



Catatan Mekanika Kuantum 2

Atom dan Molekul

Acuan Gasiorowicz, *Quantum Physics* Ed. 3, Bab 14, Subbab 1 – 3

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 Gasiorowicz 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} :

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + V_{12} \quad (1)$$

$$H^{(i)} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}, \quad (i = 1, 2) \quad (2)$$

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (3)$$

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 (Gasiorowicz Eq. (14-7)).

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

Kita lihat keadaan beberapa tingkat energi terendah dan energi ionisasi:

- Pada keadaan dasar, masing-masing atom hidrogen menempati keadaan $n = 1$. 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 dinyatakan dengan $\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)$ dan pada keadaan itu tidak terdapat degenerasi (spin elektron belum diperhitungkan). Jika spin elektron diperhitungkan, pada keadaan dasar terdapat degenerasi 4 lipatan (*4-fold degeneracy*), karena dua sistem berspin $s = \frac{1}{2}$ memiliki 4 keadaan spin yang mungkin $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$.
- Pada keadaan eksitasi pertama, salah satu atom hidrogen menempati keadaan $n = 2$. Energi keadaan eksitasi pertama $E = E_2 + E_1 = E_1 + E_2$. Untuk $Z = 2$, $E = -68,0$ eV. Perhatikan bahwa pada keadaan ini terdapat degenerasi 8 lipatan (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, untuk tiap keadaan tersebut ada 4 keadaan spin, sehingga total terdapat degenerasi 32 lipatan.
- Keadaan eksitasi kedua bukanlah keadaan dengan masing-masing atom hidrogen menempati keadaan $n = 2$. Lihat Gasiorowicz Fig. 14-2(a). Pada keadaan eksitasi kedua, satu atom hidrogen berada pada keadaan $n = 1$, sedangkan yang lain pada keadaan $n = 3$. Energi keadaan eksitasi kedua $E = E_3 + E_1 = E_1 + E_3 = -60,4$ eV (untuk $Z = 2$). Pada keadaan eksitasi ketiga, satu atom hidrogen berada pada keadaan $n = 1$, sedangkan yang lain pada keadaan $n = 4$. Energi keadaan eksitasi ketiga $E = E_4 + E_1 = E_1 + E_4 = -57,8$ eV (untuk $Z = 2$).
- 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, energi $E \geq -54,4$ eV adalah daerah keadaan kontinum (*continuum state*), yang memiliki energi benilai sembarang, tidak diskrit.
- Energi keadaan eksitasi dengan masing-masing atom hidrogen menempati keadaan $n = 2$ adalah $E = E_2 + E_2 = 2E_2 = -27,2$ eV (untuk $Z = 2$). Perhatikan bahwa energi ini $-27,2$ eV $>$ $-54,4$ eV. Ini berarti di daerah keadaan kontinum terdapat juga keadaan-keadaan terikat (*bound states*), dengan energi diskrit (lihat Gasiorowicz Fig. 14-2(a)). Akibatnya, dimungkinkan dari keadaan-keadaan eksitasi tersebut, yang merupakan keadaan terikat,

atom helium dengan sendirinya meluruh ke keadaan kontinu. Peristiwa ini disebut otoionisasi (*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:

$$\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|00\rangle. \quad (4)$$

- Komponen spasial keadaan eksitasi pertama dapat bersifat simetrik

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) + \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) \quad (5)$$

atau antisimetrik

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) - \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)). \quad (6)$$

Dengan demikian, keadaan eksitasi pertama yang mungkin adalah:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) + \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) |00\rangle \quad (7)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{2lm}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) - \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{2lm}(\mathbf{r}_2)) |1\lambda\rangle. \quad (8)$$

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

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

- Hamiltonian usikan V_{12} tidak mengandung operator spin. Karena itu, tidak perlu re-pot melibatkan keadaan spin $|00\rangle$, sehingga persamaan yang dipakai adalah Gasiorowicz Eq. (14-19).
- Sebelum kita lanjut melihat pengerjaan Gasiorowicz Eq. (14-19), kita coba pahami / interpretasikan Gasiorowicz 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 $\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1$ kita ketahui bergantung pada jarak $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ (gunakan elektrostatis biasa):

$$\frac{-e|\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1. \quad (9)$$

- 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:

