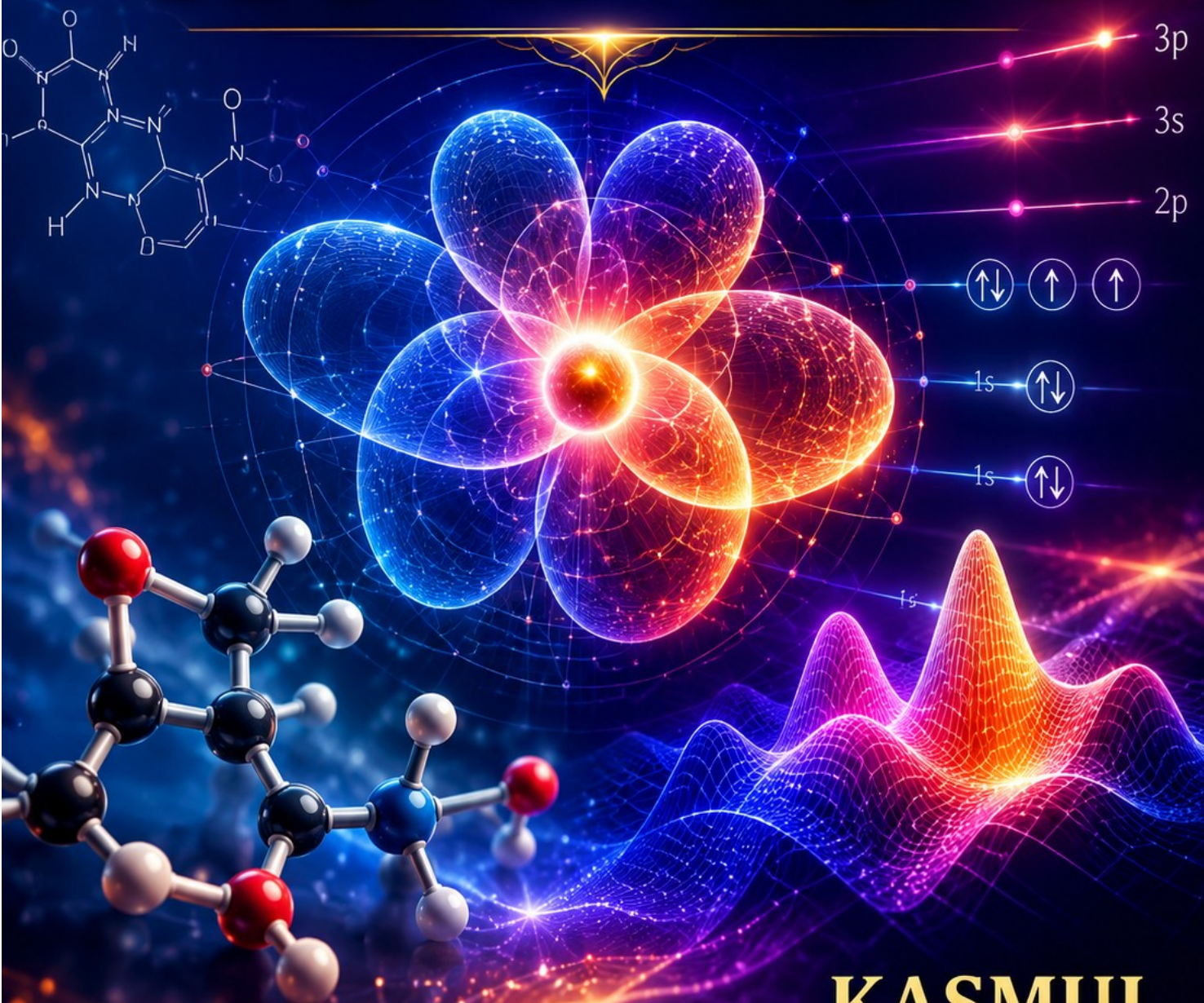


# KIMIA KUANTUM



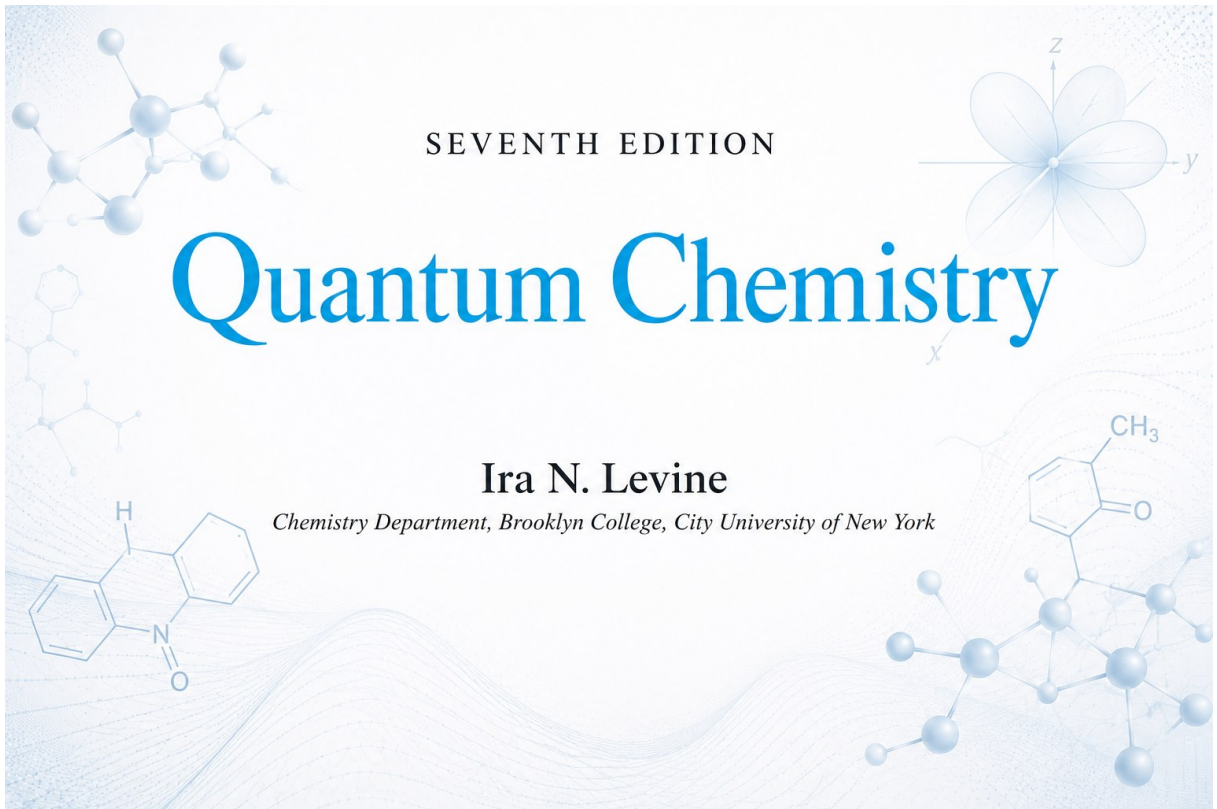
**KASMUI**

SEVENTH EDITION

# Quantum Chemistry

Ira N. Levine

*Chemistry Department, Brooklyn College, City University of New York*



## DAFTAR ISI

DAFTAR ISI.....	3
BAB 1 PERSAMAAN SCHRÖDINGER .....	31
1.1 Kimia Kuantum.....	31
1.2 Latar Belakang Historis Mekanika Kuantum.....	32
1.3 Prinsip Ketidakpastian .....	38
1.4 Persamaan Schrödinger Bergantung Waktu.....	41
1.5 Persamaan Schrödinger Tak Bergantung Waktu .....	46
1.6 Probabilitas.....	49
1.7 Bilangan Kompleks.....	52
1.8 Satuan.....	54
1.9 Kalkulus .....	54
Ringkasan.....	55
Soal.....	55
Jawaban Soal 1.1 .....	59
Jawaban Soal 1.2.....	59
Jawaban Soal 1.3 .....	60
Jawaban Soal 1.4.....	60
Jawaban Soal 1.5.....	61
Jawaban Soal 1.6.....	61
Jawaban Soal 1.7.....	62

