pada Eq. (14-5) keadaan spin juga belum disertakan.

Kita lihat keadaan beberapa tingkat energi terendah dan energi ionisasi:

- Energi keadaan dasar $E = E_1 + E_1 = 2E_1 = 2 \times (-13,6) \times Z^2$ eV. Untuk $Z = 2$, $E = -108,8$ eV. Keadaan dasar tidak terdegenerasi $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)$ (spin elektron belum diperhitungkan). Jika spin elektron diperhitungkan, keadaan dasar degenerasi 4-fold, karena dua partikel berspin $\frac{1}{2}\hbar$ memiliki 4 keadaan spin yang mungkin $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$.
- Energi keadaan eksitasi pertama $E = E_2 + E_1 = E_1 + E_2$. Untuk $Z = 2$, $E = -68,0$ eV. Perhatikan bahwa keadaan ini terdegenerasi 8-fold (spin elektron belum diperhitungkan): $\phi_{200}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2), \phi_{211}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2), \phi_{210}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2), \phi_{21-1}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2), \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{200}(\mathbf{r}_2), \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{211}(\mathbf{r}_2), \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{210}(\mathbf{r}_2), \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{21-1}(\mathbf{r}_2)$. Jika spin elektron diperhitungkan, keadaan ini terdegenerasi 32-fold.
- Energi keadaan eksitasi kedua $E = E_2 + E_2 = 2E_2$. Untuk $Z = 2$, $E = -27,2$ eV. Keadaan ini terdegenerasi 16-fold (spin elektron belum diperhitungkan). Jika spin elektron diperhitungkan, keadaan ini terdegenerasi 64-fold.
- Energi ionisasi yaitu energi untuk melepas satu (bukan dua) elektron dari keadaan dasar. Setelah satu elektron terlepas, energi akhir minimal menjadi E_1 . Kita dapat menghitung energi ionisasi: $E_{\text{ionisasi}} = E_{\text{akhir min.}} - E_{\text{awal}} = E_1 - 2E_1 = -E_1 = |E_1|$. Untuk $Z = 2$, $E_{\text{ionisasi}} = 54,4$ eV. Melihat $E_{\text{akhir min.}} = -54,4$ eV, ini berarti, mulai energi -54,4 eV ke atas (lebih tinggi) adalah daerah keadaan kontinum (keadaan dengan energi bernilai sembarang, tidak diskrit). Perhatikan bahwa energi keadaan eksitasi kedua -27,2 eV $<$ -54,4 eV. Ini berarti di daerah keadaan kontinum terdapat keadaan diskrit. Akibatnya, dimungkinkan dari keadaan eksitasi kedua (keadaan terikat / *bound state*) atom itu dengan sendirinya meluruh ke keadaan bebas. Peristiwa ini disebut *autoionization*.

Kita tengok lebih detil lagi keadaan atom helium. Diskusi di atas belum memperhitungkan sifat identik elektron 1 dan elektron 2. Kita tahu bahwa sistem yang terdiri dari beberapa fermion mengikuti larangan Pauli, sehingga keadaannya bersifat antisimetrik.

- Keadaan spin total atom helium (elektron 1 dan elektron 2) dapat berupa keadaan singlet ($s = 0$) $|00\rangle$ atau triplet ($s = \hbar$) $|1\lambda\rangle$, dengan $\lambda = 1, 0, -1$. Keadaan singlet bersifat antisimetrik, sedangkan keadaan triplet simetrik.
- Komponen spasial keadaan dasar bersifat simetrik $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) = \phi_{100}(\mathbf{r}_2)\phi_{100}(\mathbf{r}_1)$. Berarti, keadaan spinnya antisimetrik, yaitu keadaan singlet $|00\rangle$. Dengan demikian, keadaan dasar adalah:

$$\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|00\rangle. \quad (1)$$

- Komponen spasial keadaan eksitasi pertama dapat bersifat simetrik

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) + \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) \quad (2)$$

atau antisimetrik

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) - \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) . \quad (3)$$

Dengan demikian, keadaan eksitasi pertama yang mungkin adalah:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) + \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) |00\rangle \quad (4)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) - \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) |1\lambda\rangle . \quad (5)$$

- Komponen spasial keadaan eksitasi kedua juga dapat bersifat simetrik

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_2) + \phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) \quad (6)$$

atau antisimetrik

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) . \quad (7)$$

Dengan demikian, keadaan eksitasi kedua yang mungkin adalah:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_2) + \phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) |00\rangle \quad (8)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_2) - \phi_{2l'm'}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) |1\lambda\rangle . \quad (9)$$

A.2. V_{12} dihitung $\rightarrow V_{12} \neq 0$

Interaksi Coulomb saling tolak antar elektron 1 dan elektron 2 dapat menimbulkan pergeseran tingkat energi atom helium, yang dibahas di atas (ketika $V_{12} = 0$). Idealnya, kita selesaikan persamaan Schrödinger dengan hamiltonian dari Eq. (14-1). Namun, sebagai pendekatan kita hitung menurut teori perturbasi sampai orde 1. Jika dihitung untuk sembarang keadaan / tingkat energi, tentulah tidak sederhana. Karena itu, sekedar sebagai contoh, dihitung pada keadaan dasar, lihat Eq. (14-17). Selanjutnya, Section 14-2 memberi tuntunan / gambaran teknis menghitung Eq. (14-17).

