

3 Metoda dasar aproksimasi

Kecuali untuk kasus yang sangat sederhana seperti pada sebuah atom hidrogen, persamaan dasar mekanika kuantum tidak dapat diselesaikan secara langsung. Ini akan menyebabkan metoda aproksimasi harus digunakan untuk menerapkan mekanika kuantum dalam berbagai masalah. Metoda-metoda yang digunakan dan juga ketelitian yang diperlukan sangat bergantung pada masalah yang perlu dipecahkan.

Dalam bab ini, kita akan mempelajari metoda aproksimasi yang sangat penting dan berguna.

3.1 Teori gangguan

Jika sebuah persamaan sangat sulit untuk dipecahkan secara langsung, solusi sebenarnya dapat dicari melalui solusi aproksimasi dari sebuah persamaan yang disederhanakan dengan kondisi bahwa solusi aproksimasi itu diketahui atau dapat dengan mudah diperoleh. Cara yang demikian itu, berdasarkan teori gangguan, sering digunakan untuk perhitungan-perhitungan dalam teori kuantum. Teori gangguan diterapkan pada banyak masalah untuk memperkirakan perubahan tingkat-tingkat dan fungsi gelombang yang berhubungan dengan tambahan variasi yang disebabkan oleh interaksi antar partikel dan juga medan listrik atau magnet.

3.1.1 Teori gangguan

Pada persamaan-persamaan dalam mekanika kuantum, suku tambahan \hat{H}' yang terdapat dalam operator Hamiltonian \hat{H} disebut sebagai sebuah gangguan. Sebuah sistem tanpa gangguan disebut sebagai sistem yang tidak terganggu. Dengan mengasumsikan bahwa solusi $\{E_i^0, \Psi_i^0\}$ dari persamaan eigen $\hat{H}_0 \Psi^0 = E \Psi^0$ untuk Hamiltonian yang tidak terganggu $\hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{H}'$ diketahui, marilah kita mencari untuk memperoleh solusi $\{E_n, \Psi_n\}$ dari persamaan eigen $\hat{H} \Psi = E \Psi$ untuk Hamiltonian yang terdapat gangguan $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$.

Pertama, marilah kita memperkenalkan sebuah gangguan $\hat{H}' = \lambda \hat{V}$ dengan parameter λ yang mengindikasikan besarnya gangguan. Berikutnya kita melakukan ekspansi terhadap Ψ_n ke dalam suku-suku dari fungsi gelombang yang merupakan solusi sistem yang tidak terganggu $\{\Psi_i^0\}$.

$$\Psi_n = \sum_i c_{in} \Psi_i^0 \quad (3.1)$$

Dengan memasukkan $\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{V}$ ke dalam persamaan eigen \hat{H} , diikuti dengan menggunakan persamaan yang telah diekspansi untuk Ψ_n dan persamaan eigen untuk \hat{H}^0 , akan menghasilkan

$$\sum_i c_{in} \{E_i^0 + \lambda \hat{V}\} \Psi_i^0 = E_n \sum_i c_{in} \Psi_i^0 \quad (3.2)$$

Perlu dicatat bahwa sebuah sistem ortonormal dapat digunakan secara umum untuk $\{\Psi_i^0\}$, dengan melakukan perkalian pada sisi sebelah kiri dengan Ψ_i^{0*} dan kemudian melakukan proses integrasi akan memberikan persamaan berikut.

$$c_{jn} E_j^0 + \lambda \sum_i c_{in} V_{ji} = c_{jn} E_n \quad (3.3)$$

V_{ji} adalah sebuah integral untuk seluruh koordinat yang direpresentasikan oleh q , yang diberikan oleh persamaan berikut.

$$V_{ji} = \int \Psi_j^{0*} \hat{V} \Psi_i^0 dq \quad (3.4)$$

Kuantitas V_{ji} dapat dihitung ketika $\{\Psi_i^0\}$ dan juga operator yang merepresentasikan gangguan \hat{V} diberikan. $\lambda \hat{V}_{ji}$ dituliskan sebagai \hat{H}_{ji}' dan disebut sebagai elemen matriks ji dari gangguan.

$$\begin{aligned} H_{ji}' &= \int \Psi_j^{0*} \hat{H}' \Psi_i^0 dq \\ &= \int \Psi_j^{0*} \lambda \hat{V} \Psi_i^0 dq \\ &= \lambda V_{ji} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Persamaan ini akan kemudian akan digunakan untuk merumuskan teori gangguan.

Persamaan (3.3) adalah sebuah persamaan untuk memperoleh nilai eigen energi E_n dan $\{c_{in}\}$ yang akan menentukan fungsi gelombang Ψ_n . Dalam usaha untuk memecahkan persamaan ini sedekat mungkin, marilah kita melakukan ekspansi pada c_{in} dan E_n ke dalam deret pangkat dari λ

$$c_{in} = c_{in}^0 + \lambda c_{in}' + \lambda^2 c_{in}'' + \dots \quad (3.6)$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' + \lambda^2 E_n'' + \dots \quad (3.7)$$

Ketika E_n tidak memiliki degenerasi, kita memperoleh $c_{in} = \delta_{in}$ (1 untuk $i = n$, 0 untuk $i \neq n$), karena untuk $\lambda \rightarrow 0$, $\Psi_n \rightarrow \Psi_n^0$ berkaitan dengan $E_n \rightarrow E_n^0$. Karenanya, suku pertama dalam ekspansi berkaitan dengan sistem yang tidak terganggu dan suku kedua adalah koreksi terhadap gangguan dengan memasukkan ekspansi di atas, yaitu persamaan (3.6) (3.7) ke dalam persamaan (3.3), diikuti dengan mengatur suku dengan pangkat lebih rendah dari λ dari kiri, kita memperoleh

$$\lambda(V_{nn} - E_n') + \lambda^2 \left(\sum_i V_{ni} c_{in}' - c_{nn}' E_n' - E_n'' \right) + \dots = 0 \quad (3.8)$$