Jawaban Soal 1.8.....	62
Jawaban Soal 1.9.....	63
Jawaban Soal 1.10.....	63
Jawaban Soal 1.11.....	64
Jawaban Soal 1.12.....	64
Jawaban Soal 1.13.....	65
Jawaban Soal 1.14.....	65
Jawaban Soal 1.15.....	65
Jawaban Soal 1.16.....	66
Jawaban Soal 1.17.....	66
Jawaban Soal 1.18.....	67
Jawaban Soal 1.19.....	67
Jawaban Soal 1.20.....	67
Jawaban Soal 1.21.....	68
Jawaban Soal 1.22.....	68
Jawaban Soal 1.23.....	68
Jawaban Soal 1.24.....	68
Jawaban Soal 1.25.....	69
Jawaban Soal 1.26.....	69
Jawaban Soal 1.27.....	69
Jawaban Soal 1.28.....	69

Jawaban Soal 1.29 .....	70
Jawaban Soal 1.30 .....	70
Jawaban Soal 1.31 .....	70
Jawaban Soal 1.32 .....	71
Jawaban Soal 1.33 .....	71
Ringkasan Jawaban Numerik Utama .....	72
Daftar Konsistensi Istilah .....	72
<b>BAB 2 PARTIKEL DALAM KOTAK .....</b>	<b>74</b>
2.1 Persamaan Diferensial.....	74
2.2 Partikel dalam Kotak Satu Dimensi .....	76
2.3 Partikel Bebas dalam Satu Dimensi .....	84
2.4 Partikel dalam Sumur Persegi Panjang .....	85
2.5 Penerowongan .....	87
Ringkasan.....	89
Soal 2.1. Persamaan diferensial $y'' + y' - 6y = 0$ .....	94
Soal 2.2. Persamaan diferensial dari $y = c_1 e^{((1+i)x)} + c_2 e^{((1-i)x)}$ .....	95
Soal 2.3. Akar kembar dan solusi kedua .....	95
Soal 2.4. Klasifikasi linear atau nonlinear pada $m \frac{d^2x}{dt^2} = F$ .....	95
Soal 2.5. Benar atau salah tentang particle in a box (PIB).....	95
Soal 2.6. Probabilitas maksimum dan minimum dalam interval kecil dl .....	96
Soal 2.7. Probabilitas partikel berada di seperempat kiri kotak .....	96
Soal 2.8. Elektron dalam kotak $L = 2,000 \text{ \AA}$ .....	96

Soal 2.9. Sketsa $\psi$ dan $\psi^2$ untuk $n = 4$ dan $n = 5$ .....	97
Soal 2.10. Elektron dalam kotak $L = 1,0 \text{ \AA}$ .....	97
Soal 2.11. Bilangan kuantum objek makroskopik .....	97
Soal 2.12. Panjang kotak dari transisi $n = 5$ ke $n = 2$ .....	97
Soal 2.13. Keadaan awal elektron dalam kotak $L = 2,00 \text{ \AA}$ .....	98
Soal 2.14. Frekuensi absorpsi $n = 2$ ke $n = 3$ .....	98
Soal 2.15. Transisi elektron dalam kotak $L = 0,300 \text{ nm}$ .....	98
Soal 2.16. Frekuensi transisi yang diizinkan untuk $\Delta n$ ganjil .....	98
Soal 2.17. Model elektron $\pi$ 1,3-butadiena .....	98
Soal 2.18. PIB dengan titik asal di pusat kotak .....	99
Soal 2.19. Analisis dimensi $E = f(h,m,l)$ .....	99
Soal 2.20. Fungsi gelombang bergantung waktu untuk partikel bebas .....	99
Soal 2.21. Verifikasi relasi pada sumur persegi panjang .....	99
Soal 2.22. Limit $V_0 \rightarrow \infty$ pada sumur persegi panjang .....	99
Soal 2.23. Jumlah keadaan terikat untuk elektron, $V_0 = 15,0 \text{ eV}$ dan $l = 2,00 \text{ \AA}$ .....	100
Soal 2.24. Tingkat energi terikat untuk sistem Soal 2.23 .....	100
Soal 2.25. Sketsa $\psi$ untuk tingkat terikat berikutnya pada Gambar 2.5 .....	100
Soal 2.26. Sifat umum sumur persegi panjang satu dimensi .....	100
Soal 2.27. Lebar sumur jika $V_0 = 20,0 \text{ eV}$ dan $E_1 = 3,00 \text{ eV}$ .....	101
Soal 2.28. Lebar minimum dan maksimum untuk tiga tingkat terikat, $V_0 = 2,00 \text{ aJ}$ .....	101
Soal 2.29. Pengaruh $V_0$ dan $l$ terhadap jumlah keadaan terikat .....	101

Soal 2.30. Kasus $E = 0$ pada sumur persegi panjang .....	101
Soal 2.31. Mengapa fusi terjadi di bintang meskipun energi termal tampak tidak cukup? .....	102
Soal 2.32. Benar atau salah tentang PIB dan probabilitas.....	102
Ringkasan hasil numerik penting .....	103
<b>BAB 8 METODE VARIASI.....</b>	<b>104</b>
Daftar Istilah Penting .....	104
8.1 Teorema Variasi .....	105
8.2 Perluasan Metode Variasi .....	107
8.3 Determinan.....	108
8.4 Persamaan Linear Simultan .....	108
8.5 Fungsi Variasi Linear.....	109
8.6 Matriks, Nilai Eigen, dan Vektor Eigen.....	110
Soal dan Jawaban .....	110
<b>BAB 9 TEORI GANGGUAN.....</b>	<b>134</b>
Daftar Konsistensi Istilah Penting.....	134
9.1 Teori Gangguan.....	134
9.2 Teori Gangguan Tak-Terdegenerasi .....	135
9.3 Perlakuan Gangguan untuk Keadaan Dasar Atom Helium.....	137
9.4 Perlakuan Variasi untuk Keadaan Dasar Helium.....	138
9.5 Teori Gangguan untuk Tingkat Energi Terdegenerasi.....	139
9.6 Penyederhanaan Persamaan Sekuler .....	139
9.7 Perlakuan Gangguan untuk Keadaan Tereksitasi Pertama Helium.....	140
9.8 Teori Gangguan Bergantung Waktu .....	140