- Hamiltonian pengganggu V_{12} tidak mengandung operator spin. Karena itu, tidak perlu repot-repot melibatkan keadaan spin $|00\rangle$ dan persamaan yang dipakai adalah Eq. (14-19).
- Sebelum kita lanjut melihat pengerjaan / evaluasi Eq. (14-19), kita coba pahami / interpretasikan Eq. (14-19) sebagai rumus elektrostatik biasa:
 - $|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2$ adalah *probability density* (rapat peluang) di posisi $\mathbf{r}_1$ untuk mendapatkan elektron 1. Peluang mendapatkan elektron 1 di posisi $\mathbf{r}_1$ sampai $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ adalah $|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1$. Jika $|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2$ dikalikan dengan muatan elektron $-e$, $-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2$

dapat dilihat sebagai rapat muatan elektron 1 di posisi $\mathbf{r}_1$. Muatan elektron 1 dihitung dari $\mathbf{r}_1$ sampai $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ adalah $-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1$.¹

- Potensial listrik di suatu tempat $\mathbf{r}_2$ akibat suatu muatan $-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1$ di posisi $\mathbf{r}_1$ sampai $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ adalah bergantung pada jarak $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ (gunakan elektrostatik biasa):

$$\frac{-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1. \quad (10)$$

- Jika di posisi $\mathbf{r}_2$ sampai $\mathbf{r}_2 + d\mathbf{r}_2$ terdapat muatan elektron 2 sebesar $-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_2$, energi potensial sistem adalah:

$$\frac{(-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2)(-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2)}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 e^2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (11)$$

- Terakhir, kita jumlahkan untuk seluruh muatan elektron 1 dan elektron 2, yang berarti kita integralkan untuk semua nilai $\mathbf{r}_1$ dan $\mathbf{r}_2$, maka diperoleh energi potensial total sistem elektron 1 dan elektron 2, yang tidak lain adalah Eq. (14-19):

$$\int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \frac{|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 e^2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (12)$$

- Bentuk eksplisit Eq. (14-19) ditunjukkan oleh Eqs. (14-22) dan (14-23). Kita kerjakan dahulu integral sudut ruang $d\Omega_1 = d\hat{\mathbf{r}}_1$ dan $d\Omega_2 = d\hat{\mathbf{r}}_2$, dalam hal ini ada hal penting yang sangat bermanfaat dalam mengerjakan problem-problem serupa. Tidak ada kerangka acuan mutlak di alam (teori relativitas khusus). Dengan demikian, kita bebas memilih arah sumbu koordinat, khususnya sumbu z. Dikerjakan dahulu integral $d\Omega_2$ dan untuk itu ditetapkan bahwa $\hat{\mathbf{z}} = \hat{\mathbf{r}}_1 = \text{fixed}$. Hasilnya adalah Eq. (14-24), yang ternyata tidak bergantung pada $\hat{\mathbf{r}}_1$, sehingga berikutnya integral $d\Omega_1$ menjadi mudah dan hasilnya 4π . Sampai tahap ini diperoleh Eq. (14-25).²

- Persamaan (14-25) dikerjakan menjadi persamaan di baris akhir halaman 219 sebagai berikut:

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \\ &= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) \end{aligned}$$

¹Sebagai partikel titik, yang berarti juga muatan titik, bagaimana bisa ada rapat muatan elektron? Ingat, menurut mekanika kuantum kita tidak dapat menentukan bahwa elektron ada di suatu titik $\mathbf{r}$, melainkan bahwa elektron dapat berada di mana saja di sekitar inti, dengan peluang yang bergantung pada $\phi(\mathbf{r})$. Keberadaan elektron yang meskipun hanya satu seperti terdistribusi di sekitar inti. Dengan demikian, muatan elektron itu pun seperti terdistribusi di sekitar inti.

²Cara lain adalah dengan menyatakan Eq. (14-23) sebagai suatu ekspansi dalam polinomial Legendre (lihat Eq. (14-26)). Namun, cara ini lebih diperlukan apabila selain Eq. (14-23) ada bagian lain dalam integrand yang bergantung pada sudut, sehingga orang dapat mengevaluasi integral dengan memanfaatkan ortogonalitas polinomial Legendre atau fungsi harmonik bola (*spherical harmonic functions*).

$$\begin{aligned}
& - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) |r_1 - r_2| \\
& = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
& \quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2 f(r_2) (r_1 - r_2) \\
& \quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) (r_2 - r_1) \\
& = \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
& \quad - \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
& \quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) \\
& = 2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + 2 \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
& = 2 \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \left[r_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f(r_2) \right] \tag{13}
\end{aligned}$$

dan terakhir diperoleh Eq. (14-27).

- Contoh hasil perhitungan untuk $Z = 2$ lumayan berbeda dari hasil eksperimen. Ini menunjukkan asumsi sederhana di awal masih belum cukup baik. Ada hal-hal lain yang perlu dipertimbangkan, seperti efek penabiran (*screening effect*). Maksud efek penabiran yaitu bahwa elektron 2 “menghalangi” elektron 1 “melihat” langsung inti, begitu juga elektron 1 “menghalangi” elektron 2 “melihat” langsung inti, sehingga inti seperti “tertubiri (*screened*)” dan interaksi antar elektron dan inti berkurang (secara praktis, pada interaksi Coulomb inti dan elektron, Z diganti dengan $Z - \eta$, dengan $\eta \leq 1$.)

A.3. Prinsip eksklusi dan interaksi pertukaran

Perhatikan hamiltonian pengganggu V_{12} , yang pada intinya adalah $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$ dikalikan dengan beberapa konstanta. Operator V_{12} termasuk suatu kelompok operator A sebagai berikut:

- A bekerja hanya di ruang posisi, tidak di ruang spin, sehingga kita tidak perlu bekerja dengan keadaan momentum angular total $|jm_j\rangle$, melainkan dengan $|lm\rangle|s\rangle$ bahkan cukup dengan $|lm\rangle$.
- A merupakan skalar, sehingga bersifat *rotational invariant* (di ruang posisi).
- Ambillah sumbu z sebagai sumbu rotasi, rotasi A terhadap sumbu z adalah:³

$$e^{i\phi L_z/\hbar} A e^{-i\phi L_z/\hbar} = e^{i\phi L_z/\hbar} e^{-i\phi L_z/\hbar} A = A. \tag{15}$$

³Ingat kembali, translasi (pergeseran linier) $\mathbf{r}$ dipicu oleh momentum linier $\mathbf{p}$ dengan operator $e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$, rotasi (pergeseran angular) $\theta\hat{\mathbf{e}}_\theta$ dipicu oleh momentum angular $\mathbf{L}$ dengan operator $e^{i\theta\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar}$. Translasi dan rotasi pada

Dengan demikian, A dan L_z commute ($[A, L_z] = 0$):

$$\begin{aligned} Ae^{-i\phi L_z/\hbar} &= A \left(1 - i\phi L_z/\hbar - \frac{1}{2!}\phi^2 L_z^2/\hbar^2 + i\frac{1}{3!}\phi^3 L_z^3/\hbar^3 + \dots \right) \\ &= \left(1 - i\phi L_z/\hbar - \frac{1}{2!}\phi^2 L_z^2/\hbar^2 + i\frac{1}{3!}\phi^3 L_z^3/\hbar^3 + \dots \right) A \\ &= e^{-i\phi L_z} A. \end{aligned} \quad (16)$$

Dengan cara yang sama kita simpulkan bahwa $[A, L_x] = [A, L_y] = [A, L_z] = 0$.