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

- 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 Gasiorowicz Eq. (14-19):

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

- Bentuk eksplisit Eq. (11) ditunjukkan oleh Gasiorowicz 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 $\hat{\mathbf{z}} = \hat{\mathbf{r}}_1 =$ tetap (*fixed*). Hasilnya adalah Gasiorowicz 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 Gasiorowicz Eq. (14-25).²
- Persamaan Gasiorowicz (14-25) dikerjakan menjadi persamaan di baris akhir Gasiorowicz

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 Gasiorowicz Eq. (14-23) sebagai suatu ekspansi dalam polinomial Legendre (lihat Gasiorowicz Eq. (14-26)). Namun, cara ini lebih diperlukan apabila selain Gasiorowicz 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*).

halaman 219 sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) (r_1 + r_2 - |r_1 - r_2|) \\
&= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
&\quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) |r_1 - r_2| \\
&= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
&\quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2 f(r_2) (r_1 - r_2) \\
&\quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) (r_2 - r_1) \\
&= \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
&\quad - \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
&\quad - \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2^2 f(r_2) + \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) \\
&= 2 \int_0^\infty dr_1 r_1^2 f(r_1) \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + 2 \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f(r_2) \\
&= 2 \int_0^\infty dr_1 r_1 f(r_1) \left[r_1 \int_{r_1}^\infty dr_2 r_2 f(r_2) + \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 f(r_2) \right], \tag{12}
\end{aligned}$$

dan terakhir diperoleh ΔE sebagai berikut (Gasiorowicz Eq. (14-27)):³

$$\Delta E = \frac{5}{8} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = \frac{5}{4} Z \left(\frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \right) = \frac{5}{4} \frac{E_1}{Z}. \tag{14}$$

- Energi atom helium pada keadaan dasar menjadi $E = 2E_1 + \Delta E$. Contoh hasil perhitungan untuk $Z = 2$ adalah $E \simeq -74,8$ eV, cukup berbeda dari hasil eksperimen $E \simeq -78,975$ eV. Ini menunjukkan bahwa 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 “tertutupi (*screened*)” dan interaksi antar elektron dan inti berkurang (secara praktis, pada interaksi Coulomb inti dan elektron, Z diganti dengan $Z - \eta$, dengan $\eta < 1$.)

³Dalam cara lain secara kasar, kita dapat bayangkan kedua elektron saling menjauhi. Jika jarak tiap elektron ke inti atom sekitar a_0/Z , maka jarak antar kedua elektron $f a_0/Z$, dengan nilai f tidak lebih dari 2. Pergeseran energi sama dengan energi potensial elektrostatis dua elektron tersebut:

$$\Delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{f a_0} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \frac{2Z}{f} = (13,6 \text{ eV}) \frac{2Z}{f} = \frac{Z}{f} (27,2 \text{ eV}). \tag{13}$$

Jika kita bandingkan Eqs. (14) dan (13), diperoleh $f = 1,6$.

A.3. Prinsip eksklusi dan interaksi pertukaran

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

- \hat{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 $|lm\rangle$.
- \hat{A} merupakan skalar, sehingga bersifat invarian rotasional (*rotational invariant*) di ruang posisi.
- Ambillah sumbu z sebagai sumbu rotasi, rotasi \hat{A} terhadap sumbu z tidak mengubah \hat{A} , sesuai sifat invarian rotasional:⁴

$$e^{i\phi\hat{L}_z/\hbar}\hat{A}e^{-i\phi\hat{L}_z/\hbar} = e^{i\phi\hat{L}_z/\hbar}e^{-i\phi\hat{L}_z/\hbar}\hat{A} = \hat{A}. \quad (16)$$

Dengan kata lain, \hat{A} dan \hat{L}_z komut ($[\hat{A}, \hat{L}_z] = 0$):

$$\begin{aligned} \hat{A}e^{-i\phi\hat{L}_z/\hbar} &= \hat{A}\left(1 - i\phi\hat{L}_z/\hbar - \frac{1}{2!}\phi^2\hat{L}_z^2/\hbar^2 + i\frac{1}{3!}\phi^3\hat{L}_z^3/\hbar^3 + \dots\right) \\ &= \left(1 - i\phi\hat{L}_z/\hbar - \frac{1}{2!}\phi^2\hat{L}_z^2/\hbar^2 + i\frac{1}{3!}\phi^3\hat{L}_z^3/\hbar^3 + \dots\right)\hat{A} \\ &= e^{-i\phi\hat{L}_z}\hat{A}. \end{aligned} \quad (17)$$

Dengan cara yang sama kita simpulkan bahwa $[\hat{A}, \hat{L}_x] = [\hat{A}, \hat{L}_y] = [\hat{A}, \hat{L}_z] = 0$.