Dengan mengabaikan suku kedua dan suku yang memiliki pangkat lebih tinggi, kita memperoleh hasil sebagai berikut untuk orde pertama dari koreksi terhadap energi.

$$E_n' = V_{nn} \quad (3.9)$$

Hal ini akan memberikan rumus untuk energi pada orde pertama dari gangguan dan diberikan oleh

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda V_{nn} = E_n^0 + H'_{nn} \\ &= \int \Psi_n^{0*} \{ \hat{H}_0 + \hat{H}' \} \Psi_n^0 dq \\ &= \int \Psi_n^{0*} \hat{H} \Psi_n^0 dq \end{aligned} \quad (3.10)$$

Persamaan terakhir memberikan indikasi bahwa nilai ekspektasi dari operator Hamiltonian yang mengandung gangguan dalam fungsi gelombang yang tidak terganggu Ψ_n^0 akan menghasilkan energi pada orde pertama dari gangguan.

Dengan meninjau kontribusi kedua dari λ kita akan memperoleh persamaan berikut.

$$E_n'' = \sum_{i(i \neq n)} V_{ni} c_{in}' \quad (3.11)$$

Dari suku orde pertama dari λ dalam persamaan (3.3) dan dengan memasukkan persamaan yang sudah terekspansi, $c_{in}' (i \neq n)$ dapat ditulis sebagai berikut.

$$c_{in}' = \frac{V_{in}}{E_n^0 - E_i^0} \quad (i \neq n) \quad (3.12)$$

Dengan menggunakan persamaan ini pada persamaan (3.11) kita menuliskan

$$E_n'' = \sum_{i(i \neq n)} \frac{V_{ni} V_{in}}{E_n^0 - E_i^0} \quad (3.13)$$

Dengan menggunakan hasil-hasil di atas, kita akan mendapatkan rumus-rumus berikut untuk aproksimasi dari $\{E_n, \Psi_n\}$ hingga ke gangguan orde kedua.

$$E_n = E_n^0 + H_{nn}' + \sum_{i(i \neq n)} \frac{H_{ni}' H_{in}'}{E_n^0 - E_i^0} \quad (3.14)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \sum_{i(i \neq n)} \left(\frac{H_{in}'}{E_n^0 - E_i^0} \right) \Psi_i^0 \quad (3.15)$$

Contoh 3.1 Buktikan bahwa koreksi gangguan orde kedua pada energi yang disebabkan oleh keadaan energi yang lebih rendah selalu positif, sementara untuk yang disebabkan oleh keadaan energi yang lebih tinggi selalu negatif. Harus dicatat bahwa $\hat{H}_{ni}' = \hat{H}_{in}'^*$, di mana $*$ menyatakan kompleks konjugat (persamaan (1.37)).

(Jawaban) Koreksi gangguan orde kedua untuk energi keadaan ke- n dinyatakan oleh

$$E_n(2) = \sum_{i(i \neq n)} \frac{H_{ni}' H_{in}'}{E_n^0 - E_i^0}$$

Dengan menggunakan $\hat{H}_{ni}' = \hat{H}_{in}^{*}$ dan mencatat bahwa $|H_{in}'|^2 > 0$, kita akan memperoleh

$$H_{ni}' H_{in}' = H_{in}^{*} H_{in}' = |H_{in}'|^2 > 0$$

Ini berarti bahwa pembilang dalam ekspresi untuk $E_n(2)$ akan selalu positif. Ini akan memberikan kondisi bahwa kontribusi-kontribusi yang disebabkan oleh keadaan energi yang lebih rendah ($E_i' < E_n^0$) adalah selalu positif.

$$\frac{H_{ni}' H_{in}'}{E_n^0 - E_i^0} > 0$$

Juga, kontribusi-kontribusi yang diberikan oleh keadaan-keadaan energi yang lebih tinggi ($E_i' > E_n^0$) selalu negatif.

$$\frac{H_{ni}' H_{in}'}{E_n^0 - E_i^0} < 0$$

3.1.2 Teori gangguan untuk keadaan terdegenerasi

Sekarang marilah kita meninjau sebuah sistem dengan degenerasi lipat- f dalam energi E^0 . Keadaan-keadaan terdegenerasi diberi nomor dari 1 hingga f dan energi-energi dari keadaan terdegenerasi ini ditulis dengan $E^0_1 = E^0_2 = \dots = E^0_f$. Untuk setiap keadaan yang lain, sebuah nomor n yang lebih besar dari f digunakan. Untuk tingkat-tingkat energi $n > f$, $\{E_n, \Psi_n\}$ diperoleh dengan menggunakan metoda yang telah dipelajari sebelumnya. Tingkat-tingkat energi dari 1 hingga f harus diperlakukan secara berbeda, dengan mencatat bahwa $E_n \rightarrow E_n^0$ dan $\Psi_n \rightarrow \sum_{i=1}^f c_{in}^0 \Psi_i^0$, berkaitan dengan $\lambda \rightarrow 0$. Dengan memasukkan persamaan (3.6) dan (3.7) ke dalam persamaan (3.3), diikuti dengan pengabaian suku-suku orde yang lebih tinggi dibandingkan dengan orde kedua dari λ , akan memberikan hasil berikut berupa sebuah himpunan persamaan-persamaan yang simultan.

$$\sum_{i=1}^f (V_{ji} - \delta_{ji} E_n') c_{in}^0 = 0 \quad (3.16)$$

di mana j dan n adalah bilangan sembarang dari 1 dan f .