9.9 Interaksi Radiasi dan Materi .....	140
Soal Bab 9 .....	141
Jawaban Lengkap dan Rinci Soal Bab 9 .....	145
Jawaban 9.1 .....	145
Jawaban 9.2 .....	145
Jawaban 9.3 .....	145
Jawaban 9.4 .....	145
Jawaban 9.5 .....	145
Jawaban 9.6 .....	146
Jawaban 9.7 .....	146
Jawaban 9.8 .....	146
Jawaban 9.9 .....	146
Jawaban 9.10 .....	146
Jawaban 9.11 .....	147
Jawaban 9.12 .....	147
Jawaban 9.13 .....	147
Jawaban 9.14 .....	147
Jawaban 9.15 .....	147
Jawaban 9.16 .....	148
Jawaban 9.17 .....	148
Jawaban 9.18 .....	148
Jawaban 9.19 .....	148

Jawaban 9.20 .....	148
Jawaban 9.21 .....	148
Jawaban 9.22 .....	148
Jawaban 9.23 .....	149
Jawaban 9.24 .....	149
Jawaban 9.25 .....	149
Jawaban 9.26 .....	149
Jawaban 9.27 .....	150
Jawaban 9.28 .....	150
Jawaban 9.29 .....	150
Jawaban 9.30 .....	150
Jawaban 9.31 .....	150
<b>BAB 10 SPIN ELEKTRON DAN TEOREMA SPIN-STATISTIK .....</b>	<b>151</b>
Daftar Istilah Penting .....	151
10.1 Spin Elektron.....	151
10.2 Spin dan Atom Hidrogen .....	154
10.3 Teorema Spin-Statistik.....	154
10.4 Atom Helium.....	156
10.5 Prinsip Larangan Pauli .....	156
10.6 Determinan Slater.....	158
10.7 Perlakuan Perturbasi Keadaan Dasar Lithium .....	158
10.8 Perlakuan Variasi Keadaan Dasar Lithium .....	159

10.9 Momen Magnetik Spin.....	159
10.10 Operator Tangga untuk Spin Elektron .....	160
Ringkasan.....	161
SOAL .....	162
10.1.....	162
10.2.....	162
10.3.....	162
10.4.....	162
10.5.....	162
10.6.....	163
10.7.....	163
10.8.....	163
10.9.....	163
10.10.....	163
10.11.....	163
10.12.....	163
10.13.....	164
10.14.....	164
10.15.....	164
10.16.....	164
10.17.....	164
10.18.....	164
10.19.....	164

10.20.....	165
10.21.....	165
10.22.....	165
10.23.....	165
10.24.....	165
10.25.....	165
10.26.....	165
10.27.....	166
10.28.....	166
10.29.....	166
JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SOAL .....	166
10.1.....	166
10.2.....	166
10.3.....	167
10.4.....	167
10.5.....	168
10.6.....	169
10.7.....	169
10.8.....	170
10.9.....	170
10.10.....	171
10.11.....	171
10.12.....	172

10.13.....	172
10.14.....	172
10.15.....	172
10.16.....	173
10.17.....	173
10.18.....	174
10.19.....	174
10.20.....	175
10.21.....	175
10.22.....	176
10.23.....	176
10.24.....	177
10.25.....	177
10.26.....	177
10.27.....	178
10.28.....	179
10.29.....	180
BAB 11 ATOM BANYAK ELEKTRON.....	181
Daftar Konsistensi Istilah.....	181
11.1 Metode Medan Konsisten-Diri Hartree-Fock .....	181
11.2 Orbital dan Tabel Periodik.....	183
11.3 Korelasi Elektron .....	184
11.4 Penjumlahan Momentum Sudut.....	185

11.5 Momentum Sudut dalam Atom Banyak Elektron.....	185
11.6 Interaksi Spin-Orbit.....	186
11.7 Hamiltonian Atom.....	186
11.8 Aturan Condon-Slater .....	187
Ringkasan.....	187
Terjemahan Soal dan Jawaban Lengkap .....	189
11.1.....	189
11.2.....	189
11.3.....	190
11.4.....	190
11.5.....	190
11.6.....	191
11.7.....	191
11.8.....	192
11.9.....	192
11.10.....	192
11.11.....	193
11.12.....	193
11.13.....	193
11.14.....	194
11.15.....	194
11.16.....	195
11.17.....	195

11.18.....	196
11.19.....	196
11.20.....	196
11.21.....	197
11.22.....	197
11.23.....	197
11.24.....	198
11.25.....	198
11.26.....	199
11.27.....	199
11.28.....	199
11.29.....	200
11.30.....	200
11.31.....	200
11.32.....	201
11.33.....	202
11.34.....	202
11.35.....	203
11.36.....	203
11.37.....	204
11.38.....	204
11.39.....	205
11.40.....	205

11.41.....	205
11.42.....	206
BAB 12 SIMETRI MOLEKUL.....	207
12.1 Unsur dan Operasi Simetri.....	207
Unsur Simetri dan Operasi Simetri.....	207
Hasil Kali Operasi Simetri.....	209
Simetri dan Momen Dipol.....	210
Simetri dan Aktivitas Optik.....	211
Operasi Simetri dan Mekanika Kuantum.....	211
Matriks dan Operasi Simetri.....	212
12.2 Kelompok Titik Simetri.....	212
Daftar Kelompok Titik Molekul.....	213
Molekul Linear dan Prosedur Penentuan Kelompok Titik.....	214
Ringkasan.....	215
SOAL.....	215
JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL.....	220
JAWABAN SOAL 12.1.....	220
JAWABAN SOAL 12.2.....	220
JAWABAN SOAL 12.3.....	221
JAWABAN SOAL 12.4.....	221
JAWABAN SOAL 12.5.....	221
JAWABAN SOAL 12.6.....	222

JAWABAN SOAL 12.7.....	222
JAWABAN SOAL 12.8.....	222
JAWABAN SOAL 12.9.....	223
JAWABAN SOAL 12.10.....	223
JAWABAN SOAL 12.11.....	224
JAWABAN SOAL 12.12.....	224
JAWABAN SOAL 12.13.....	224
JAWABAN SOAL 12.14.....	224
JAWABAN SOAL 12.15.....	225
JAWABAN SOAL 12.16.....	225
JAWABAN SOAL 12.17.....	225
JAWABAN SOAL 12.18.....	225
JAWABAN SOAL 12.19.....	226
JAWABAN SOAL 12.20.....	226
JAWABAN SOAL 12.21.....	226
JAWABAN SOAL 12.22.....	226
JAWABAN SOAL 12.23.....	227
JAWABAN SOAL 12.24.....	227
JAWABAN SOAL 12.25.....	227
JAWABAN SOAL 12.26.....	228
JAWABAN SOAL 12.27.....	228

JAWABAN SOAL 12.28.....	228
JAWABAN SOAL 12.29.....	228
JAWABAN SOAL 12.30.....	229
JAWABAN SOAL 12.31.....	229
JAWABAN SOAL 12.32.....	229
JAWABAN SOAL 12.33.....	230
JAWABAN SOAL 12.34.....	230
JAWABAN SOAL 12.35.....	230
BAB 13 .....	232
STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL DIATOMIK.....	232
13.1 Pendekatan Born-Oppenheimer .....	232
13.2 Gerak Inti dalam Molekul Diatomik.....	233
13.3 Satuan Atomik.....	233
13.4 Ion Molekul Hidrogen $H_2^+$ .....	234
13.5 Perlakuan Hampiran terhadap Keadaan Elektronik Dasar $H_2^+$ .....	234
13.6 Orbital Molekul untuk $H_2^+$ dan $H_2$ .....	234
13.7 Konfigurasi Orbital Molekul Molekul Diatomik Homonuklir.....	235
13.8 Istilah Elektronik Molekul Diatomik .....	235
13.9 Molekul Hidrogen $H_2$ .....	235
13.10 Perlakuan Ikatan-Valensi terhadap $H_2$ .....	235
13.11 Perbandingan Teori MO dan VB .....	236
13.12 Fungsi Gelombang MO dan VB untuk Molekul Diatomik Homonuklir .....	236