- Ambillah *eigenstate* L_z , yaitu $|lm\rangle$, yang juga merupakan *eigenstate* A . Pada keadaan $|lm\rangle$, l menunjukkan besar / panjang momentum angular orbital $\mathbf{L}$ dan m menunjukkan arah momentum angular orbital pada sumbu z . Karena A *rotational invariant* (tidak bergantung pada arah), maka pengukuran A pada keadaan $|lm\rangle$ ($\langle lm|A|lm\rangle$) tidak bergantung pada m . Salah satu contoh A adalah $\mathbf{L}^2$ dan kita tahu bahwa $\mathbf{L}^2|lm\rangle$ tidak bergantung pada m ($\mathbf{L}^2|lm\rangle = \hbar^2 l(l+1)|lm\rangle$).

Terdapat juga operator B yang seperti A , namun mengandung operator spin.⁴

Kembali ke atom helium, kita evaluasi V_{12} pada keadaan eksitasi pertama (Eqs. (4) dan (5)). Sesuai pembahasan di atas, nilai V_{12} tidak bergantung pada m . Dengan demikian, kita boleh pilih untuk mengambil keadaan eksitasi pertama dengan $m = 0$ dan mendapatkan Eq (14-29). Persamaan (14-29) pada awalnya berisi 4 suku. Namun, mengingat $V_{12} = V_{21}$, kita dapat sederhanakan menjadi 2 suku.

- Suku pertama serupa dengan yang telah dibahas di Section A.2 (lihat Eq. (12) atau Gasiorowicz Eq. (14-19)).
- Pada suku kedua kita lihat pertukaran keadaan elektron 1 dan elektron 2. Tanda suku kedua bergantung pada keadaan spin, positif untuk singlet dan negatif untuk triplet.

keadaan $|\psi\rangle$ dan operator A adalah:

$$\begin{aligned} & e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} |\psi\rangle & e^{i\theta\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar} |\psi\rangle \\ & e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} A e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} & e^{i\theta\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar} A e^{-i\theta\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar} \end{aligned} \quad (14)$$

⁴Operator B :

- B bekerja di ruang posisi dan di ruang spin, sehingga kita perlu bekerja dengan keadaan momentum angular total $|jm_j\rangle$.
- B merupakan skalar, sehingga bersifat *rotational invariant* baik di ruang posisi maupun di ruang spin.
- $[B, J_x] = [B, J_y] = [B, J_z] = 0$.
- Pengukuran B pada keadaan $|jm_j\rangle$ ($\langle jm_j|B|jm_j\rangle$) tidak bergantung pada m_j . Salah satu contoh B adalah $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ dan kita tahu bahwa $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}|jm_j\rangle$ tidak bergantung pada m_j (lihat Gasiorowicz Eqs. (12-12) dan (12-13) atau catatan Atom Hidrogen Riil Eq. (26)).

Dengan demikian, dua keadaan itu terbedakan akibat V_{12} . Terlepas dari tanda $\pm$, suku kedua bernilai positif (perhatikan parity integrand), sehingga energi keadaan triplet lebih rendah dari energi keadaan singlet, berarti ikatan pada keadaan triplet lebih kuat dari ikatan pada keadaan singlet (secara umum ini berlaku juga untuk keadaan eksitasi yang lain) (lihat Eq. (14-30)).

- Energi untuk keadaan dengan spin triplet lebih rendah dari yang dengan spin singlet. Ini dapat dipahami. Ingat, prinsip eksklusi / larangan Pauli menuntut keadaan sistem (dua atau lebih) fermion bersifat antisimetrik. Secara spasial, berarti fermion-fermion tersebut saling menjauhkan, tidak berada di posisi yang sama / berdekatan. Untuk keadaan spin triplet, komponen spasial fungsi gelombang atom helium bersifat antisimetrik, berarti pada keadaan ini kedua elektron saling menjauhkan. Anggaplah masing-masing elektron berada di sisi yang berseberangan, sehingga masing-masing elektron tidak terhalangi untuk “melihat” inti. Dengan demikian, interaksi Coulomb elektron dan inti lebih kuat dan energi sistem lebih rendah.
- Menarik dicatat bahwa meskipun V_{12} tidak mengandung operator spin, namun ternyata efeknya dapat membedakan keadaan spin singlet dari triplet, seolah-olah V_{12} merupakan interaksi yang bergantung pada spin. Kebergantungan pada spin dapat kita coba berikan secara eksplisit pada Eq. (14-30) menjadi Eq. (14-35) (ingat penjumlahan 2 spin setengah, $\mathbf{S}_{1,2} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_{1,2}$):

$$2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 = \frac{\hbar^2}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 = \hbar^2 \left[s(s+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} -3 & \text{untuk singlet} \\ 1 & \text{untuk triplet} \end{cases} \quad (17)$$

$$\Delta E_{nl} = J_{nl} + \eta K_{nl} \quad (18)$$

$$\eta = \begin{cases} 1 = (3-1)/2 & \text{untuk singlet} \\ -1 = (-1-1)/2 & \text{untuk triplet} \end{cases} = -(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + 1)/2 \quad (19)$$

$$\rightarrow \Delta E_{nl} = J_{nl} - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 + 1)K_{nl}. \quad (20)$$

- Untuk menyatakan sistem dengan dua spin setengah biasa dipakai notasi $^{2S+1}L_J$, dengan $L = S$ untuk $L = 0$, $L = P$ untuk $L = 1$, $L = D$ untuk $L = 2$, dst. Ingat kembali: $S = 0, 1$, $L = 0, 1, 2, \dots$, $J = |L - S|, \dots, L + S$. Lihat Fig. 14-3, level keadaan triplet ($2S + 1 = 3$) lebih rendah dari level keadaan singlet ($2S + 1 = 1$).

