



## Catatan Mekanika Kuantum 2

### Atom dan Molekul (lanjutan)

Acuan Gasiorowicz, *Quantum Physics* Ed. 3, Bab 14, Subbab 4 – 7

## A. Atom seperti helium

### A.5. Prinsip variasiional Ritz

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

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

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

Sesuai postulat ekspansi,  $|\Psi(\alpha)\rangle$  dapat diekspansikan dalam keadaan eigen hamiltonian atom helium  $H$ , sebut saja  $|n\rangle$ :

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad \langle m|n\rangle = \delta_{nm}, \quad \sum_n |n\rangle\langle n| = 1, \quad (2)$$

yaitu:

$$|\Psi(\alpha)\rangle = \sum_n C_n|n\rangle, \quad (3)$$

dengan: .

$$C_n = \langle n|\Psi(\alpha)\rangle, \quad \sum_n |C_n|^2 = 1. \quad (4)$$

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

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

$$\begin{aligned}
&= \sum_n |C_n|^2 E_n, \quad (E_n \geq E_0) \\
&\geq E_0 \sum_n |C_n|^2 \\
&\geq E_0
\end{aligned} \tag{5}$$

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

$$\left. \frac{d\langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle}{d\alpha} \right|_{\alpha=\alpha_0} = 0 \rightarrow \alpha_0 = ? \tag{6}$$

$$\rightarrow E_0 = \langle \Psi(\alpha) | H | \Psi(\alpha) \rangle_{\min} = \langle \Psi(\alpha_0) | H | \Psi(\alpha_0) \rangle. \tag{7}$$

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

$$H_{\text{hidrogen}}(Z^*) |\psi_{nlm}(Z^*)\rangle = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) |\psi_{nlm}(Z^*)\rangle = \varepsilon_n |\psi_{nlm}(Z^*)\rangle \tag{8}$$

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{2} m_e c^2 \left( \frac{Z^* \alpha}{n} \right)^2. \tag{9}$$

Kita lihat di catatan sebelum ini Section A.1. bahwa 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:

$$\begin{aligned}
H &= H_{\text{hidrogen},1}(Z) + H_{\text{hidrogen},2}(Z) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \\
&= H_{\text{hidrogen},1}(Z^*) - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + H_{\text{hidrogen},2}(Z^*) - \frac{(Z - Z^*)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}
\end{aligned} \tag{10}$$

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

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

$$\begin{aligned}
&= -m_e c^2 (Z^* \alpha)^2 - 2(Z - Z^*) Z^* m_e c^2 \alpha^2 + \frac{5}{8} Z^* m_e c^2 \alpha^2 \\
&= m_e c^2 \alpha^2 \left[ Z^{*2} - \left( 2Z - \frac{5}{8} \right) Z^* \right]
\end{aligned} \tag{11}$$

- Nilai  $Z^*$ :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{d\langle \Psi(Z^*) | H | \Psi(Z^*) \rangle}{dZ^*} \right|_{Z_0^*} &= m_e c^2 \alpha^2 \left[ 2Z_0^* - \left( 2Z - \frac{5}{8} \right) \right] = 0 \\
\rightarrow Z_0^* &= Z - \frac{5}{16}
\end{aligned} \tag{12}$$

- Energi keadaan dasar  $E_0$ :

$$E_0 = m_e c^2 \alpha^2 \left[ \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 - 2 \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2 \right] = -m_e c^2 \alpha^2 \left( Z - \frac{5}{16} \right)^2. \tag{13}$$

Untuk  $Z = 2$ ,  $E_0 = -77,38$  eV (lihat Gasiorowicz Eq. (14-47)). Hasil ini lebih dekat dengan hasil eksperimen  $-78,975$  eV, daripada hasil sebelumnya  $-74,8$  eV (lihat Gasiorowicz hlm. 220). Untuk memberikan hasil yang lebih baik, orang dapat ambil fungsi coba (*trial function*)  $|\Psi(\alpha)\rangle$  yang lebih baik.