Menurut aljabar linier, syarat perlu dan cukup untuk keberadaan solusi yang tidak trivial selain dari seluruh $\{c_{in}^0\}$ yang sama dengan nol adalah determinan dari matriks dengan elemen $j'i$ yang berkaitan dengan faktor yang ada dalam tanda kurung () dalam persamaan (3.16) dan determinan tersebut harus sama dengan nol.

$$\begin{vmatrix} V_{11} - E_n' & V_{12} & V_{13} & \dots & V_{1f} \\ V_{21} & V_{22} - E_n' & V_{23} & \dots & V_{2f} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} - E_n' & \dots & V_{3f} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{f1} & V_{f2} & V_{f3} & \dots & V_{ff} - E_n' \end{vmatrix} = 0$$

Dengan memecahkan persamaan aljabar dengan orde f terhadap E_n' , f buah solusi untuk E_1', E_2', \dots, E_f' dapat diperoleh. Dengan demikian, tingkat energi yang bergeser akibat gangguan dapat ditentukan sebagai berikut.

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n' \quad (1 \leq n \leq f) \quad (3.18)$$

$\{c_{in}^0\}$ juga dapat diperoleh dari solusi persamaan-persamaan simultan (3.16), dengan cara yaitu sebuah nilai dari $\{E_n'\}$ dalam persamaan (3.17) dimasukkan ke dalam E_n' yang berada dalam (). Harus dicatat bahwa persamaan berikut adalah untuk keadaan ternormalisasi dari $\{\Psi_n\}$.

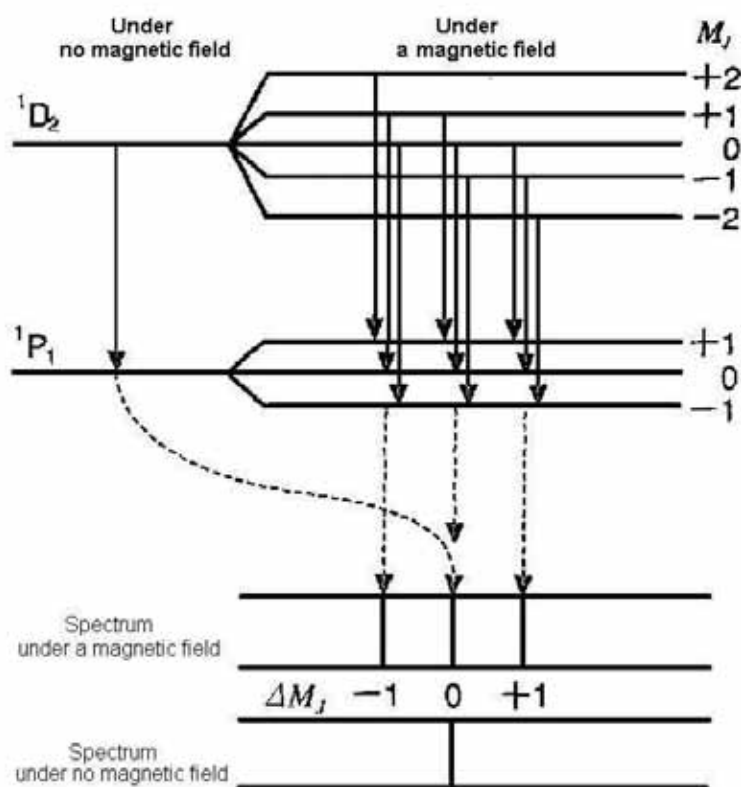
$$\sum_{i=1}^f |c_{in}^0|^2 = 1 \quad (1 \leq n \leq f) \quad (3.19)$$

3.1.3 Perubahan keadaan oleh gangguan

Perubahan tingkat energi yang disebabkan oleh aksi tambahan dapat diamati sebagai perubahan pada spektra untuk transisi yang berkaitan dengan tingkat-tingkat tersebut. Kita akan melihat contoh-contoh tipikal di bawah ini.

[Efek Zeeman]

Ketika medan magnet diberikan, keadaan-keadaan dublet atau triplet dapat terpisah pada tingkat energi yang terdegenerasi. Fenomena pemisahan garis spektra oleh medan magnet disebut sebagai efek Zeeman. Lebar pemisahan pada garis spektra bergantung pada kekuatan medan magnetik yang diberikan. Gambar 3.1 menunjukkan sebuah contoh efek Zeeman pada transisi $^1D_2 \rightarrow ^1P_1$ yang memberikan emisi warna merah (6438.47 \AA) pada atom cadmium. Satu garis pada kondisi tanpa medan akan terpisah menjadi tiga garis di bawah pengaruh medan magnet.



Gambar 3.1 Sebuah contoh dari efek Zeeman. Pemisahan suku spektral di bawah pengaruh sebuah medan magnetik.

[Efek Stark]

Spektra emisi dari sebuah atom hidrogen dalam sebuah medan listrik yang kuat akan mengakibatkan pemisahan garis spektra. Pemisahan garis-garis spektral dalam pengaruh medan listrik disebut sebagai efek Stark. Efek Stark diamati dalam kasus-kasus sebagai berikut.