13.13 Keadaan Tereksitasi H <sub>2</sub> .....	236
13.14 Fungsi Gelombang SCF untuk Molekul Diatomik .....	236
13.15 Perlakuan MO terhadap Molekul Diatomik Heteronuklir .....	237
13.16 Perlakuan VB terhadap Molekul Diatomik Heteronuklir .....	237
13.17 Hampiran Elektron Valensi.....	237
B. SOAL.....	238
Soal 13.4.....	238
Soal 13.5.....	238
Soal 13.6.....	238
Soal 13.7.....	238
Soal 13.8.....	238
Soal 13.9.....	238
Soal 13.10.....	238
Soal 13.11.....	239
Soal 13.12.....	239
Soal 13.13.....	239
Soal 13.14.....	239
Soal 13.15.....	239
Soal 13.16.....	239
Soal 13.17.....	239
Soal 13.18.....	240

Soal 13.19.....	240
Soal 13.20.....	240
Soal 13.21.....	240
Soal 13.22.....	240
Soal 13.23.....	240
Soal 13.24.....	240
Soal 13.25.....	240
Soal 13.26.....	241
Soal 13.27.....	241
Soal 13.28.....	241
Soal 13.29.....	241
Soal 13.30.....	241
Soal 13.31.....	241
Soal 13.32.....	241
Soal 13.33.....	241
Soal 13.34.....	241
Soal 13.35.....	242
Soal 13.36.....	242
Soal 13.37.....	242
Soal 13.38.....	242
Soal 13.39.....	242

Soal 13.40.....	242
Soal 13.41.....	242
Soal 13.42.....	243
Soal 13.43.....	243
JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL .....	243
JAWABAN SOAL 13.4.....	243
JAWABAN SOAL 13.5.....	243
JAWABAN SOAL 13.6.....	244
JAWABAN SOAL 13.7.....	244
JAWABAN SOAL 13.8.....	244
JAWABAN SOAL 13.9.....	244
JAWABAN SOAL 13.10.....	245
JAWABAN SOAL 13.11.....	245
JAWABAN SOAL 13.12.....	245
JAWABAN SOAL 13.13.....	245
JAWABAN SOAL 13.14.....	245
JAWABAN SOAL 13.15.....	246
JAWABAN SOAL 13.16.....	246
JAWABAN SOAL 13.17.....	246
JAWABAN SOAL 13.18.....	246
JAWABAN SOAL 13.19.....	247

JAWABAN SOAL 13.20.....	247
JAWABAN SOAL 13.21.....	247
JAWABAN SOAL 13.22.....	247
JAWABAN SOAL 13.23.....	247
JAWABAN SOAL 13.24.....	248
JAWABAN SOAL 13.25.....	248
JAWABAN SOAL 13.26.....	248
JAWABAN SOAL 13.27.....	248
JAWABAN SOAL 13.28.....	248
JAWABAN SOAL 13.29.....	249
JAWABAN SOAL 13.30.....	249
JAWABAN SOAL 13.31.....	249
JAWABAN SOAL 13.32.....	249
JAWABAN SOAL 13.33.....	249
JAWABAN SOAL 13.34.....	250
JAWABAN SOAL 13.35.....	250
JAWABAN SOAL 13.36.....	250
JAWABAN SOAL 13.37.....	250
JAWABAN SOAL 13.38.....	251
JAWABAN SOAL 13.39.....	251
JAWABAN SOAL 13.40.....	251

JAWABAN SOAL 13.41 .....	251
JAWABAN SOAL 13.42 .....	251
JAWABAN SOAL 13.43 .....	252
BAB 14 .....	253
TEOREMA-TEOREMA MEKANIKA KUANTUM MOLEKULAR .....	253
14.1 Rapat Probabilitas Elektron.....	253
14.2 Momen Dipol .....	254
14.3 Metode Hartree-Fock untuk Molekul .....	256
Elemen Matriks Fock .....	257
Bentuk Matriks Persamaan Roothaan .....	258
14.4 Teorema Virial .....	258
14.5 Teorema Virial dan Ikatan Kimia .....	259
14.6 Teorema Hellmann-Feynman.....	260
14.7 Teorema Elektrostatis .....	260
Ringkasan Bab .....	261
SOAL .....	261
Soal 14.1.....	261
Soal 14.2.....	261
Soal 14.3.....	262
Soal 14.4.....	262
Soal 14.5.....	262
Soal 14.6.....	262

Soal 14.7.....	262
Soal 14.8.....	262
Soal 14.9.....	262
Soal 14.10.....	262
Soal 14.11.....	263
Soal 14.12.....	263
Soal 14.13.....	263
Soal 14.14.....	263
Soal 14.15.....	263
Soal 14.16.....	263
Soal 14.17.....	263
Soal 14.18.....	263
Soal 14.19.....	264
Soal 14.20.....	264
Soal 14.21.....	264
Soal 14.22.....	264
Soal 14.23.....	264
Soal 14.24.....	264
Soal 14.25.....	264
Soal 14.26.....	265
Soal 14.27.....	265

Soal 14.28.....	265
Soal 14.29.....	265
Soal 14.30.....	265
Soal 14.31.....	265
Soal 14.32.....	265
Soal 14.33.....	265
Soal 14.34.....	266
Soal 14.35.....	266
Soal 14.36.....	266
Soal 14.37.....	266
Soal 14.38.....	266
Soal 14.39.....	266
Soal 14.40.....	266
Soal 14.41.....	267
<b>JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL .....</b>	<b>267</b>
Jawaban Soal 14.1 .....	267
Jawaban Soal 14.2 .....	267
Jawaban Soal 14.3 .....	267
Jawaban Soal 14.4.....	267
Jawaban Soal 14.5 .....	268
Jawaban Soal 14.6.....	268

Jawaban Soal 14.7 .....	268
Jawaban Soal 14.8 .....	268
Jawaban Soal 14.9 .....	269
Jawaban Soal 14.10 .....	269
Jawaban Soal 14.11 .....	269
Jawaban Soal 14.12 .....	269
Jawaban Soal 14.13 .....	269
Jawaban Soal 14.14 .....	270
Jawaban Soal 14.15 .....	270
Jawaban Soal 14.16 .....	270
Jawaban Soal 14.17 .....	270
Jawaban Soal 14.18 .....	270
Jawaban Soal 14.19 .....	271
Jawaban Soal 14.20 .....	271
Jawaban Soal 14.21 .....	271
Jawaban Soal 14.22 .....	271
Jawaban Soal 14.23 .....	271
Jawaban Soal 14.24 .....	272
Jawaban Soal 14.25 .....	272
Jawaban Soal 14.26 .....	272
Jawaban Soal 14.27 .....	272