## A.6. 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 (Gasiorowicz Eq. (14-48)):

$$H = \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{14}$$

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

$$V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \tag{15}$$

sehingga total interaksi antar sesama elektron adalah:

$$\sum_{i=1}^Z V_i = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \tag{16}$$

- Interaksi elektron ke- $i$  dengan  $(Z - 1)$  elektron lainnya di Eq. (15), 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 bersih (*net*) elektron bersifat simetrik bola (*spherically symmetric*), sehingga interaksi efektif tersebut hanya bergantung pada  $r_i$ :

$$V_i \simeq V_{\text{eff}}(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z(r_i)}{r_i}, \tag{17}$$

dengan  $Z(r_i)e$  merupakan muatan efektif inti yang “dilihat” oleh elektron ke- $i$ . 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  $Z(r_i) \rightarrow 1$ . Pendekatan ini disebut sebagai pendekatan elektron independen (*independent elektron approximation*), yang mengambil  $Z$  elektron itu tidak saling berinteraksi, namun masing-masing berada dalam pengaruh potensial efektif  $V_{\text{eff}}(r_i)$ , sehingga diperoleh potensial total:

$$\sum_{i=1}^Z V_{\text{eff}}(r_i) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{Z(r_i)}{r_i}. \quad (18)$$

- Hamiltonian  $H$ , dengan demikian, menjadi:

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{1}{r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{Z(r_i)}{r_i} \\ &= \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^Z \hat{\mathbf{p}}_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^Z \frac{[Z - Z(r_i)]}{r_i} \\ &= \sum_{i=1}^Z \left\{ \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} - \frac{e^2[Z - Z(r_i)]}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

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  $[Z - Z(r)]r^{-1}$ . Dengan demikian, keadaan elektron ke- $i$  dinyatakan oleh bilangan-bilangan kuantum  $n_i, l_i, m_i, \lambda_i$ , yaitu berturut-turut bilangan kuantum utama, momentum angular orbital, komponen z momentum angular orbital, komponen z spin elektron ke- $i$ . Keadaan atom dapat dinyatakan sebagai:

$$\prod_{i=1}^Z |n_i l_i m_i \lambda_i\rangle = |n_1 l_1 m_1 \lambda_1\rangle |n_2 l_2 m_2 \lambda_2\rangle \dots |n_Z l_Z m_Z \lambda_Z\rangle, \quad (20)$$

- Sesuai sistem dengan interaksi *central force*, keadaan  $l$  terdegenerasi menjadi  $(2l + 1)$  untuk nilai  $m = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l$ .<sup>1</sup> Bersama spin (*up* dan *down*) degenerasi itu menjadi menjadi  $2(2l + 1)$ .<sup>2</sup> 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 ( $l = 0, 1, \dots, n - 1$ ).<sup>3</sup>
- Keadaan-keadaan  $|n_i l_i m_i \lambda_i\rangle$  di Eq. (20) ditempati dengan mengikuti larangan Pauli, sehingga tidak ada yang sama (tidak ada dua set nilai  $n_i, l_i, m_i, \lambda_i$  yang sama). Pada

<sup>1</sup>Hamiltonian dengan potensial sentral (*central force*) seperti di Eq. (19) berisi operator  $\hat{\mathbf{L}}^2$ , namun tidak berisi operator  $\hat{L}_z$ . Dengan demikian, terdapat degenerasi  $2l + 1$  untuk tiap keadaan  $l$ .

<sup>2</sup>Hamiltonian  $H$  juga tidak berisi operator spin, sehingga terdapat degenerasi  $2s + 1 = 2$  untuk keadaan spin (elektron berspin  $\frac{1}{2}$ ). Total terdapat degenerasi  $2(2l + 1)$ .

<sup>3</sup>Pada atom hidrogen, untuk keadaan  $n$  terdapat keadaan dengan nilai-nilai  $l = 0, \dots, n - 1$ , yang energinya sama.

keadaan dasar, keadaan-keadaan yang ditempati adalah yang energinya terendah (lihat tabel di Gasiorowicz hlm. 227).

- Perhatikan tabel di Gasiorowicz hlm. 227. Ambillah Li sebagai contoh. Keadaan elektron terluarnya (elektron valensi) adalah  $(2s)$ , yang berarti  $l = 0$ . Untuk keadaan itu tersedia  $2(2l + 1) = 2$  keadaan, namun hanya satu yang terisi. Jadi, tidak semua keadaan yang tersedia terisi, menyisakan satu keadaan kosong. Kita lihat F, dengan keadaan elektron terluarnya  $(2p)^5$ , yang berarti  $l = 1$ . Di sini terdapat 6 keadaan, namun hanya terisi 5, sehingga menyisakan satu keadaan kosong. Unsur-unsur seperti ini dapat berinteraksi kuat dengan unsur-unsur lain, yang tidak semua keadaannya terisi penuh. Adapun unsur-unsur yang seluruh keadaannya terisi penuh, seperti He, Be, Ne, bersifat nonreaktif.