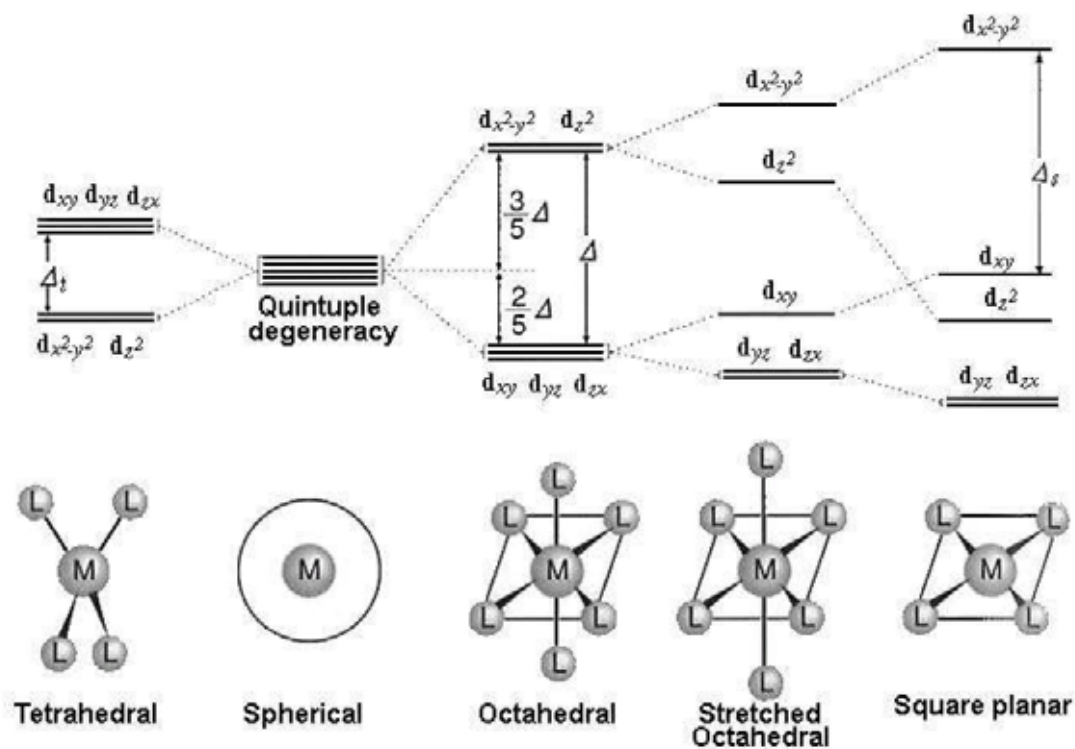
(1) Setidaknya satu dari tingkat-tingkat energi berkaitan dengan transisi dalam keadaan terdegenerasi dan degenerasinya ditingkatkan oleh pengaruh medan listrik.

(2) Molekul polar dengan orientasi yang berbeda-beda dapat memiliki energi yang berbeda-beda dalam medan listrik yang kuat dan energi transisi juga dapat dimodifikasi bergantung pada orientasi molekul.

Efek Stark yang kedua tidak memerlukan degenerasi pada tingkat-tingkat energinya. Lebar pemisahan pada efek Stark bergantung pada kekuatan medan listrik.

[Pemisahan tingkat-tingkat d]

Tingkat-tingkat pada elektron d dalam sebuah atom atau ionnya (M) menunjukkan berbagai variasi pada bentuk-bentuk pemisahan di bawah pengaruh medan ligan-ligan (L) yang berada di sekelilingnya (medan ligan atau medan kristal) dan ini bergantung pada simetri dan kekuatan medan (Gambar 3.2). Perubahan warna yang beragam pada ion-ion logam transisi dan senyawa-senyawanya sangat berkaitan dengan variasi dari pola pemisahan pada tingkat-tingkat d.



Gambar 3.2 Pemisahan medan ligan pada tingkat-tingkat energi d. M: logam pusat, L: ligan.

[Efek kopling spin-orbit]

Sebagaimana telah dipelajari dalam bagian 2.7, tingkat-tingkat dengan L dan S yang sama adalah berada dalam keadaan terdegenerasi ketika kopling spin orbit dapat diabaikan. Jika spin-orbit kopling sangat berarti dan tidak dapat diabaikan, khususnya untuk atom-atom dengan bilangan atom yang besar di mana efek relativistik tidak dapat diabaikan degenerasi diangkat untuk memberikan pemisahan garis-garis spektral. Keadaan multiplet seperti pada doublet dan triplet dapat diamati sebagai pemisahan keadaan tanpa pengaruh medan luar dan fenomena yang demikian itu disebut pemisahan dalam medan nol dan berlawanan dengan efek Zeeman.

[Probabilitas transisi dan aturan seleksi spektral]

Disamping contoh-contoh di atas, variasi yang cepat seperti pada pengaruh yang disebabkan oleh medan elektromagnetik, juga dapat diperlakukan sebagai gangguan. Karena sistem dalam pengaruh medan elektromagnetik tidak berada dalam keadaan stasioner maka perlakuan teoritis untuk keadaan tidak stasioner perlu dibuat. Meskipun detailnya tidak diberikan dalam buku ini, perluasan teori gangguan pada keadaan tidak stasioner memungkinkan kita untuk menghitung probabilitas transisi antara keadaan-keadaan stasioner. Melihat pada probabilitas transisi, kita menemukan bahwa transisi-transisi tidak terjadi antara setiap pasangan keadaan. Terdapat aturan yang pasti yang akan memberikan kondisi bahwa suatu transisi mungkin terjadi dan transisi yang terlarang.

Sebagai contoh, aturan seleksi berikut telah diketahui dengan baik sebagai kondisi untuk mengamati cahaya yang diserap atau yang dipancarkan oleh atom.

$$\Delta L = 0 \text{ atau } \pm 1 \text{ (Aturan seleksi untuk momentum orbital angular)}$$

$$\Delta J = 0 \text{ atau } \pm 1 \text{ (Aturan seleksi untuk momentum angular total)} \quad (3.20)$$

$$\Delta S = 0 \text{ (Aturan seleksi untuk momentum angular spin)}$$

Pengecualiannya, $\Delta L = 0$ harus diabaikan antara sebuah pasangan keadaan dengan $L = 0$, dan juga $\Delta J = 0$ harus diabaikan antara sebuah pasangan keadaan dengan $J = 0$. Ketika transisi tidak memenuhi kondisi pada persamaan (3.20), garis spektra yang berkaitan tidak dapat diamati atau muncul dengan intensitas yang sangat rendah, jika ia dapat diamati. Aturan terakhir $\Delta S = 0$, melarang transisi antar

tingkat-tingkat dengan multiplisitas spin yang berbeda dan akan kurang efektif dengan meningkatnya bilangan atom karena kopling spin orbit menjadi sangat kuat untuk atom-atom berat.

Sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 3.1, di antara seluruh transisi antara sub-tingkat yang terpisah yang disebabkan oleh perbedaan nilai M_J , transisi dengan $\Delta M_J = 0$ atau ± 1 saja yang diperbolehkan.