Untuk transisi antar level energi berlaku aturan seleksi (diperoleh dari pembahasan tentang peluruhan radiatif di Bab 17) $\Delta L = \pm 1$ dan $\Delta S = 0$. Dengan demikian, dari keadaan dasar 1S_0 dapat terjadi eksitasi radiatif (penyerapan foton) ke keadaan eksitasi pertama 1P_1 , tapi tidak dapat ke keadaan eksitasi pertama 1S_0 ($\Delta L = 0$), 3S_1 ($\Delta L = 0$, $\Delta S = 1$), $^3P_{2,1,0}$ ($\Delta S = 1$).

Bagaimana atom helium dapat menempati keadaan 1S_0 , 3S_1 , $^3P_{2,1,0}$ apabila tidak dapat eksitasi dari keadaan dasar? Bisa melalui mekanisme lain, seperti tumbukan.

Apabila meluruh, atom helium dapat meluruh ke keadaan dasar dari keadaan 1P_1 , tapi tidak dari keadaan 1S_0 , 3S_1 , $^3P_{2,1,0}$. Dari keadaan $^3P_{2,1,0}$ ato helium dapat meluruh ke keadaan 3S_1 ($\Delta L = -1$, $\Delta S = 0$).

Karena tidak ada transisi antar keadaan spin singlet dan triplet, diyakini ada dua macam atom helium, yaitu orthohelium dengan keadaan spin triplet dan parahelium dengan keadaan spin singlet.

A.4. *Autoionization dan resonant state*

Energi keadaan dasar atom helium menurut eksperimen sekitar -79 eV (lihat hlm. 220). Energi ionisasi 54,4 eV (lihat Eq. (14-10)). Berarti, di atas energi $(-79 + 54,4)$ eV = -24,6 eV adalah daerah kontinum. Menurut Fig. 14-2b energi keadaan eksitasi pertama sekitar -5 eV sampai -4 eV. Berarti dalam daerah kontinum terdapat keadaan-keadaan eksitasi. Hal-hal apa yang dapat terjadi?

- Anggap dari keadaan dasar 1S_0 atom helium tereksitasi ke keadaan 1P_1 . Kemudian dari keadaan 1P_1 atom helium tidak hanya dapat meluruh kembali ke keadaan dasar, melainkan juga dapat ke keadaan ionisasi, sehingga ada 1 elektron yang lepas dan bergerak bebas dengan energi sesuai hukum kekekalan energi. Peristiwa ini disebut *autoionization*.
- Bayangkan eksperimen tumbukan elektron dan ion He^+ (elektron dengan energi tertentu diarahkan ke ion He^+ , kemudian terhambur ke suatu arah). Ini adalah keadaan yang pada awalnya elektron dan ion He^+ hadir sebagai dua benda yang saling bebas. Orang ukur penampang lintang total hamburan. Pada energi elektron tertentu diamati bahwa penampang lintang hamburan melonjak sangat besar, menandakan ada interaksi yang kuat antara elektron yang datang dan ion He^+ untuk membentuk suatu keadaan tertentu. Pada energi tersebut, yang bersesuaian dengan energi keadaan eksitasi atom helium, dapat terbentuk keadaan terpadu (*compound state*) elektron dan ion He^+ sebagai satu benda, bukan lagi sebagai dua benda yang saling bebas, yang hanya sementara (*metastate*) dan kemudian meluruh kembali ke keadaan kontinum.
- Serupa dengan hamburan elektron dan ion He^+ yaitu absorpsi radiasi elektromagnetik oleh atom helium. Atom helium diradiasi dan dicatat absorpsinya. Absorpsi terjadi pada sembarang energi (di atas energi ionisasi) menurut reaksi:



Namun, pada energi-energi tertentu, yang bersesuaian dengan energi keadaan eksitasi atom helium, terjadi absorpsi yang melonjak besar. Pada energi-energi tersebut terbentuk keadaan terpadu elektron dan ion He^+ , yang hanya sementara (*metastate*), kemudian meluruh ke keadaan yang berisi ion He^+ plus elektron (keadaan ionisasi atom helium).

- Keadaan terpadu sementara elektron dan ion He^+ itu disebut keadaan resonan (*resonant state*). Obyek paduan elektron dan ion He^+ yang menempati keadaan resonan itu disebut resonans (*resonance*).
- Energi keadaan-keadaan eksitasi atom helium nilainya tepat (*sharp, well defined*). Namun, energi keadaan resonan pada hamburan $e^- + \text{He}^+$ maupun absorpsi radiasi oleh atom helium tidak tajam (ada lebar energi ΔE). Ini disebabkan apabila keadaan eksitasi yang diskrit dan keadaan kontinum terkombinasi / bercampur (*coupled*), maka keadaan diskrit tersebut tidak lagi diskrit, sehingga energinya menjadi tidak lagi *sharp*, melainkan agak sedikit melebar.
- Dari lebar energi keadaan resonan ΔE orang dapat perkiraan waktu hidup resonans menggunakan ketidakpastian Heisenberg $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$.

A.5. Prinsip variasional Ritz

Cara lain menghitung energi keadaan dasar E_0 atom helium yaitu dengan menggunakan prinsip variasional Ritz.