## B. Molekul $\text{H}_2^+$

Molekul  $\text{H}_2^+$  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 1 relatif terhadap proton 2 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 (Gasiorowicz Eq. (14-50)):

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{R}/2|} \right) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla_r). \quad (21)$$

- Ada dua interaksi pada  $H$  di Eq. (21), 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*). Suku energi kinetik kedua proton tidak ada, karena kedua proton diam.
- *Coulomb repulsion* ditunjukkan oleh kurva positif di atas pada Gasiorowicz Fig. 14-6.
- *Electronic energy* digambarkan oleh kurva paling bawah pada Gasiorowicz 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  $\text{He}^+$  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 Gasiorowicz Fig. 14-6. Kurva  $\epsilon(R)$  itu tersebut turun sampai lebih

rendah dari -13,6 eV, yang berarti sistem yang terdiri dari 2 proton dan 1 elektron memiliki energi lebih rendah dari sistem yang terdiri dari proton bebas dan atom hidrogen. Kurva  $\epsilon(R)$  membentuk suatu cekungan, yang berarti molekul  $\text{H}_2^+$  dapat terbentuk. Catatan: Gabungan *electronic energy* dan *Coulomb repulsion* untuk suatu sistem belum tentu menghasilkan kurva  $\epsilon(R)$  yang membentuk suatu cekungan. Jika tidak membentuk cekungan, ini berarti keadaan terikat untuk sistem tersebut tidak ada di alam.

### B.1. Orbital molekuler (*molecular orbitals*)

Energi keadaan dasar molekul  $\text{H}_2^+$  dapat dicari sebagai suatu pendekatan dengan menggunakan prinsip variasional Ritz (lihat Gasiorowicz hlm. 229 - 231):

- Sebagai keadaan coba (*trial function*) adalah kombinasi linier dua keadaan sederhana berikut:  $|\psi_1\rangle$  untuk elektron terikat di proton 1 pada keadaan dasar dan proton 2 bebas serta  $|\psi_2\rangle$  untuk elektron terikat di proton 2 pada keadaan dasar dan proton 1 bebas. Dalam representasi posisi  $\mathbf{r}$  keadaan ini diberikan sebagai berikut (Gasiorowicz Eq. (14-52)):<sup>4</sup>

$$\begin{aligned}\psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{r} | \psi_1 \rangle = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{R}/2|/a_0} \\ \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \langle \mathbf{r} | \psi_2 \rangle = \left( \frac{1}{\pi a_0^3} \right)^{1/2} e^{-|\mathbf{r}+\mathbf{R}/2|/a_0}\end{aligned}\quad (22)$$

- Ada 2 kombinasi yang dapat dipilih, masing-masing untuk paritas positif dan paritas negatif.<sup>5</sup> *Trial function* tersebut ditunjukkan oleh Gasiorowicz Eq. (14-51) dan dikenal dengan orbital molekuler (*molecular orbitals*), yang dalam catatan ini dinyatakan sebagai:

$$|\psi_{\pm}\rangle = C_{\pm}(|\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle). \quad (23)$$

---

<sup>4</sup>Keadaan proton bebas sesungguhnya berupa fungsi gelombang bidang (*plane wave*). Namun, karena proton dinyatakan diam, momentumnya nol, sehingga fungsi itu sama dengan konstan, dalam hal ini sama dengan 1. Pada fungsi gelombang di Eq. (22), yang menjadi variabel adalah  $\mathbf{r}$ .  $\mathbf{R}$  bukanlah variabel, melainkan parameter, yang akan dicari kemudian menggunakan prinsip variasional Ritz.

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

Normalisasi orbital molekuler diberikan sebagai berikut:<sup>6</sup>

$$\begin{aligned}
\langle \psi_{\pm} | \psi_{\pm} \rangle &= |C_{\pm}|^2 (\langle \psi_1 | \pm \langle \psi_2 |) (| \psi_1 \rangle \pm | \psi_2 \rangle) \\
&= |C_{\pm}|^2 (\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle \pm \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle) \\
&= 2|C_{\pm}|^2 (\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle) \\
&= 2|C_{\pm}|^2 (1 \pm \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle) \\
&= 1
\end{aligned} \tag{25}$$

$$\rightarrow |C_{\pm}|^2 = \frac{1}{2(1 \pm \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle)} = \frac{1}{2(1 \pm S(R))}. \tag{26}$$

Fungsi  $S(R)$  di Eq. (26) disebut sebagai *the overlap integral*, yang bergantung pada  $R^7$  sebagai parameter (lihat Eq. (24)):

$$S(R) = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d\mathbf{r} \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \tag{27}$$