3.2 Metoda variasi

Disamping teori gangguan yang telah dipelajari pada bagian sebelumnya, pendekatan yang lain yang disebut sebagai metoda variasi telah lama digunakan untuk menerapkan mekanika kuantum ke dalam berbagai masalah. Khususnya dalam tahun-tahun terakhir, perkembangan komputer modern telah memfasilitasi penggunaan yang berharga dari metoda perhitungan yang didasarkan pada metoda variasi. Dalam bagian ini kita akan mempelajari metoda variasi. Sekarang, kita memulainya dengan prinsip variasi.

3.2.1 Prinsip variasi

Sebuah nilai ekspektasi percobaan dengan sebuah fungsi sembarang Φ diperkenalkan oleh persamaan berikut.

$$\epsilon[\Phi] = \frac{\int \Phi^* \hat{H} \Phi dq}{\int \Phi^* \Phi dq} \quad (3.1)$$

Nilai $\epsilon[\Phi]$ yang bergantung pada pilihan dari Φ tidak lah lebih kecil dari nilai eigen terendah E_0 untuk persamaan eigen $\hat{H}\Psi = E\Psi$.

$$\epsilon[\Phi] \geq E_0 \text{ (Kesamaan berlaku hanya jika } \hat{H}\Psi = E_0\Psi \text{)} \quad (3.22)$$

Kesamaan dari rumus ini hanya berlaku untuk sebuah kasus khusus di mana $\epsilon[\Phi]$ adalah sebuah fungsi eigen yang berkaitan dengan E_0 . Rumus ini yaitu persamaan (3.22) disebut sebagai prinsip variasi.

[Bukti]

Φ dapat diekspansikan dalam suku-suku dari fungsi eigen $\{\Psi_i\}$ untuk \hat{H} sebagai $\Phi = \sum_i c_i \Psi_i$.

Perhitungan $\epsilon[\Phi] - E_0$ dengan cara melakukan mengekspansi Φ , menggunakan $\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$ dan juga memperhatikan sifat normalitas dari $\{\Psi_i\}$, kita akan mendapatkan

$$\epsilon[\Phi] - E_0 = \frac{\sum_i (E_i - E_0) |c_i|^2 \int |\Psi_i|^2 dq}{\sum_i |c_i|^2 \int |\Psi_i|^2 dq} \geq 0$$

Ketidaksamaan yang terakhir diturunkan dari hal-hal berikut; E_0 adalah nilai eigen terendah dan sebuah nilai absolut yang tidak dapat menjadi negatif. Karena $\{\Psi_i\}$ tidak dapat menjadi nol untuk seluruh kasus yang mungkin dari variabel-variabelnya, kesamaannya memerlukan $c_i = 0$ untuk seluruh $\{\Psi_i\}$ dengan energi yang dimiliki E_i lebih besar dari E_0 . Ini akan menghasilkan kesimpulan bahwa sebuah nilai yang tidak nol untuk koefisien c_i dalam ekspansi Φ dalam suku-suku $\{\Psi\}$ hanya diijinkan jika $E_i = E_0$. Hanya dalam kasus ini $\hat{H}\Psi = E_0\Psi$ dapat dipenuhi, dan Φ menjadi fungsi eigen yang berkaitan dengan nilai eigen E_0 . Dengan kondisi yang sama, jika Φ adalah sebuah fungsi eigen dari E_0 memenuhi $\hat{H}\Psi = E_0\Psi$, penyebut dari persamaan (3.21) menjadi $\int \Phi^* E_0 \Phi dq = E_0 \int \Phi^* \Phi dq$, dan akan memberikan $\epsilon[\Phi] = E_0$. Karenanya kesamaan akan berlaku hanya jika $\hat{H}\Psi = E_0\Psi$, dalam kasus di mana Φ adalah fungsi eigen dengan nilai eigen terendah E_0 .

Prinsip variasi memberikan sebuah petunjuk untuk mendapatkan fungsi gelombang dan nilai eigen untuk keadaan dasar. Untuk maksud ini, Φ harus ditentukan sedemikian rupa hingga nilai $\epsilon[\Phi]$ dengan menggunakan Φ dapat menjadi minimum. Resultan Φ adalah fungsi eigen dari nilai eigen terendah E_0 , yang juga fungsi gelombang dari keadaan dasar. Ini akan memberikan kesimpulan bahwa Φ ini akan menghasilkan $\epsilon[\Phi]$ yang berkaitan dengan keadaan dasar dengan nilai energi E_0 .

3.2.2 Metoda variasi dengan menggunakan sebuah pendekatan kombinasi linier (Metoda variasi Ritz)

Sangat sulit untuk menemukan Φ dengan meminimalisasi $\epsilon[\Phi]$ dengan dasar prinsip variasi di atas. Untuk berbagai fungsi-fungsi $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$, kita perlu untuk menghitung nilai masing-masing dari

$\varepsilon[\phi_i]$, dan kita harus menemukan sebuah fungsi yang memberikan nilai minimum. Akan tetapi tidaklah mungkin untuk melakukan tes pada seluruh fungsi. Bahkan jika beberapa kombinasi dari E dan Ψ memenuhi $\hat{H}\Psi = E\Psi$, nilai eigen terendah di antara semuanya tidak perlu merupakan nilai eigen minimum yang sebenarnya. Karenanya sebuah kompromi dengan beberapa kali percobaan akan memberikan beberapa kali pengulangan dan dapat memberikan hasil yang tidak sukses kecuali jika pilihan yang beruntung dapat dilakukan.