- Ambil suatu keadaan yang merepresentasikan atom helium $|\Psi\rangle$, yang bergantung pada suatu parameter, sebut saja α (anggap hanya ada satu parameter), sehingga $|\Psi\rangle = |\Psi(\alpha)\rangle$. Untuk kemudahan, pilih $|\Psi\rangle$ ternormalisasi:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi(\alpha)|\Psi(\alpha)\rangle = 1. \quad (22)$$

Sesuai postulat ekspansi, $|\Psi(\alpha)\rangle$ dapat diekspansi dalam *eigenstate* atom helium $|n\rangle$:

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = 1. \quad (23)$$

yaitu:

$$|\Psi(\alpha)\rangle = \sum_n C_n |n\rangle, \quad (24)$$

dengan: .

$$C_n = \langle n|\Psi(\alpha)\rangle, \quad \sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (25)$$

- Mengingat energi keadaan dasar bernilai paling rendah ($E_0 < E_n, n \neq 0$), dapat kita nyatakan harga ekspektasi energi atom helium untuk keadaan $|\Psi(\alpha)\rangle$, yaitu $\langle\Psi(\alpha)|H|\Psi(\alpha)\rangle$ adalah:

$$\begin{aligned} \langle\Psi(\alpha)|H|\Psi(\alpha)\rangle &= \sum_{nm} C_n^* C_m \langle n|H|m\rangle \\ &= \sum_{nm} C_n^* C_m E_m \langle n|m\rangle \\ &= \sum_{nm} C_n^* C_m E_m \delta_{nm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n |C_n|^2 E_n \quad (E_n \geq E_0) \\
&\geq E_0 \sum_n |C_n|^2 \\
&\geq E_0
\end{aligned} \tag{26}$$

- Nilai E_0 dapat diperoleh dengan mencari nilai minimum $\langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle$ dengan memvariasikan nilai α , singkatnya:

$$\left. \frac{d\langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \rightarrow \alpha_0 = ? \tag{27}$$

$$\rightarrow E_0 = \langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle_{\min} = \langle \Psi(\alpha_0) | H | \Psi(\alpha_0) \rangle. \tag{28}$$

- Kita terapkan prinsip di atas. Anggap $|\psi_{nlm}(Z^*)\rangle$ adalah keadaan atom (seperti) hidrogen dengan nomor atom Z^* :

$$H_{\text{hid.}}(Z^*) |\psi_{nlm}(Z^*)\rangle = \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) |\psi_{nlm}(Z^*)\rangle = \varepsilon_n |\psi_{nlm}(Z^*)\rangle \tag{29}$$

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \left(\frac{Z^* \alpha}{n} \right)^2. \tag{30}$$

Kita lihat di Section A.1. sebagai suatu pendekatan keadaan atom helium dapat dinyatakan sebagai perkalian dua keadaan atom hidrogen. Jadi, ambillah $|\Psi(\alpha)\rangle = |\Psi(Z^*)\rangle = |\psi_{100}(Z^*)\rangle_1 |\psi_{100}(Z^*)\rangle_2$.

- Hamiltonian atom helium H dapat ditulis sebagai:

$$\begin{aligned}
H &= H_{\text{hid.,1}}(Z) + H_{\text{hid.,2}}(Z) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&= H_{\text{hid.,1}}(Z^*) - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + H_{\text{hid.,2}}(Z^*) - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}
\end{aligned} \tag{31}$$

- Nilai $\langle \Psi(Z^*) | H | \Psi(Z^*) \rangle$:

$$\begin{aligned}
\langle \Psi(Z^*) | H | \Psi(Z^*) \rangle &= {}_2 \langle \psi_{100}(Z^*) |_1 \langle \psi_{100}(Z^*) | H | \psi_{100}(Z^*) \rangle_1 | \psi_{100}(Z^*) \rangle_2 \\
&= {}_1 \langle \psi_{100}(Z^*) | H_{\text{hid.,1}}(Z^*) | \psi_{100}(Z^*) \rangle_1 \\
&\quad - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0} {}_1 \langle \psi_{100}(Z^*) | \frac{1}{r_1} | \psi_{100}(Z^*) \rangle_1 \\
&\quad + {}_2 \langle \psi_{100}(Z^*) | H_{\text{hid.,2}}(Z^*) | \psi_{100}(Z^*) \rangle_2 \\
&\quad - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0} {}_2 \langle \psi_{100}(Z^*) | \frac{1}{r_2} | \psi_{100}(Z^*) \rangle_2 \\
&\quad + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} {}_2 \langle \psi_{100}(Z^*) |_1 \langle \psi_{100}(Z^*) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} | \psi_{100}(Z^*) \rangle_1 | \psi_{100}(Z^*) \rangle_2 \\
&= \varepsilon_1 - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a_0} + \varepsilon_1 - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a_0} + \frac{5}{8} Z^* m_e c^2 \alpha^2 \\
&= 2\varepsilon_1 - \frac{2(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z^*}{a_0} + \frac{5}{8} Z^* m_e c^2 \alpha^2
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -m_e c^2 (Z^* \alpha)^2 - 2(Z - Z^*) Z^* m_e c^2 \alpha^2 + \frac{5}{8} Z^* m_e c^2 \alpha^2 \\
&= m_e c^2 \alpha^2 \left[Z^{*2} - \left(2Z - \frac{5}{8} \right) Z^* \right]
\end{aligned} \tag{32}$$

- Nilai Z^* :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{d\langle \Psi(Z^*) | H | \Psi(Z^*) \rangle}{dZ^*} \right|_{Z_0^*} &= m_e c^2 \alpha^2 \left[2Z_0^* - \left(2Z - \frac{5}{8} \right) \right] = 0 \\
\rightarrow Z_0^* &= Z - \frac{5}{16}
\end{aligned} \tag{33}$$

- Energi keadaan dasar E_0 :

$$E_0 = m_e c^2 \alpha^2 \left[\left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \right] = -m_e c^2 \alpha^2 \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2. \tag{34}$$

Untuk $Z = 2$, $E_0 = -77,38$ eV (lihat Eq. (14-47)).

A.7. Atom dengan Z elektron

Hamiltonian atom dengan Z elektron, dengan asumsi sederhana, yaitu hanya memperhitungkan interaksi Coulomb antar elektron dan inti serta antar sesama elektron, adalah (lihat Eq. (14-48)):

$$H = \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \sum_{j \neq i}^Z \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{35}$$

- Suku terakhir menyatakan interaksi antar sesama elektron. Tiap elektron ke- i berinteraksi dengan $(Z - 1)$ elektron lainnya:

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^Z \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{36}$$

sehingga total interaksi antar sesama elektron adalah:

$$\sum_{i=1}^Z V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \sum_{j \neq i}^Z \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{37}$$

- Interaksi elektron ke- i dengan $(Z - 1)$ elektron lainnya di Eq. (36), sebagai suatu pendekatan, dapat diganti dengan suatu interaksi efektif, yang merepresentasikan total *screening effects* dari $(Z - 1)$ elektron lain tersebut. Mengingat elektron-elektron berada di sekitar inti dengan distribusi yang acak dan selalu bergerak, dapat diasumsikan distribusi *net* elektron *spherically symmetric*, sehingga interaksi efektif tersebut hanya bergantung pada r_i :

$$V_i \simeq V_{\text{eff}}(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z(r_i)}{r_i}. \tag{38}$$

Jika $r_i \rightarrow 0$ elektron ke- i sangat dekat dengan inti, tak terhalangi oleh elektron lain, sehingga $Z(r_i) \rightarrow Z$, sedangkan jika $r_i \rightarrow \infty$ elektron ke- i terhalangi oleh elektron lain dalam “melihat” inti, sehingga $Z(r_i) \rightarrow 1$.