Fungsi  $S(R)$  diperoleh sebagai (Gasiorowicz Eq. (14-55)):

$$S(R) = \left( 1 + \frac{R}{a_0} + \frac{R^2}{3a_0^2} \right) e^{-R/a_0}. \tag{28}$$

- Yang menjadi parameter untuk meminimalisir nilai  $\langle H \rangle$  adalah  $R = |\mathbf{R}|$ , dengan kata lain jarak antar kedua proton. Penurunan  $\langle H \rangle$  sebagai fungsi  $R$  digambarkan oleh Gasiorowicz Eqs. (14-56) – (14-61). Nilai  $\langle H \rangle$  untuk  $0 < R < \infty$  ditunjukkan pada Gasiorowicz Fig. 14-7, beserta perhitungan eksak (kurva putus-putus). Titik minimum kurva pada Gasiorowicz Fig. 14-7 menunjukkan keadaan dasar molekul  $\text{H}_2^+$ , sesuai perhitungan yang dilakukan (variasional dan eksak).
- Keadaan yang memungkinkan bagi terbentuknya molekul  $\text{H}_2^+$  adalah keadaan dengan paritas genap. Penjelasan logis sebagai berikut: Elektron mengalami ikatan kuat saat berada di tengah-tengah di antara kedua proton (ditarik secara sama oleh dua proton). Keadaan ini paling baik untuk merepresentasikan keadaan molekul  $\text{H}_2^+$ , bahwa semua partikel saling terikat kuat (berada dalam keadaan terikat / *bound state*). Jika paritas ganjil, lihat Eq. (23),  $\psi_1$  dan  $\psi_2$  saling berbeda tanda, sehingga di tengah-tengah di antara

---

<sup>6</sup>Kita lihat di Eq. (22) bahwa  $\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , ( $i = 1, 2$ ) riil, sehingga:

$$\begin{aligned}
\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle &= \int d\mathbf{r} \langle \psi_1 | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi_2 \rangle \\
&= \int d\mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\
&= \int d\mathbf{r} \psi_2^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \\
&= \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle.
\end{aligned} \tag{24}$$

<sup>7</sup>Mengingat sistem bersifat invarian rotasional, maka sebagai parameter adalah jarak antar kedua proton, yaitu  $R$ , bukan posisi relatif, yaitu  $\mathbf{R}$ .

kedua proton nilai rapat peluang (*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 variasiional 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  $\text{H}_2^+$  dengan  $R$  besar (kedua proton saling berjauhan, elektron terikat hanya ke salah satu proton), namun tidak dapat menggambarkan keadaan molekul  $\text{H}_2^+$  dengan  $R$  kecil, yang seharusnya lebih menyerupai keadaan ion  $\text{He}^+$ . Salah satu cara untuk memperbaiki perhitungan variasiional 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  $\text{H}_2^+$ , yang kurva energinya  $E(R)$  ditunjukkan pada Gasiorowicz 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  $R_0$ . Jika molekul itu tersusun atas dua inti atom lain selain hidrogen, berarti dua inti itu bervibrasi. Vibrasi ini dalam mekanika kuantum juga memberikan tingkat-tingkat energi. Untuk vibrasi harmonik sederhana, tingkat-tingkat energi itu adalah (lihat Gasiorowicz Eq. (14-64)):

$$E_\nu = \hbar\omega \left( n_\nu + \frac{1}{2} \right), \quad n_\nu = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (29)$$

Tingkat-tingkat energi ini bernilai kecil berorde  $\sqrt{m_e/M}$ , dengan  $M$  massa proton untuk molekul  $\text{H}_2^+$ , atau massa tereduksi dua inti yang membentuk molekul, sehingga tingkat-tingkat energi tersebut berada di daerah bawah pada kurva  $E(R)$ .

- Ambil sebagai contoh molekul  $\text{H}_2^+$ . Pada keadaan dasar molekul diatomik ini juga dapat berotasi 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 mengingat terhadap sumbu itu sistem bersifat simetrik, sehingga secara efektif dianggap rotasi terjadi hanya pada sumbu yang tegak lurus garis penghubung kedua atom. Jika garis penghubung kedua atom ditetapkan sebagai sumbu

z, maka  $L_z = 0$  dan rotasi yang diamati terjadi pada sumbu x dan sumbu y. Tingkat energi rotasi adalah (lihat Gasiorowicz Eq. (14-66)):

$$H_{\text{rotasi}} = \frac{\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2}{2I} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{L}_z^2}{2I} = \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2I} \rightarrow E_{\text{rotasi}} = \frac{\hbar^2 L(L+1)}{2I}, \quad (30)$$

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  $\text{H}_2^+$ , molekul  $\text{H}_2$ .