Sekarang kita mencoba untuk melakukan tes pada fungsi-fungsi yang lebih luas secara lebih efisien. Sebuah kombinasi linier dari n buah fungsi-fungsi $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_n$

$$\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n \quad (3.23)$$

dapat digunakan untuk melakukan tes dalam jumlah yang terbatas dari fungsi coba yang diekspresikan oleh persamaan (3.23), dengan menyatakan bahwa koefisien ekspansi $\{c_i\}$ sebagai variabel yang dapat dirubah dan secara terus-menerus dilakukan variasi. Meskipun terdapat batasan yang dikarenakan oleh pilihan dari $\{\phi_i\}$, kita dapat memperoleh hasil yang terbaik untuk tes seluruh kombinasi linier yang sembarang dari $\{\phi_i\}$ sebagaimana juga test dengan masing-masing fungsi dari ϕ_1 hingga ϕ_n . Dalam cara ini, prinsip variasi digunakan untuk menentukan deret dari $\{c_i\}$ sedemikian rupa sehingga $\{c_i\}$ dapat menuju pada $\varepsilon[\Phi]$ yang minimum. Prosedur ini disebut sebagai metoda variasi dengan menggunakan pendekatan kombinasi linier (metoda variasi Ritz)

Dengan memasukkan persamaan (3.23) ke dalam definisi dari $\varepsilon[\Phi]$ akan menghasilkan persamaan berikut.

$$\varepsilon[\Phi] = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j} \quad (3.24)$$

Dalam ekspresi ini penjumlahan untuk i dan j harus diambil dari 1 hingga n . H_{ij} dan S_{ij} adalah elemen dari matriks $n \times n$ dan didefinisikan dengan integral berikut.

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j dq \quad (3.25)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dq \quad (3.26)$$

S_{ij} disebut sebagai integral tumpang tindih (*overlap*) antara ϕ_i dan ϕ_j .

Berdasarkan prinsip variasi, $\epsilon[\Phi]$ harus dapat diminimalisasi dengan merubah $\{c_i\}$, yang merupakan koefisien yang diperkenalkan dalam definisi tentang Φ . Karena c_i dan c_i^* adalah kompleks konjugat satu dengan yang lainnya, kita mungkin mengambil satu dari mereka sebagai sebuah variabel independen. Karenanya, kita akan mendapatkan kondisi untuk $\partial\epsilon/\partial c_i^* = 0$. Untuk kemudahan, kita dapat menulis ulang persamaan (3.24) sebagai

$$\epsilon[\Phi] \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j = \sum_i \sum_j c_i^* H_{ij} c_j \quad (3.27)$$

Diferensiasi pada kedua sisi dari persamaan ini terhadap c_i^* akan memberikan

$$\frac{\partial\epsilon}{\partial c_i^*} \sum_i \sum_j c_i^* S_{ij} c_j + \epsilon \sum_j S_{ij} c_j = \sum_j H_{ij} c_j \quad (3.28)$$

Dengan menggunakan kondisi $\partial\epsilon/\partial c_i^* = 0$, kita mendapatkan

$$\sum_j (H_{ij} - \epsilon S_{ij}) c_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3.29)$$

Ekspresi ini adalah sebuah himpunan dari persamaan simultan untuk $\{c_j\}$ yang juga sama dengan persamaan (3.16) yang terdapat dalam bagian sebelumnya.

Jika seluruh koefisien dari c_1 hingga c_n adalah nol, maka mereka akan memenuhi persamaan (3.29). Akan tetapi, himpunan dari solusi-solusi ini akan menghasilkan sebuah identitas yaitu $\Phi = 0$, yang secara fisik tidak memiliki arti. Dalam usaha untuk memperoleh solusi yang tidak trivial, yang lain dari solusi dengan seluruh $\{c_j\}$ sama dengan nol, determinan berikut haruslah sama dengan nol.

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon S_{11} & H_{12} - \epsilon S_{12} & H_{13} - \epsilon S_{13} & \dots & H_{1n} - \epsilon S_{1n} \\ H_{21} - \epsilon S_{21} & H_{22} - \epsilon S_{22} & H_{23} - \epsilon S_{23} & \dots & H_{2n} - \epsilon S_{2n} \\ H_{31} - \epsilon S_{31} & H_{32} - \epsilon S_{32} & H_{33} - \epsilon S_{33} & \dots & H_{3n} - \epsilon S_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \epsilon S_{n1} & H_{n2} - \epsilon S_{n2} & H_{n3} - \epsilon S_{n3} & \dots & H_{nn} - \epsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (3.30)$$

Elemen ij dari A_{ij} dalam determinan ini diturunkan dari koefisien $(H_{ij} - \epsilon S_{ij}) = A_{ij}$ dalam persamaan simultan (3.29). Persamaan (3.30) adalah sebuah persamaan aljabar dengan orde n untuk ϵ , dan disebut sebagai persamaan sekular. Persamaan sekular diekspresikan secara sederhana sebagai $|H_{ij} - \epsilon S_{ij}| = 0$, yang mana hanya elemen ij yang ditulis antara sebuah pasangan dari tiang vertikal. $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n$ ($\epsilon_i \leq \epsilon_{i+1}$) adalah n buah solusi dari persamaan ini dan memberikan perkiraan atas nilai eigen energi. Nilai eigen terendah ϵ_1 adalah pendekatan terbaik dari energi keadaan dasar yang sebenarnya dalam jangkauan yang dimungkinkan oleh kombinasi linier untuk Φ dalam persamaan (3.23). Sebagai perbandingan dengan nilai eigen yang sebenarnya dari energi yang terendah E_1, E_2, \dots , nilai eigen yang diperoleh dengan metoda variasi Ritz memenuhi hubungan berikut.

$$E_k \leq \epsilon_k \quad (k=1,2,\dots,n) \quad (3.31)$$

Karenanya ϵ_k ($k \geq 2$) adalah sebuah nilai energi pendekatan untuk keadaan tereksitasi ke- k .

Fungsi gelombang $\{\Phi_k\}$ berhubungan dengan nilai eigen energi pendekatan $\{\epsilon_k\}$ dan dapat diperoleh dengan memasukkan ϵ_k ke dalam persamaan simultan (3.29), diikuti dengan mendapatkan $\{c_j\}$. Harus dicatat di sini bahwa kondisi normalisasi akan memberikan persamaan berikut yang harus dipenuhi untuk $\{c_j\}$

$$\int \Phi_k^* \Phi_k dq = \sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij} = 1 \quad (3.32)$$

Contoh 3.2 Hitunglah nilai energi pendekatan dan fungsi gelombang dengan menerapkan metoda variasi Ritz pada $\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$, dengan dilengkapi bahwa $H_{11} = -12$ eV, $H_{22} = -6$ eV, $H_{12} = H_{21} = -4$ eV, $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{12} = S_{21} = 0$.