- Hamiltonian H , dengan demikian, menjadi:

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{Z(r_i)}{r_i} \\
&= \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \mathbf{p}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{[Z - Z(r_i)]}{r_i} \\
&= \sum_{i=1}^Z \left\{ \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{e^2[Z - Z(r_i)]}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right\}. \tag{39}
\end{aligned}$$

Dengan asumsi dan pendekatan seperti di atas, atom dengan Z elektron menyerupai Z atom seperti hidrogen, dengan interaksi yang *spherically symmetric* (*central force*), namun tidak bersifat murni r^{-1} , melainkan $[Z - Z(r)]r^{-1}$. Keadaannya dapat dinyatakan sebagai:

$$\prod_{i=1}^Z |\phi_{n_i l_i m_i \lambda_i}\rangle = |\phi_{n_1 l_1 m_1 \lambda_1}\rangle |\phi_{n_2 l_2 m_2 \lambda_2}\rangle \cdots |\phi_{n_Z l_Z m_Z \lambda_Z}\rangle, \tag{40}$$

dengan n_i , l_i , m_i , λ_i adalah bilangan kuantum utama, momentum angular orbital, komponen z momentum angular orbital, komponen z spin elektron ke- i .

- Keadaan-keadaan $|\phi_{n_i l_i m_i \lambda_i}\rangle$ di Eq. (40) ditempati dengan mengikuti larangan Pauli, sehingga tidak ada yang sama (tidak ada dua set nilai n_i, l_i, m_i, λ_i yang sama). Pada keadaan dasar, keadaan-keadaan yang ditempati adalah yang energinya terendah (lihat tabel di hlm. 227).
- Sesuai sistem dengan interaksi *central force*, keadaan l terdegenerasi menjadi $(2l + 1)$ untuk nilai $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$. Bersama spin (*up* dan *down*) degenerasi itu menjadi $2(2l + 1)$. Karena interaksi tidak bersifat murni r^{-1} , melainkan $[Z - Z(r)]r^{-1}$ (berbeda dari atom hidrogen), keadaan n tidak terdegenerasi untuk n nilai l berbeda ($l = 0, 1, \dots, n - 1$).

B. Molekul H_2^+

Molekul H_2^+ tersusun dari 3 benda, yaitu elektron, proton 1, dan proton 2. Asumsi paling sederhana, namun logis:

- Interaksi antar partikel hanya berupa interaksi elektromagnetik, yaitu interaksi Coulomb.
- Kedua proton diam di posisinya masing-masing.

Pusat koordinat ditempatkan tepat di tengah-tengah di antara kedua proton: posisi proton 1 adalah $-\mathbf{R}/2$ dan posisi proton 2 adalah $\mathbf{R}/2$, posisi proton 2 relatif terhadap proton 1 adalah $\mathbf{R}$, posisi elektron relatif terhadap proton 1 adalah $\mathbf{r} + \mathbf{R}/2$ dan relatif terhadap proton 2 adalah $\mathbf{r} - \mathbf{R}/2$. Hamiltonian H adalah (lihat Eq. (14-50)):

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (\mathbf{p} = -i\hbar\nabla_r). \tag{41}$$

- Ada dua interaksi pada H di Eq. (41), interaksi elektron dan kedua inti atom hidrogen (proton) di suku ke-2 (*electronic energy*) dan interaksi saling tolak antar proton di suku ke-3 *Coulomb repulsion*.
- *Coulomb repulsion* ditunjukkan oleh kurva positif di atas pada Fig. 14-6.
- *Electronic energy* digambarkan oleh kurva paling bawah pada Fig. 14-6. Pada $R \rightarrow \infty$, sistem seperti terdiri dari proton bebas dan atom hidrogen (elektron terikat ke salah satu proton) dan energi sistem seperti energi keadaan dasar atom hidrogen -13,6 eV. Pada $R \rightarrow 0$, sistem seperti ion He^+ dan energi sistem seperti energi minimal atom helium terionisasi -54,4 eV.
- Interaksi total berupa gabungan *electronic energy* dan *Coulomb repulsion* menghasilkan kurva $\epsilon(R)$ pada Fig. 14-6. Kurva $\epsilon(R)$ itu digambarkan memiliki titik minimum. Titik minimum itu merepresentasikan keadaan terikat (*bound state*) molekul H_2^+ , yaitu keadaan dasar. Catatan: Gabungan *electronic energy* dan *Coulomb repulsion* untuk suatu sistem belum tentu menghasilkan kurva $\epsilon(R)$ dengan titik minimum. Jika tidak ada titik minimum, ini berarti keadaan terikat untuk sistem tersebut tidak ada di alam.