- Inti atom H yaitu proton, berarti molekul  $\text{H}_2^+$  dan molekul  $\text{H}_2$  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 keadaan spin total singlet  $L$  genap dan untuk keadaan spin total triplet  $L$  ganjil.<sup>8</sup>
- Untuk sistem 2 partikel berspin setengah terdapat total 4 keadaan spin yang mungkin: 1 keadaan singlet dan 3 keadaan triplet. Dalam sekumpulan gas  $\text{H}_2$  distribusi keempat keadaan spin ini sama (tiap keadaan spin memiliki peluang yang sama). Dengan demikian, jumlah molekul  $\text{H}_2$  dengan keadaan spin triplet adalah 3 kali jumlah molekul  $\text{H}_2$  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 ( $F_z = I_z^{(1)} + I_z^{(2)}$ ). Keadaan eigen  $\hat{\mathbf{F}}^2$  dan  $\hat{F}_z$  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)

<sup>8</sup>Ingat, untuk keadaan dengan momentum angular orbital  $L$ , paritasnya adalah  $(-1)^L$ . Jika  $L$  genap, paritas genap (simetrik). Jika  $L$  ganjil, paritas ganjil (antisimetrik).

bersifat antisimetrik.<sup>9</sup> Contoh, jika  $I = 1/2$ , keadaan triplet ( $2I = 1$ ) simetrik. sedangkan keadaan singlet ( $2I - 1 = 0$ ) antisimetrik.

- Total degenerasi / total jumlah keadaan spin A adalah  $(2I + 1)(I + 1)$  (lihat Gasiorowicz Eq. (14-68)).<sup>10</sup> Total degenerasi / total jumlah keadaan spin B adalah sisanya, yaitu  $(2I + 1)^2 - (2I + 1)(I + 1) = (2I + 1)I$  (lihat setelah Gasiorowicz Eq. (14-68)). Rasio jumlah keadaan spin A terhadap jumlah keadaan spin B adalah:

$$\Gamma = \frac{(2I + 1)(I + 1)}{(2I + 1)I} = \frac{I + 1}{I}. \quad (31)$$

Rasio ini juga merupakan rasio intensitas spektra rotasi untuk keadaan-keadaan spin simetrik terhadap yang antisimetrik.

- Untuk  $I = \text{integer}$  (inti merupakan boson), keadaan sistem harus bersifat simetrik. Dengan demikian, keadaan spin A terkopel bersama keadaan  $L = \text{genap}$ , sedangkan keadaan spin B terkopel bersama keadaan  $L = \text{ganjil}$ . Nilai  $\Gamma$  pada Eq. (31) merupakan rasio jumlah keadaan  $L = \text{genap}$  terhadap jumlah keadaan  $L = \text{ganjil}$
- Untuk  $I = \text{half-odd}$  (inti merupakan fermion), keadaan sistem harus bersifat antisimetrik. Dengan demikian, keadaan spin A terkopel bersama keadaan  $L = \text{ganjil}$ , sedangkan keadaan spin B terkopel bersama keadaan  $L = \text{genap}$ . Nilai  $\Gamma$  pada Eq. (31) merupakan rasio jumlah keadaan  $L = \text{ganjil}$  terhadap jumlah keadaan  $L = \text{genap}$ , berkebalikan terhadap kasus inti boson.
- 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, apakah *integer* atau *half-odd*. Contoh, pada pengamatan spektra rotasi molekul  $\text{N}_2$ , diperoleh spin nuklida  $\text{N}^{14}$  adalah integer ( $= 1$ ), yang sulit dijelaskan menurut model inti pada saat itu (sebelum tahun 1932 inti dianggap tersusun dari proton dan elektron). Baru setelah ditemukan neutron pada 1932, yang mengubah model inti (inti tersusun dari proton dan neutron), spin nuklida  $\text{N}^{14}$  dapat dijelaskan.

---

<sup>9</sup>Nilai  $F = 2I$  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*  $\hat{F}_- = \hat{I}_-^{(1)} + \hat{I}_-^{(2)}$  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  $\hat{I}_-^{(1)} + \hat{I}_-^{(2)}$ ). 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.

<sup>10</sup>Penurunan Gasiorowicz Eq. (14-68) ditunjukkan untuk  $I = \text{integer}$ , namun dapat dicek bahwa hasilnya, yaitu  $(2I + 1)(I + 1)$ , juga berlaku untuk  $I = \text{half-odd}$ .