(Jawaban) Dengan menggunakan kondisi yang diberikan, persamaan sekular diekspresikan oleh

$$\begin{vmatrix} -12 - \epsilon & -4 \\ -4 & -6 - \epsilon \end{vmatrix} = \epsilon^2 + 18\epsilon + 56 = (\epsilon + 14)(\epsilon + 4) = 0$$

Solusi terendah memberikan energi keadaan dasar $\epsilon_1 = -14$ eV, dan energi yang lebih tinggi berkaitan dengan keadaan energi tereksitasi $\epsilon_2 = -4$ eV.

Fungsi gelombang Φ dapat diperoleh dengan cara berikut. Dengan menerapkan kondisi yang diberikan untuk kondisi normalisasi pada persamaan (3.32).

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1 \quad (1)$$

Persamaan simultan (3.29) untuk koefisien c_1, c_2 memberikan

$$(H_{11} - \epsilon)c_1 + H_{12}c_2 = 0 \quad (2)$$

Dengan memasukkan nilai-nilai untuk H_{11}, H_{12} dan ϵ_1 ke dalam persamaan ini (2) akan memberikan

$$(-12 + 14)c_1 + (-4)c_2 = 0$$

Ini akan menghasilkan $c_1 = 2c_2$, dan kemudian persamaan (1) memberikan $c_1 = 2/\sqrt{5}$, $c_2 = 1/\sqrt{5}$.

Dengan demikian kita mendapatkan keadaan dasar fungsi gelombang.

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{5}} (2\phi_1 + \phi_2)$$

Berikutnya, memasukkan ϵ_2 ke dalam ϵ dalam persamaan (2) akan memberikan

$$(-12 + 14)c_1 + (-4)c_2 = 0$$

Ini akan menghasilkan $2c_1 = -c_2$, dan kemudian persamaan (1) memberikan $c_1 = 1/\sqrt{5}$, $c_2 = -2/\sqrt{5}$.

Dengan demikian kita mendapatkan fungsi gelombang keadaan tereksitasi.

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{5}} (\phi_1 - 2\phi_2)$$

3.3 Metoda SCF

Sebagaimana telah dipelajari dalam bagian 2.4, fungsi gelombang untuk sistem dengan elektron banyak dapat dibangun dengan fungsi orbital. Masalahnya adalah bagaimana menentukan fungsi orbital untuk sistem elektron banyak. Dalam bagian ini, kita akan mempelajari sebuah pendekatan fundamental untuk mendapatkan fungsi-fungsi orbital yang berdasarkan pada metoda variasi.

Operator Hamiltonian untuk sebuah sistem dengan n buah elektron diberikan oleh ekspresi berikut.

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \hat{g}(i,j) \quad (3.33)$$

Di sini, $\hat{h}(i)$ dan $\hat{g}(i, j)$ masing-masing adalah operator untuk satu dan dua elektron. Indeks i dan j berkaitan dengan masing-masing elektron. Sebuah perbandingan dari persamaan ini dengan rumus (2.31) untuk sistem elektron banyak dalam bagian 2.3 akan memberikan ekspresi berikut untuk operator di atas.

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (3.34)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.35)$$

Fungsi orbital yang ortonormal yang mengandung spin $\{\psi_i\}$ dapat ditentukan dari persamaan simultan yang diturunkan dari persyaratan minimalisasi untuk nilai ekspektasi dari \hat{H} dengan sebuah fungsi gelombang determinan $\Psi = |\psi_1 \psi_2 \dots \psi_n|$ yang terdiri dari fungsi-fungsi orbital.

$$\begin{aligned} & \left[\hat{h}(i) + \sum_k \int \hat{g}(i, j) |\psi_k(j)|^2 dq_j \right] \psi_i(i) - \sum_k \left[\int \hat{g}(i, j) \psi_k^* \psi_i(j) dq_j \right] \psi_k(i) \\ & = \epsilon_i \psi_i(i) \quad (i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Penjumlahan harus dilakukan dari 1 hingga n kecuali untuk $k = i$. Persamaan (3.36) disebut sebagai persamaan Hartree-Fock dan solusi dari persamaan ini akan menghasilkan fungsi orbital $\{\psi_i\}$ dan energi orbital $\{\varepsilon_i\}$.

Pendekatan yang lebih canggih diperlukan untuk memecahkan persamaan (3.36). Pertama, kita akan mengambil asumsi bahwa sebuah himpunan dari solusi-solusi pendekatan (pendekatan ke-0) untuk $\{\psi_i\}$ telah diberikan atau diperoleh. Penggantian ψ_i ke dalam sisi kiri pada persamaan (3.36) dengan aproksimasi ke-0 akan menuju pada sebuah persamaan yang sederhana dan dipecahkan sebagai berikut.

$$\hat{F}\psi = \varepsilon\psi \quad (3.37)$$

Meskipun solusi pendekatan dari $\{\psi_i\}$ termasuk di dalam operator \hat{F} , akan tetapi $\{\psi_i\}$ akan ditentukan kemudian. Ini kemudian akan memberikan kondisi bahwa persamaan (3.37) dapat dipecahkan sebagai sebuah persamaan nilai eigen yang biasa. Meskipun juga solusi pertama yang diperoleh untuk $\{\psi_i\}$ dan $\{\varepsilon_i\}$, adalah solusi pendekatan, mereka diharapkan jauh lebih baik dari tebakan pertama. Berikutnya kita akan memperkirakan operator \hat{F} dengan solusi pertama dan kemudian kita akan memecahkan persamaan (3.37) lagi untuk memperoleh solusi kedua. Dalam prosedur seperti itu kita dapat meningkatkan solusi dengan proses iteratif hingga perbedaan antara hasil dan asumsi-asumsi menjadi sangat kecil. Ini disebut sebagai konsisten diri (self consistent) ketika ψ yang diasumsikan sebagai sebuah pendekatan konsisten dengan ψ yang diperoleh sebagai sebuah solusi. Dalam solusi yang konvergen, interaksi antar elektron dimasukkan dalam \hat{F} merupakan medan yang konsisten diri. Prosedur untuk mendapatkan solusi dengan cara yang iteratif disebut sebagai metoda SCF dan solusinya disebut sebagai solusi SCF. Fungsi orbital yang ditentukan oleh metoda SCF disebut sebagai orbital SCF.