Jawaban Soal 14.28.....	272
Jawaban Soal 14.29.....	272
Jawaban Soal 14.30.....	273
Jawaban Soal 14.31.....	273
Jawaban Soal 14.32.....	273
Jawaban Soal 14.33.....	273
Jawaban Soal 14.34.....	273
Jawaban Soal 14.35.....	274
Jawaban Soal 14.36.....	274
Jawaban Soal 14.37.....	274
Jawaban Soal 14.38.....	274
Jawaban Soal 14.39.....	274
Jawaban Soal 14.40.....	275
Jawaban Soal 14.41.....	275
BAB 15 .....	276
STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL.....	276
15.1 Metode Ab Initio, Fungsional Kerapatan, Semiempiris, dan Mekanika Molekul .....	276
15.2 Istilah Elektronik Molekul Poliatomik.....	276
15.3 Perlakuan SCF MO untuk Molekul Poliatomik.....	277
15.4 Fungsi Basis .....	278
15.5 Perlakuan SCF MO terhadap H <sub>2</sub> O.....	278
15.6 Analisis Populasi dan Orde Ikatan .....	279

15.7 Potensial Elektrostatik Molekul, Permukaan Molekul, dan Muatan Atom .....	279
15.8 Orbital Molekul Terlokalisasi .....	280
15.9 Perlakuan SCF MO terhadap Metana, Etana, dan Etilena .....	280
15.10 Geometri Molekul .....	280
15.11 Pencarian Konformasi .....	281
15.12 Frekuensi Vibrasi Molekul .....	281
15.13 Sifat Termodinamika .....	282
15.14 Program Kimia Kuantum Ab Initio .....	282
15.15 Melakukan Perhitungan Ab Initio .....	282
15.16 Mempercepat Perhitungan Hartree-Fock .....	282
15.17 Efek Pelarut .....	283
JAWABAN SOAL 15.1 .....	291
JAWABAN SOAL 15.2 .....	291
JAWABAN SOAL 15.3 .....	291
JAWABAN SOAL 15.4 .....	291
JAWABAN SOAL 15.5 .....	291
JAWABAN SOAL 15.6 .....	292
JAWABAN SOAL 15.7 .....	292
JAWABAN SOAL 15.8 .....	292
JAWABAN SOAL 15.9 .....	292
JAWABAN SOAL 15.10 .....	292

JAWABAN SOAL 15.11.....	293
JAWABAN SOAL 15.12.....	293
JAWABAN SOAL 15.13.....	293
JAWABAN SOAL 15.14.....	293
JAWABAN SOAL 15.15.....	293
JAWABAN SOAL 15.16.....	293
JAWABAN SOAL 15.17.....	294
JAWABAN SOAL 15.18.....	294
JAWABAN SOAL 15.19.....	294
JAWABAN SOAL 15.20.....	294
JAWABAN SOAL 15.21.....	294
JAWABAN SOAL 15.22.....	294
JAWABAN SOAL 15.23.....	295
JAWABAN SOAL 15.24.....	295
JAWABAN SOAL 15.25.....	295
JAWABAN SOAL 15.26.....	295
JAWABAN SOAL 15.27.....	295
JAWABAN SOAL 15.28.....	295
JAWABAN SOAL 15.29.....	295
JAWABAN SOAL 15.30.....	296
JAWABAN SOAL 15.31.....	296

JAWABAN SOAL 15.32.....	296
JAWABAN SOAL 15.33.....	296
JAWABAN SOAL 15.34.....	296
JAWABAN SOAL 15.35.....	296
JAWABAN SOAL 15.36.....	297
JAWABAN SOAL 15.37.....	297
JAWABAN SOAL 15.38.....	297
JAWABAN SOAL 15.39.....	297
JAWABAN SOAL 15.40.....	297
JAWABAN SOAL 15.41.....	297
JAWABAN SOAL 15.42.....	297
JAWABAN SOAL 15.43.....	297
JAWABAN SOAL 15.44.....	298
JAWABAN SOAL 15.45.....	298
JAWABAN SOAL 15.46.....	298
JAWABAN SOAL 15.47.....	298
JAWABAN SOAL 15.48.....	298
JAWABAN SOAL 15.49.....	298
JAWABAN SOAL 15.50.....	299
JAWABAN SOAL 15.51.....	299
JAWABAN SOAL 15.52.....	299

JAWABAN SOAL 15.53.....	299
JAWABAN SOAL 15.54.....	299
JAWABAN SOAL 15.55.....	299
JAWABAN SOAL 15.56.....	299
JAWABAN SOAL 15.57.....	300
JAWABAN SOAL 15.58.....	300
JAWABAN SOAL 15.59.....	300
JAWABAN SOAL 15.60.....	300
JAWABAN SOAL 15.61.....	300
JAWABAN SOAL 15.62.....	300

# BAB 1

## PERSAMAAN SCHRÖDINGER

### 1.1 Kimia Kuantum

Pada akhir abad ketujuh belas, Isaac Newton menemukan mekanika klasik, yaitu hukum-hukum gerak benda-benda makroskopik. Pada awal abad kedua puluh, para fisikawan menemukan bahwa mekanika klasik tidak menggambarkan perilaku partikel-partikel yang sangat kecil secara benar, seperti elektron dan inti atom serta molekul. Perilaku partikel-partikel semacam itu dijelaskan oleh seperangkat hukum yang disebut mekanika kuantum.

Kimia kuantum menerapkan mekanika kuantum pada persoalan-persoalan dalam kimia. Pengaruh kimia kuantum tampak jelas dalam semua cabang kimia. Kimiawan fisika menggunakan mekanika kuantum untuk menghitung, dengan bantuan mekanika statistik, sifat-sifat termodinamika gas, misalnya entropi dan kapasitas kalor; untuk menafsirkan spektrum molekul sehingga memungkinkan penentuan eksperimental sifat-sifat molekul seperti geometri molekul, momen dipol, hambatan rotasi internal, dan perbedaan energi antara isomer konformasi; untuk menghitung sifat-sifat molekul secara teoretis; untuk menghitung sifat-sifat keadaan transisi dalam reaksi kimia sehingga memungkinkan perkiraan konstanta laju; untuk memahami gaya antarmolekul; dan untuk menangani ikatan dalam padatan.

Kimiawan organik menggunakan mekanika kuantum untuk memperkirakan kestabilan relatif molekul, menghitung sifat-sifat zat antara reaksi, menyelidiki mekanisme reaksi kimia, serta menganalisis dan memprediksi spektrum resonansi magnetik inti.

Kimiawan analitik menggunakan metode spektroskopi secara luas. Frekuensi dan intensitas garis-garis dalam suatu spektrum hanya dapat dipahami dan ditafsirkan secara tepat melalui penggunaan mekanika kuantum.

Kimiawan anorganik menggunakan teori medan ligan, yaitu metode mekanika kuantum hampiran, untuk memprediksi dan menjelaskan sifat-sifat ion kompleks logam transisi.

Meskipun ukuran molekul biologis yang penting sangat besar sehingga perhitungan mekanika kuantum terhadapnya menjadi amat sulit, para biokimiawan mulai memperoleh manfaat dari kajian mekanika kuantum mengenai konformasi molekul biologis, pengikatan enzim-substrat, dan solvasi molekul biologis.