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

Sekedar tambahan, terdapat juga operator \hat{B} dengan sifat seperti \hat{A} , namun mengandung operator spin:

- \hat{B} bekerja di ruang posisi dan di ruang spin, sehingga kita perlu bekerja dengan keadaan momentum angular total $|jm_j\rangle$.

⁴Ingat 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 $e^{i\theta\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar}$. Translasi dan rotasi pada keadaan $|\psi\rangle$ dan operator \hat{A} adalah:

$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}|\psi\rangle & & e^{i\theta\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar}|\psi\rangle \\ e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}\hat{A}e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} & & e^{i\theta\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar}\hat{A}e^{-i\theta\hat{\mathbf{L}}\cdot\hat{\mathbf{e}}_\theta/\hbar} \end{aligned} \quad (15)$$

- \hat{B} merupakan skalar, sehingga bersifat invarian rotasional baik di ruang posisi maupun di ruang spin.
- $[\hat{B}, \hat{J}_x] = [\hat{B}, \hat{J}_y] = [\hat{B}, \hat{J}_z] = 0$.
- Pengukuran \hat{B} pada keadaan $|jm_j\rangle$ ($\langle jm_j|\hat{B}|jm_j\rangle$) tidak bergantung pada m_j . Salah satu contoh \hat{B} adalah $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}$ dan kita tahu bahwa $\hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}|jm_j\rangle$ tidak bergantung pada m_j (lihat Gasiorowicz Eqs. (12-12) dan (12-13) atau catatan Atom Hidrogen Riil Eq. (26)).

Kembali ke atom helium, kita evaluasi V_{12} pada keadaan eksitasi pertama (Eqs. (7) dan (8)). Sesuai pembahasan di atas, nilai V_{12} tidak bergantung pada m . Dengan demikian, kita boleh pilih untuk mengambil keadaan eksitasi pertama di Eqs. (7) dan (8) dengan $m = 0$ dan mendapatkan Gasiorowicz Eq. (14-29). Gasiorowicz Eq. (14-29) pada awalnya berisi 4 suku. Namun, mengingat $V_{12} = V_{21}$, kita dapat sederhanakan menjadi 2 suku:

$$\begin{aligned}
& \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{210}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \pm \phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{210}(\mathbf{r}_2)|^2 \\
&= \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{210}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 + \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{100}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{210}(\mathbf{r}_2)|^2 \\
&\quad \pm \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{210}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{100}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{210}(\mathbf{r}_2) \pm \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{100}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{210}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{210}(\mathbf{r}_1)\phi_{100}(\mathbf{r}_2) \\
&= \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{210}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 + \frac{d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 |\phi_{210}(\mathbf{r}_1)|^2 \\
&\quad \pm \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{210}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{100}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{210}(\mathbf{r}_2) \pm \frac{d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_{100}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{210}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{210}(\mathbf{r}_2)\phi_{100}(\mathbf{r}_1) \\
&= 2 \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\phi_{210}(\mathbf{r}_1)|^2 |\phi_{100}(\mathbf{r}_2)|^2 \pm 2 \frac{d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_{210}^*(\mathbf{r}_1)\phi_{100}^*(\mathbf{r}_2)\phi_{100}(\mathbf{r}_1)\phi_{210}(\mathbf{r}_2). \quad (18)
\end{aligned}$$