Pembentukan fungsi gelombang determinan dengan orbital SCF yang berenergi rendah, diikuti dengan perhitungan nilai ekspektasi dari operator Hamiltonian persamaan (3.33) akan menghasilkan sebuah pendekatan dari nilai energi keadaan dasar yang disebut sebagai energi SCF. Energi SCF, E_{SCF} , dinyatakan dalam suku-suku dari beberapa integral oleh persamaan berikut.

$$E_{SCF} = \sum_i (h)_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{ (J)_{ij} - (K)_{ij} \} \quad (3.38)$$

Penjumlahan harus dilakukan terhadap seluruh orbital yang terisi. Integrasi untuk orbital SCF dengan memasukkan spin didefinisikan sebagai berikut.

$$(h)_i = \int \psi_i^* \hat{h}(i) \psi_i dq$$

$$(J)_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \hat{g}(1,2) \psi_i(1) \psi_j(2) dq_1 dq_2$$

$$(K)_{ij} = \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \hat{g}(1,2) \psi_j(1) \psi_i(2) dq_1 dq_2$$

Energi SCF dinyatakan dalam suku-suku dari masing-masing energi orbital $\{\varepsilon_i\}$ sebagai berikut.

$$E_{SCF} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \{(J)_{ij} - (K)_{ij}\} \quad (3.39)$$

Ini memberikan indikasi bahwa energi SCF tidak sama dengan penjumlahan dari energi orbital. Suku tambahan identik dengan suku kedua pada persamaan (3.38) kecuali untuk suku dengan tanda yang berlawanan. Suku ini ada disebabkan oleh interaksi antar elektron. Penjumlahan energi orbital mengandung duplikasi atas kontribusi dari interaksi antar elektron, karena sebuah interaksi antar sebuah pasangan dua buah elektron akan muncul baik dalam energi orbital dari pasangan elektron tersebut masing-masing. Ini akan menyebabkan bahwa dalam persamaan (3.39) interaksi antar elektron akan dikalikan dengan -1 dan ditambahkan pada penjumlahan energi orbital. Jika interaksi antar elektron dapat diabaikan, energi total akan menjadi penjumlahan dari masing-masing energi orbital dan situasinya akan sama dengan model partikel independen sebagaimana telah dipelajari pada bagian 2.3.

Sebagai perbandingan antara energi SCF dan energi keadaan dasar, E_G tanpa memperhatikan efek relativistik seperti pada kopling spin-orbit akan menghasilkan ketidaksamaan berikut.

$$E_G \leq E_{SCF}$$

Ketidaksamaan ini hanya untuk sistem dengan satu elektron seperti pada atom hidrogenik. Ketidaksamaan ini tidak akan berlaku untuk sistem dengan elektron banyak. Perbedaan antara $E_{SCF} - E_G = E_{CORR}$ untuk sistem elektron banyak adalah selalu positif. Besaran dari E_{CORR} disebut sebagai energi korelasi dari elektron. Perbedaan yang demikian itu disebabkan oleh penyusunan dari fungsi gelombang elektron banyak dari orbital untuk gerakan elektron independen yang meniadakan efek

korelasi elektron. Metoda variasi sebagaimana juga metoda gangguan dapat digunakan untuk meninjau efek korelasi elektron (lihat bagian 4.3). Sebagai kesimpulan dalam bab ini, gambaran karakteristik untuk metoda gangguan dan metoda variasi diberikan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Gambaran karakteristik untuk metoda gangguan dan metoda variasi

	Metoda gangguan	Metoda variasi
Pendekatan	Solusi sebenarnya ditebak sebagai ekspansi deret dengan solusi tidak terganggu jika solusi tersebut diketahui	Fungsi gelombang coba dengan parameter yang dapat diatur, diasumsikan dan dioptimalisasi untuk meminimalisasikan nilai ekspektasi.
Gambaran	Jika gangguannya lemah, bahkan orde ekspansi yang rendah akan memberikan hasil yang baik. Ketika gangguannya sangat kuat, konvergensi yang lambat membuat perhitungan orde yang lebih tinggi menjadi sulit	Fungsi coba yang sama dengan solusi sebenarnya memberikan hasil yang sangat baik. Jika daerah yang dapat diatur pada fungsi coba sangat besar, perhitungan menjadi sangat sulit.

Latihan

- 3.1 Berdasarkan pada prinsip variasi, buktikan bahwa energi hingga orde pertama (E_1) dari sebuah gangguan adalah lebih tinggi dari energi tingkat dasar sebenarnya, E_G .
- 3.2 Untuk sebuah sistem dengan 2 tingkat, buktikan bahwa tingkat energi yang lebih tinggi akan meningkat dan tingkat energi yang lebih rendah akan menurun, dengan memperhitungkan koreksi energi pada gangguan orde kedua.
- 3.3 Terapkan metoda variasi Ritz untuk $\Phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$, dapatkan solusi pendekatan untuk energi dan fungsi gelombang dengan menggunakan $H_{11} = H_{22} = -6$ eV, $H_{12} = H_{21} = -3$ eV, $S_{11} = S_{22} = 1$, $S_{12} = S_{21} = 0$.