Mekanika kuantum menentukan sifat-sifat nanomaterial, yaitu objek yang setidaknya memiliki satu dimensi dalam rentang 1 sampai 100 nm, dan metode perhitungan untuk menangani nanomaterial terus dikembangkan. Ketika satu atau lebih dimensi suatu material turun di bawah 100 nm, terutama di bawah 20 nm, dapat terjadi perubahan dramatis dalam sifat optik, elektronik, kimia, dan sifat lainnya dibandingkan dengan material curah. Objek semikonduktor atau logam yang memiliki satu dimensi dalam rentang 1 sampai 100 nm disebut sumur kuantum; objek dengan dua dimensi dalam rentang ini disebut kawat kuantum; dan objek dengan ketiga dimensinya dalam rentang ini disebut titik kuantum. Kata kuantum dalam nama-nama tersebut menunjukkan peran utama mekanika kuantum dalam menentukan sifat-sifat material semacam itu. Banyak orang berspekulasi bahwa nanosains dan nanoteknologi akan membawa “revolusi industri berikutnya”.

Peningkatan cepat kecepatan komputer dan pengembangan metode baru, seperti teori fungsional kerapatan, untuk melakukan perhitungan molekul telah menjadikan kimia kuantum sebagai alat praktis di semua bidang kimia. Dewasa ini beberapa perusahaan menjual perangkat lunak kimia kuantum untuk melakukan perhitungan kimia kuantum molekuler. Program-program ini dirancang untuk digunakan oleh semua jenis kimiawan, bukan hanya kimiawan kuantum. Karena peran kimia kuantum serta metode teoretis dan komputasi terkait berkembang sangat cepat, American Chemical Society memulai penerbitan berkala baru, *Journal of Chemical Theory and Computation*, pada tahun 2005.

*“Mekanika kuantum ... mendasari hampir seluruh sains dan teknologi modern. Ia mengatur perilaku transistor dan rangkaian terpadu ... dan merupakan ... dasar kimia dan biologi modern” (Stephen Hawking, A Brief History of Time, 1988, Bantam, bab 4).*

## 1.2 Latar Belakang Historis Mekanika Kuantum

Perkembangan mekanika kuantum dimulai pada tahun 1900 dengan kajian Planck mengenai cahaya yang dipancarkan oleh padatan yang dipanaskan. Karena itu kita mulai dengan membahas hakikat cahaya.

Pada tahun 1803, Thomas Young memberikan bukti meyakinkan mengenai sifat gelombang cahaya dengan mengamati difraksi dan interferensi ketika cahaya melewati dua lubang kecil yang berdekatan. Difraksi adalah pembelokan gelombang di sekitar suatu penghalang. Interferensi adalah penggabungan dua gelombang dengan frekuensi yang sama sehingga menghasilkan gelombang yang gangguannya pada setiap titik dalam ruang merupakan jumlah

aljabar atau jumlah vektor dari gangguan pada titik tersebut yang berasal dari tiap gelombang yang berinterferensi. Lihat buku fisika tahun pertama mana pun.

Pada tahun 1864, James Clerk Maxwell menerbitkan empat persamaan, yang dikenal sebagai persamaan Maxwell, yang menyatukan hukum listrik dan magnet. Persamaan Maxwell memprediksi bahwa muatan listrik yang dipercepat akan memancarkan energi dalam bentuk gelombang elektromagnetik yang terdiri atas medan listrik dan medan magnet berosilasi. Laju yang diprediksi oleh persamaan Maxwell untuk gelombang-gelombang ini ternyata sama dengan laju cahaya yang diukur secara eksperimen. Maxwell menyimpulkan bahwa cahaya adalah gelombang elektromagnetik.

Pada tahun 1888, Heinrich Hertz mendeteksi gelombang radio yang dihasilkan oleh muatan listrik yang dipercepat dalam suatu percikan, sebagaimana diprediksi oleh persamaan Maxwell. Hal ini meyakinkan para fisikawan bahwa cahaya memang gelombang elektromagnetik.

Semua gelombang elektromagnetik merambat dengan laju  $c = 2,998 \times 10^8$  m/s dalam vakum. Frekuensi  $\nu$  dan panjang gelombang  $\lambda$  suatu gelombang elektromagnetik berhubungan dengan

$$\lambda\nu = c \quad (1.1)$$

Persamaan yang diberi kotak dalam naskah sumber harus dihafal. Lampiran memberikan alfabet Yunani. Berbagai label konvensional diterapkan pada gelombang elektromagnetik bergantung pada frekuensinya. Dalam urutan frekuensi meningkat adalah gelombang radio, gelombang mikro, radiasi inframerah, cahaya tampak, radiasi ultraviolet, sinar-X, dan sinar gamma. Kita akan menggunakan istilah cahaya untuk menyatakan setiap jenis radiasi elektromagnetik. Panjang gelombang radiasi tampak dan ultraviolet dahulu dinyatakan dalam angstrom (Å) dan sekarang dinyatakan dalam nanometer (nm):

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}, \quad 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 0,1 \text{ nm} \quad (1.2)$$

Pada tahun 1890-an, para fisikawan mengukur intensitas cahaya pada berbagai frekuensi yang dipancarkan oleh benda hitam yang dipanaskan pada temperatur tetap, dan melakukan pengukuran tersebut pada beberapa temperatur. Benda hitam adalah objek yang menyerap semua cahaya yang jatuh padanya. Hampiran yang baik untuk benda hitam adalah rongga dengan lubang sangat kecil. Pada tahun 1896, fisikawan Wien mengusulkan persamaan berikut untuk ketergantungan radiasi benda hitam pada frekuensi cahaya dan temperatur benda hitam:  $I = a\nu^3/e^{(b\nu/T)}$ , dengan  $a$  dan  $b$  adalah konstanta empiris, dan  $I d\nu$  adalah energi dengan frekuensi dalam rentang  $\nu$  sampai  $\nu + d\nu$  yang dipancarkan per satuan waktu dan per satuan luas permukaan oleh benda hitam, dengan  $d\nu$  sebagai rentang frekuensi infinitesimal. Rumus

Wien cocok dengan baik terhadap data radiasi benda hitam yang tersedia pada tahun 1896, tetapi argumen teoretisnya dianggap belum memuaskan.

Pada tahun 1899-1900, pengukuran radiasi benda hitam diperluas ke frekuensi yang lebih rendah daripada yang sebelumnya diukur, dan data frekuensi rendah menunjukkan penyimpangan penting dari rumus Wien. Penyimpangan ini membuat fisikawan Max Planck pada Oktober 1900 mengusulkan rumus  $I = av^3/[e^{(bv/T)} - 1]$ , yang terbukti sangat sesuai dengan data pada semua frekuensi.

Setelah mengusulkan rumus ini, Planck mencari pembenaran teoretis baginya. Pada Desember 1900, ia menyajikan penurunan teoretis persamaannya kepada German Physical Society. Planck menganggap pemancar dan penyerap radiasi dalam benda hitam sebagai muatan listrik yang berosilasi harmonik (“resonator”) dalam kesetimbangan dengan radiasi elektromagnetik dalam rongga. Ia menganggap bahwa energi total resonator-resonator yang frekuensinya  $\nu$  terdiri atas  $N$  “unsur energi” tak terbagi, masing-masing bermagnitudo  $h\nu$ , dengan  $N$  bilangan bulat dan  $h$ , konstanta Planck, sebagai konstanta baru dalam fisika. Planck mendistribusikan unsur-unsur energi ini di antara resonator. Secara efektif, hal ini membatasi energi tiap resonator menjadi kelipatan bilangan bulat dari  $h\nu$ , walaupun Planck tidak menyatakannya secara eksplisit. Dengan demikian energi tiap resonator terkuantisasi, artinya hanya nilai-nilai diskret tertentu yang diizinkan bagi energi resonator. Teori Planck menunjukkan bahwa  $a = 2\pi h/c^2$  dan  $b = h/k$ , dengan  $k$  adalah konstanta Boltzmann. Dengan mencocokkan kurva benda hitam eksperimen, Planck menemukan  $h = 6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}$ .