B.1. *Molecular orbitals*

Energi keadaan dasar dapat dicari sebagai suatu pendekatan dengan menggunakan prinsip variasional Ritz (lihat hlm. 229 - 231):

- Sebagai keadaan awal (*trial function*) adalah kombinasi linier dua keadaan sederhana berikut: ψ_1 untuk elektron terikat di proton 1 pada keadaan dasar dan proton 2 bebas serta ψ_2 untuk elektron terikat di proton 2 pada keadaan dasar dan proton 1 bebas.
- Ada 2 kombinasi yang dapat dipilih, masing-masing untuk parity positif dan parity negatif.⁵ *Trial function* tersebut ditunjukkan oleh Eq. (14-51) dan dikenal dengan *molecular orbitals*.
- Yang menjadi parameter untuk meminimalisir nilai $\langle H \rangle$ (bentuk akhir ditunjukkan oleh Eq. (14-61)) adalah $R = |\mathbf{R}|$, dengan kata lain jarak antar kedua proton. Nilai $\langle H \rangle$ untuk $0 < R < \infty$ ditunjukkan pada Fig. 14-7, beserta perhitungan eksak (kurva putus-putus). Titik minimum kurva pada Fig. 14-7 menunjukkan keadaan dasar molekul H_2^+ , sesuai perhitungan yang dilakukan (variasional atau eksak).
- Keadaan yang memungkinkan bagi terbentuknya molekul H_2^+ adalah keadaan dengan parity genap. Penjelasan logis sebaga berikut: Elektron mengalami ikatan kuat saat

⁵Ingat, karena hamiltonian bersifat simetris terhadap operasi parity ($\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ dan $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$), keadaan sistem memiliki parity yang jelas, positif atau negatif. Operasi parity $\mathbf{R} \rightarrow -\mathbf{R}$ sama dengan mempertukarkan kedua proton.

berada di tengah-tengah di antara kedua proton (ditarik secara sama oleh dua proton). Keadaan ini paling baik untuk merepresentasikan keadaan molekul H_2^+ , bahwa semua partikel saling terikat kuat (berada dalam keadaan terikat / *bound state*). Jika parity ganjil (lihat Eq. (14-51)), ψ_1 dan ψ_2 saling berbeda tanda, sehingga di tengah-tengah di antara kedua proton nilai *probability density* sistem kecil (atau nol), yang berarti justru tidak mendukung keberadaan keadaan terikat dan ini bertentangan dengan logika di atas.

- Kita lihat hasil perhitungan variasional berbeda dari hasil perhitungan eksak, yang sesuai dengan hasil eksperimen. Salah satu penyebab adalah *trial function* kurang baik. *Trial function* yang dipilih memang baik untuk menggambarkan keadaan molekul H_2^+ dengan R besar (kedua proton saling berjauhan, elektron terikat hanya ke salah satu proton), namun tidak dapat menggambarkan keadaan molekul H_2^+ dengan R kecil, yang seharusnya lebih menyerupai keadaan ion He^+ . Salah satu cara untuk memperbaiki perhitungan variasional adalah dengan menambah parameter lain selain R untuk meminimalisir $\langle H \rangle$, contohnya yaitu muatan efektif proton (muatan proton tidak diset sama dengan e , melainkan dibiarkan untuk bergeser nilainya selain e .)

B.2. Spektra molekuler

Karena terdiri dari 2 atau lebih atom, sebuah molekul memiliki modus gerak tambahan, selain yang diakibatkan oleh *central force* Coulomb. Dua gerak tambahan itu adalah vibrasi dan rotasi, yang memberikan tingkat-tingkat / spektra energi, disebut spektra molekuler.

- Bayangkan molekul H_2^+ , yang kurva energinya $E(R)$ ditunjukkan pada Fig. 14-7. Anggap titik terendah $E = E_0$ ada pada $R = R_0$. Titik E_0 itu merupakan titik seimbang. Jika keadaan bergeser sedikit dari E_0 , maka akan kembali ke keadaan E_0 . Jadi, kedua proton dalam molekul ini dapat bervibrasi, yaitu jarak antar keduanya R berubah-ubah secara periodik di sekitar jarak seimbang R_0 . Vibrasi ini secara mekanika kuantum juga memberikan tingkat-tingkat energi. Untuk vibrasi harmonik sederhana, tingkat-tingkat energi itu adalah (lihat Eq. (14-64)):

$$E_\nu = \hbar\omega \left(n_\nu + \frac{1}{2} \right) , \quad n_\nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (42)$$

Tingkat-tingkat energi ini bernilai kecil (orde $\sqrt{m_e/M}$, M adalah massa proton), sehingga berada di daerah bawah pada kurva $E(R)$.

- Ambil sebagai contoh molekul H_2^+ . Molekul diatomik ini dapat berotasi pada dasarnya pada 3 sumbu, yaitu pada sumbu yang menghubungkan kedua atom dan pada sumbu yang tegak lurus garis penghubung kedua atom. Namun, untuk sumbu yang pertama rotasi tak dapat diamati, sehingga secara efektif dianggap rotasi terjadi hanya pada sumbu yang tegak lurus garis penghubung kedua atom. Jika garis penghubung kedua atom menjadi

sumbu z, maka rotasi yang diamati terjadi pada sumbu x dan sumbu y. Tingkat energi rotasi adalah (lihat Eq. (14-66)):

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2I}, \quad (43)$$

dengan I adalah momen inersia molekul. Tingkat-tingkat energi rotasi ini bernilai lebih kecil dari tingkat-tingkat energi vibrasi (orde $m_e/M < \sqrt{m_e/M}$), sehingga berada di daerah lebih bawah lagi pada kurva $E(R)$.

B.3. Larangan Pauli pada rotasi molekul

Ambil sebagai contoh molekul diatomik identik, yaitu yang terdiri dari 2 atom identik, seperti molekul H_2^+ , molekul H_2 .

- Inti atom H yaitu proton, berarti molekul H_2^+ dan molekul H_2 merupakan sistem 2 partikel berspin setengah, dengan keadaan spin total singlet (antisimetrik) atau triplet (simetrik). Sesuai larangan Pauli, keadaan rotasi molekul ini harus antisimetrik. Dengan demikian, untuk L genap keadaan spin total singlet dan untuk L ganjil keadaan spin total triplet.⁶
- Untuk sistem 2 partikel berspin setengah terdapat total 4 keadaan spin yang mungkin: 1 keadaan singlet dan 3 keadaan triplet. Dalam sekumpulan gas H_2 distribusi keempat keadaan spin ini sama (tiap keadaan spin memiliki peluang yang sama). Dengan demikian, jumlah molekul H_2 dengan keadaan spin triplet adalah 3 kali jumlah molekul H_2 dengan keadaan spin singlet (rasionya sesuai $2S+1$). Intensitas spektra transisi keadaan rotasi (disingkat spektra rotasi / *rotational spectra*) untuk keadaan spin triplet (L ganjil) lebih besar dari intensitas spektra transisi keadaan rotasi untuk keadaan spin singlet (L genap).