- Suku pertama serupa dengan yang telah dibahas di Section A.2 (lihat Eq. (11) atau Gasiorowicz Eq. (14-19)).
- Pada suku kedua kita lihat pertukaran keadaan elektron 1 dan elektron 2, yang merupakan konsekuensi dari prinsip Pauli. Suku ini disebut suku pertukaran (*exchange term*), yang memberikan kontribusi pertukaran kedua elektron (*exchange contribution*) pada pergeseran energi. Tanda suku pertukaran bergantung pada keadaan spin, positif untuk singlet dan negatif untuk triplet. Terlepas dari tanda \pm , integral pada suku pertukaran bernilai positif, 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 Gasiorowicz Eq. (14-30)). Dengan demikian, kontribusi pertukaran memisahkan tingkat energi keadaan singlet dari keadaan triplet sebagai efek usikan V_{12} .
- 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. Untuk keadaan spin triplet, komponen spasial fungsi gelombang atom helium bersifat antisimetrik, berarti pada keadaan ini secara spasial 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 berikan secara eksplisit pada Gasiorowicz Eq. (14-30), sehingga menjadi Gasiorowicz Eq. (14-35) (ingat penjumlahan 2 spin setengah, $\hat{\mathbf{S}}_{1,2} = \frac{\hbar}{2}\boldsymbol{\sigma}_{1,2}$):

$$2\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = \frac{\hbar^2}{2}\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2 = \hbar^2 \left[s(s+1) - \frac{3}{4} - \frac{3}{4} \right] = \frac{\hbar^2}{2} \begin{cases} -3 & \text{untuk singlet} \\ 1 & \text{untuk triplet} \end{cases} \quad (19)$$

$$\Delta E_{nl} = J_{nl} + \eta K_{nl} \quad (20)$$

$$\eta = \begin{cases} 1 = -(1-3)/2 & \text{untuk singlet} \\ -1 = -(1+1)/2 & \text{untuk triplet} \end{cases} = -(1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)/2 \quad (21)$$

$$\rightarrow \Delta E_{nl} = J_{nl} - \frac{1}{2}(1 + \boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2)K_{nl}. \quad (22)$$

Interaksi berisi operator $\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}_2$ dikenal dengan interaksi spin-spin (*spin-spin interaction / force*). Pada fenomena ini orang dapat juga menyatakan bahwa pada sistem bekerja suatu interaksi atau gaya pertukaran (*exchange interaction / force*), yang menimbulkan efek pecahnya tingkat energi untuk keadaan singlet dan triplet. Gaya pertukaran ini sesungguhnya berasal dari sifat simetri keadaan sistem. Gaya pertukaran juga menjelaskan fenomena feromagnetismus, bahwa spin elektron-elektron dalam bahan feromagnetik dapat terjaga searah.

- 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 Gasiorowicz Fig. 14-3, pada keadaan eksitasi pertama ($(1s)(2s)$ dan $(1s)(2p)$) level keadaan triplet ($2S + 1 = 3$) lebih rendah dari level keadaan singlet ($2S + 1 = 1$). Bahwa keadaan triplet memiliki energi lebih rendah dari keadaan singlet, ini merupakan satu contoh khusus dari salah satu aturan Hund (*Hund's rules*): jika semua besaran yang lain sama, maka keadaan spin tertinggi memiliki energi terendah.
- Untuk transisi antar tingkat energi berlaku aturan seleksi (*selection rule*) $\Delta L = \pm 1$ dan $\Delta S = 0$ (diperoleh dari pembahasan tentang peluruhan radiatif di Bab 17). Dengan demikian, lihat Gasiorowicz Fig. 14-3, dari keadaan dasar $(1s)^2 \ ^1S_0$ dapat terjadi eksitasi radiatif (penyerapan foton) ke keadaan eksitasi pertama $(1s)(2p) \ ^1P_1$ ($\Delta L = 1, \Delta S = 0$),

tapi tidak dapat ke keadaan eksitasi pertama $(1s)(2s) {}^1S_0$ ($\Delta L = 0$), $(1s)(2s) {}^3S_1$ ($\Delta L = 0, \Delta S = 1$), $(1s)(2p) {}^3P_{2,1,0}$ ($\Delta S = 1$).