Karya Planck biasanya dianggap menandai awal mekanika kuantum. Namun, sejarawan fisika memperdebatkan apakah Planck pada tahun 1900 memandang kuantisasi energi sebagai deskripsi realitas fisik atau sekadar hampiran matematis yang memungkinkannya memperoleh rumus radiasi benda hitam yang benar. Sejarawan fisika Kragh mencatat bahwa “Jika suatu revolusi terjadi dalam fisika pada Desember 1900, tampaknya tidak seorang pun menyadarinya. Planck pun bukan pengecualian, dan pentingnya karya itu sebagian besar merupakan rekonstruksi historis.”

Konsep kuantisasi energi bertentangan langsung dengan semua gagasan fisika sebelumnya. Menurut mekanika Newton, energi suatu benda material dapat berubah secara kontinu. Akan tetapi, hanya dengan hipotesis energi terkuantisasi kurva radiasi benda hitam yang benar dapat diperoleh.

Penerapan kedua kuantisasi energi adalah pada efek fotolistrik. Dalam efek fotolistrik, cahaya yang mengenai logam menyebabkan emisi elektron. Energi gelombang sebanding dengan

intensitasnya dan tidak berkaitan dengan frekuensinya, sehingga gambaran cahaya sebagai gelombang elektromagnetik membuat orang mengharapkan energi kinetik fotoelektron yang dipancarkan meningkat ketika intensitas cahaya meningkat, tetapi tidak berubah ketika frekuensi cahaya berubah. Sebaliknya, pengamatan menunjukkan bahwa energi kinetik elektron yang dipancarkan tidak bergantung pada intensitas cahaya, tetapi meningkat ketika frekuensi cahaya meningkat.

Pada tahun 1905, Einstein menunjukkan bahwa pengamatan ini dapat dijelaskan dengan memandang cahaya tersusun atas entitas seperti partikel, yang disebut foton, dengan setiap foton memiliki energi

$$E_{\text{foton}} = hv \quad (1.3)$$

Ketika elektron dalam logam menyerap foton, sebagian energi foton yang diserap digunakan untuk mengatasi gaya yang menahan elektron dalam logam; sisanya muncul sebagai energi kinetik elektron setelah meninggalkan logam. Kekekalan energi memberikan  $hv = \phi + T$ , dengan  $\phi$  adalah energi minimum yang diperlukan elektron untuk lepas dari logam, yaitu fungsi kerja logam, dan  $T$  adalah energi kinetik maksimum elektron yang dipancarkan. Kenaikan frekuensi cahaya  $\nu$  meningkatkan energi foton dan karena itu meningkatkan energi kinetik elektron yang dipancarkan. Kenaikan intensitas cahaya pada frekuensi tetap meningkatkan laju foton menumbuk logam sehingga meningkatkan laju emisi elektron, tetapi tidak mengubah energi kinetik tiap elektron yang dipancarkan. Menurut Kragh, ada argumen kuat bahwa Einstein-lah yang pertama mengenali esensi teori kuantum.

Efek fotolistrik menunjukkan bahwa cahaya dapat menampilkan perilaku seperti partikel selain perilaku seperti gelombang yang ditunjukkannya dalam eksperimen difraksi.

Pada tahun 1907, Einstein menerapkan kuantisasi energi pada getaran atom-atom dalam unsur padat, dengan menganggap bahwa energi getar tiap atom dalam tiap arah  $x$ ,  $y$ ,  $z$  dibatasi menjadi bilangan bulat dikalikan  $h\nu_{\text{vib}}$ , dengan frekuensi getar  $\nu_{\text{vib}}$  khas bagi unsur tersebut. Dengan menggunakan mekanika statistik, Einstein menurunkan ungkapan untuk kapasitas kalor volume tetap  $C_V$  padatan. Persamaan Einstein cukup sesuai dengan data  $C_V$  terhadap temperatur yang diketahui untuk intan.

Sekarang marilah kita mempertimbangkan struktur materi. Pada akhir abad kesembilan belas, penyelidikan tabung lucutan listrik dan radioaktivitas alam menunjukkan bahwa atom dan molekul tersusun atas partikel-partikel bermuatan. Elektron bermuatan negatif. Proton bermuatan positif sama besar tetapi berlawanan tanda dengan muatan elektron dan massanya

1836 kali massa elektron. Penyusun ketiga atom, neutron, ditemukan pada tahun 1932, tidak bermuatan dan sedikit lebih berat daripada proton.

Mulai tahun 1909, Rutherford, Geiger, dan Marsden berulang kali melewatkan berkas partikel alfa melalui foil logam tipis dan mengamati pembelokan partikel dengan membiarkannya jatuh pada layar fluoresen. Partikel alfa adalah inti helium bermuatan positif yang diperoleh dari peluruhan radioaktif alam. Sebagian besar partikel alfa melewati foil hampir tanpa pembelokan, tetapi secara mengejutkan sebagian kecil mengalami pembelokan besar, bahkan ada yang terpantul balik. Untuk memperoleh pembelokan besar diperlukan pendekatan yang sangat dekat antara muatan-muatan sehingga gaya tolak Coulomb besar. Jika muatan positif tersebar di seluruh atom seperti yang diusulkan J. J. Thomson pada tahun 1904, maka setelah partikel alfa berenergi tinggi menembus atom, gaya tolak akan menurun dan menjadi nol di pusat atom menurut elektrostatika klasik. Karena itu Rutherford menyimpulkan bahwa pembelokan sebesar itu hanya dapat terjadi jika muatan positif terkonsentrasi dalam inti yang sangat kecil dan berat.

Atom mengandung inti yang sangat kecil, berjari-jari  $10^{-13}$  sampai  $10^{-12}$  cm, dan berat, yang terdiri atas neutron dan  $Z$  proton, dengan  $Z$  adalah nomor atom. Di luar inti terdapat  $Z$  elektron. Partikel-partikel bermuatan berinteraksi menurut hukum Coulomb. Nukleon disatukan dalam inti oleh gaya nuklir kuat jarak pendek, yang tidak akan kita bahas. Jari-jari atom sekitar satu angstrom, sebagaimana ditunjukkan misalnya oleh hasil teori kinetik gas. Molekul memiliki lebih dari satu inti.

Sifat kimia atom dan molekul ditentukan oleh struktur elektroniknya, sehingga muncul pertanyaan mengenai hakikat gerak dan energi elektron. Karena inti jauh lebih masif daripada elektron, kita mengharapkan gerak inti kecil dibandingkan dengan gerak elektron.