Secara umum, jika spin inti atom penyusun molekul diatomik adalah I :

- Anggaplah $\mathbf{F}$ adalah spin total ($\mathbf{F} = \mathbf{I}^{(1)} + \mathbf{I}^{(2)}$) dan F_z adalah komponen z spin total ($F_z = I_z^{(1)} + I_z^{(2)}$). *Eigenstate* $\mathbf{F}^2$ dan F_z adalah $|FM_F\rangle$, dengan $M_F = -F, -F+1, \dots, F-1, F$.
- Nilai spin total adalah $F = 2I, 2I-1, 2I-2, \dots, 0$, dengan $2I = \text{genap}$ untuk $I = \text{integer}$ dan $2I = \text{ganjil}$ untuk $I = \text{half-odd}$ (kelipatan ganjil dari setengah).
- Jumlah total keadaan spin adalah $(2I+1)^2$. Contoh, jika $I = 1/2$, jumlahnya 4.
- Keadaan spin dengan $F = 2I, 2I-2, 2I-4, \dots$ (sebut keadaan spin A) bersifat simetrik, sedangkan keadaan spin dengan $F = 2I-1, 2I-3, 2I-5, \dots$ (sebut keadaan spin B)

⁶Ingat, untuk keadaan dengan momentum angular orbital L , parity-nya adalah $(-1)^L$. Jika L genap, parity genap (simetrik). Jika L ganjil, parity ganjil (antisimetrik).

bersifat antisimetrik.⁷ Contoh, jika $I = 1/2$, keadaan triplet ($2I = 1$) simetrik. sedangkan keadaan singlet ($2I - 1 = 0$) antisimetrik.

- Total degeneracy / total jumlah keadaan spin A adalah $(2I+1)(I+1)$ (lihat Eq. (14-68)). Total degeneracy / total jumlah keadaan spin B adalah sisanya, yaitu $(2I+1)^2$ dikurangi $(2I+1)(I+1)$ sama dengan $(2I+1)I$ (lihat setelah Eq. (14-68)). Rasio jumlah keadaan spin A terhadap jumlah keadaan spin B adalah:

$$\Gamma = \frac{(2I+1)(I+1)}{(2I+1)I} = \frac{I+1}{I}. \quad (44)$$

Rasio ini juga merupakan rasio intensitas spektra rotasi untuk keadaan-keadaan spin yang berbeda tersebut.

- Untuk $I = \text{half-odd}$ (inti merupakan fermion), keadaan sistem haris bersifat antisimetrik. Dengan demikian, keadaan spin A terkopel bersama keadaan dengan hanya $L = \text{ganjil}$ (antisimetrik), sedangkan keadaan spin B terkopel bersama keadaan dengan hanya $L = \text{genap}$ (simetrik). Nilai Γ pada Eq. (44) merupakan rasio jumlah keadaan $L = \text{ganjil}$ terhadap jumlah keadaan $L = \text{genap}$.
- Untuk $I = \text{integer}$ (inti merupakan boson), keadaan sistem haris bersifat simetrik. Dengan demikian, keadaan spin A terkopel bersama keadaan dengan hanya $L = \text{genap}$ (simetrik), sedangkan keadaan spin B terkopel bersama keadaan dengan hanya $L = \text{ganjil}$ (antisimetrik). Nilai Γ pada Eq. (44) merupakan rasio jumlah keadaan $L = \text{genap}$ terhadap jumlah keadaan $L = \text{ganjil}$, berkebalikan terhadap kasus inti fermion.
- Singkat kata, dari pengamatan terhadap spektra rotasi, orang dapatkan nilai-nilai L dan dari rasio intensitas spektra rotasi orang dapatkan spin inti molekul diatomik identik, *integer* atau *half-odd*. Contoh, pada pengamatan spektra rotasi molekul N_2 , diperoleh spin nuklida N^{14} adalah integer ($= 1$), yang sulit dijelaskan menurut model inti pada saat itu (inti dianggap tersusun dari proton dan elektron). Baru setelah ditemukan neutron, yang mengubah model inti (inti tersusun dari proton dan neutron), spin nuklida N^{14} dapat dijelaskan.

⁷Nilai $F = 2I$ merupakan nilai terbesar. Pada keadaan $|FM_F\rangle = |2I, 2I\rangle$ spin kedua inti searah ($|2I, 2I\rangle = |I, I\rangle_1 |I, I\rangle_2$), yang berarti keadaan $|2I, 2I\rangle$ bersifat simetrik terhadap pertukaran kedua inti. Keadaan $|2I, 2I-1\rangle$ dapat diperoleh dengan mengerjakan *lowering operator* $F_- = I_-^{(1)} + I_-^{(2)}$ pada keadaan $|2I, 2I\rangle$ dan diperoleh bahwa $|2I, 2I-1\rangle$ merupakan kombinasi linier simetrik $|I, I\rangle_1 |I, I-1\rangle_2$ dan $|I, I-1\rangle_1 |I, I\rangle_2$ (suatu konsekuensi dari tanda “+” pada penjumlahan $I_-^{(1)} + I_-^{(2)}$). Keadaan dengan nilai $M_F = 2I-1$ tidak hanya dimiliki oleh keadaan dengan nilai $F = 2I$, melainkan juga oleh keadaan dengan nilai $F = 2I-1$, yaitu $|2I-1, 2I-1\rangle$. Keadaan $|2I-1, 2I-1\rangle$ juga merupakan kombinasi linier $|I, I\rangle_1 |I, I-1\rangle_2$ dan $|I, I-1\rangle_1 |I, I\rangle_2$ dengan masing-masing memiliki bobot sama, namun tentu saja keadaan $|2I-1, 2I-1\rangle$ berbeda dari keadaan $|2I, 2I-1\rangle$. Satu-satunya perbedaan yang mungkin terletak pada sifat simetrinya, bahwa keadaan $|2I-1, 2I-1\rangle$ bersifat antisimetrik. Dengan cara semacam ini didapatkan dua kelompok keadaan spin yang berlawanan sifat simetrinya: keadaan spin A yang bersifat simetrik dan keadaan spin B yang bersifat antisimetrik.