Apakah atom helium dapat menempati keadaan $(1s)(2s) {}^1S_0$, $(1s)(2s) {}^3S_1$, $(1s)(2p) {}^3P_{2,1,0}$ apabila tidak dapat tereksitasi dari keadaan dasar? Ya, dapat, bukan melalui eksitasi radiatif, melainkan melalui mekanisme lain, seperti eksitasi tumbukan. Dapat juga, sebagai contoh, mula-mula atom helium tereksitasi dari keadaan dasar $(1s)^2 {}^1S_0$ ke keadaan $(1s)(2p) {}^1P_1$. Kemudian, akibat tumbukan meluruh ke keadaan $(1s)(2p) {}^3P_{2,1,0}$.

Apabila meluruh, atom helium dapat meluruh secara radiatif ke keadaan dasar $(1s)^2 {}^1S_0$ dari keadaan $(1s)(2p) {}^1P_1$ ($\Delta L = -1, \Delta S = 0$), tapi tidak dari keadaan $(1s)(2s) {}^1S_0$ ($\Delta L = 0$), $(1s)(2s) {}^3S_1$ ($\Delta L = 0, \Delta S = -1$), $(1s)(2p) {}^3P_{2,1,0}$ ($\Delta S = -1$). Dari keadaan $(1s)(2p) {}^3P_{2,1,0}$ atom helium dapat meluruh secara radiatif ke keadaan $(1s)(2s) {}^3S_1$ ($\Delta L = -1, \Delta S = 0$), yang menjadi keadaan metastabil (*metastable*), karena dari keadaan itu atom helium tidak dapat dengan mudah turun ke keadaan dasar.

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

- Tingkat energi keadaan eksitasi atom helium tidak banyak berbeda dari tingkat energi keadaan eksitasi atom hidrogen. Ini dijelaskan sebagai berikut. Pada keadaan eksitasi, elektron terluar melihat inti dan elektron yang lebih dekat dengan inti sebagai satu kesatuan muatan. Elektron yang dekat dengan inti menabiri inti, sehingga muatan efektif inti yang dilihat elektron terluar $\approx (Z - 1)e$. Dengan demikian, ini seperti atom hidrogen dengan muatan inti $\approx (Z - 1)e$. Pada keadaan dasar kedua elektron melihat inti secara lebih langsung, sehingga energi sistem lebih rendah dari energi keadaan dasar atom hidrogen.

A.4. Otoionisasi (*autoionization*) dan keadaan resonan (*resonant state*)

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

- Anggap dari keadaan dasar $(1s)^2 {}^1S_0$ atom helium tereksitasi ke keadaan $(2s)(2p) {}^1P_1$. Kemudian dari keadaan $(2s)(2p) {}^1P_1$ atom helium tidak hanya dapat meluruh kembali ke keadaan dasar, atau ke keadaan eksitasi di bawahnya sepanjang memenuhi aturan seleksi, melainkan juga dapat ke keadaan ionisasi, yang merupakan keadaan kontinum, sehingga ada 1 elektron yang lepas dan bergerak bebas dengan energi sesuai hukum kekekalan energi. Peristiwa ini disebut otoionisasi (*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. Ini menunjukkan dalam daerah kontinum terdapat keadaan-keadaan eksitasi atom helium.
- Pada absorpsi radiasi elektromagnetik oleh atom helium juga diamati kejadian serupa. 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 kontinum yang berisi ion He^+ plus elektron (keadaan ionisasi atom helium).

- Keadaan terpadu sementara (*metastate*) elektron dan ion He^+ itu disebut juga 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, tajam (*sharp, well defined*). Namun, energi keadaan resonan pada hamburan $e^- + \text{He}^+$ maupun absorpsi radiasi oleh atom helium tidak tajam, melainkan memiliki lebar energi ΔE , yang berhubungan dengan selang waktu Δt keberadaan keadaan resonan itu, sesuai ketidakpastian Heisenberg $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$. Hal ini dijelaskan sebagai berikut bahwa apabila keadaan eksitasi yang diskrit dan keadaan kontinum terkombinasi / bercampur / terkopel (*coupled*), maka keadaan diskrit tersebut tidak lagi diskrit, sehingga energinya menjadi tidak lagi tajam *sharp*, melainkan agak sedikit melebar di sekitar nilai diskritnya.
- Dari lebar energi keadaan resonan ΔE orang dapat perkiraan waktu hidup resonans menggunakan ketidakpastian Heisenberg $\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar$.