Pada tahun 1911, Rutherford mengusulkan model atom planeternya, yaitu elektron berevolusi mengelilingi inti pada berbagai orbit, sebagaimana planet mengelilingi matahari. Namun, terdapat kesulitan mendasar pada model ini. Menurut teori elektromagnetik klasik, partikel bermuatan yang dipercepat memancarkan energi dalam bentuk gelombang elektromagnetik, atau cahaya. Elektron yang mengitari inti dengan laju tetap mengalami percepatan karena arah vektor kecepatannya terus berubah. Karena itu elektron dalam model Rutherford seharusnya terus kehilangan energi melalui radiasi dan dengan demikian berpilin menuju inti. Jadi, menurut fisika klasik abad kesembilan belas, atom Rutherford tidak stabil dan akan runtuh.

Jalan keluar yang mungkin dari kesulitan ini diusulkan oleh Niels Bohr pada tahun 1913 ketika ia menerapkan konsep kuantisasi energi pada atom hidrogen. Bohr menganggap energi elektron

dalam atom hidrogen terkuantisasi, dengan elektron dipaksa bergerak hanya pada salah satu dari sejumlah lingkaran yang diizinkan. Ketika elektron melakukan transisi dari satu orbit Bohr ke orbit lain, foton cahaya dengan frekuensi  $\nu$  yang memenuhi

$$E_{\text{atas}} - E_{\text{bawah}} = h\nu \quad (1.4)$$

diserap atau dipancarkan, dengan  $E_{\text{atas}}$  dan  $E_{\text{bawah}}$  adalah energi keadaan atas dan bawah, sesuai kekekalan energi. Dengan asumsi bahwa elektron yang melakukan transisi dari keadaan bebas atau terionisasi ke salah satu orbit terikat memancarkan foton yang frekuensinya merupakan kelipatan bulat dari setengah frekuensi revolusi klasik elektron dalam orbit terikat, Bohr menggunakan mekanika klasik untuk menurunkan rumus tingkat energi atom hidrogen. Dengan menggunakan (1.4), ia memperoleh kesesuaian dengan spektrum hidrogen yang diamati. Namun, upaya menyesuaikan spektrum helium dengan teori Bohr gagal. Selain itu, teori tersebut tidak dapat menjelaskan ikatan kimia dalam molekul.

Kegagalan model Bohr muncul dari penggunaan mekanika klasik untuk menggambarkan gerak elektronik dalam atom. Bukti spektrum atom, yang menunjukkan frekuensi diskret, mengindikasikan bahwa hanya energi gerak tertentu yang diizinkan; energi elektronik terkuantisasi. Namun mekanika klasik mengizinkan rentang energi kontinu. Kuantisasi memang terjadi dalam gerak gelombang, misalnya frekuensi dasar dan nada atas pada dawai biola. Karena itu Louis de Broglie pada tahun 1923 mengusulkan bahwa gerak elektron mungkin memiliki aspek gelombang; bahwa elektron bermassa  $m$  dan berkecepatan  $v$  memiliki panjang gelombang

$$\lambda = h/(mv) = h/p \quad (1.5)$$

yang terkait dengannya, dengan  $p$  adalah momentum linear. De Broglie sampai pada persamaan (1.5) dengan bernalar melalui analogi dengan foton. Energi foton dapat dinyatakan, menurut teori relativitas khusus Einstein, sebagai  $E = pc$ , dengan  $c$  adalah laju cahaya dan  $p$  adalah momentum foton. Dengan menggunakan  $E_{\text{foton}} = h\nu$ , kita memperoleh  $pc = h\nu = hc/\lambda$  dan  $\lambda = h/p$  untuk foton yang bergerak dengan laju  $c$ . Persamaan (1.5) adalah persamaan yang bersesuaian untuk elektron.

Pada tahun 1927, Davisson dan Germer secara eksperimen mengonfirmasi hipotesis de Broglie dengan memantulkan elektron dari logam dan mengamati efek difraksi. Pada tahun 1932, Stern mengamati efek yang sama dengan atom helium dan molekul hidrogen, sehingga memverifikasi bahwa efek gelombang tidak khas pada elektron, melainkan berasal dari hukum gerak umum bagi partikel mikroskopik. Difraksi dan interferensi telah diamati pada molekul sebesar  $C_{48}H_{26}F_{24}N_8O_8$  yang melewati kisi difraksi. Sebuah film mengenai pembentukan

pola interferensi yang melibatkan molekul  $C_{32}H_{18}N_8$  dapat dilihat pada alamat yang dicantumkan dalam naskah sumber.

Dengan demikian elektron dalam beberapa hal berperilaku seperti partikel dan dalam hal lain seperti gelombang. Kita berhadapan dengan “dualitas gelombang-partikel” materi dan cahaya yang tampaknya kontradiktif. Bagaimana elektron dapat menjadi partikel yang merupakan entitas terlokalisasi dan sekaligus gelombang yang tidak terlokalisasi? Jawabannya adalah elektron bukan gelombang maupun partikel, melainkan sesuatu yang lain. Deskripsi bergambar yang akurat tentang perilaku elektron mustahil dibuat dengan menggunakan konsep gelombang atau partikel fisika klasik. Konsep-konsep fisika klasik dikembangkan dari pengalaman dunia makroskopik dan tidak menggambarkan dunia mikroskopik dengan tepat. Evolusi telah membentuk otak manusia agar mampu memahami dan menangani fenomena makroskopik secara efektif. Sistem saraf manusia tidak dikembangkan untuk menangani fenomena pada tingkat atom dan molekul, sehingga tidak mengejutkan bila kita tidak dapat memahami fenomena semacam itu sepenuhnya.

Walaupun foton dan elektron sama-sama menunjukkan dualitas yang tampak, keduanya bukan entitas yang sama. Foton merambat dengan laju  $c$  dalam vakum dan memiliki massa diam nol; elektron selalu memiliki  $v < c$  dan massa diam tidak nol. Foton harus selalu diperlakukan secara relativistik, tetapi elektron yang lajunya jauh lebih kecil daripada  $c$  dapat diperlakukan secara nonrelativistik.

### 1.3 Prinsip Ketidakpastian

Marilah kita mempertimbangkan pengaruh dualitas gelombang-partikel terhadap usaha mengukur secara serentak koordinat  $x$  dan komponen  $x$  dari momentum linear suatu partikel mikroskopik. Kita mulai dengan berkas partikel bermomentum  $p$  yang bergerak dalam arah  $y$ , lalu membiarkan berkas tersebut jatuh pada celah sempit. Di belakang celah ini terdapat pelat fotografi. Lihat Gambar 1.1.

Partikel yang melewati celah dengan lebar  $w$  memiliki ketidakpastian  $w$  dalam koordinat  $x$  pada saat melewati celah. Jika sebaran nilai  $x$  ini disebut  $\Delta x$ , maka  $\Delta x = w$ .

Karena partikel mikroskopik memiliki sifat gelombang, partikel-partikel itu terdifraksi oleh celah dan menghasilkan pola difraksi pada pelat, sebagaimana berkas cahaya. Tinggi grafik pada Gambar 1.1 adalah ukuran jumlah partikel yang mencapai suatu titik tertentu. Pola difraksi menunjukkan bahwa ketika partikel terdifraksi oleh celah, arah gerakannya berubah sehingga sebagian momentumnya ditransfer ke arah  $x$ . Komponen momentum  $x$ ,  $p_x$ , sama dengan

proyeksi vektor momentum  $p$  pada arah  $x$ . Partikel yang dibelokkan ke atas dengan sudut  $\alpha$  memiliki  $p_x = p \sin \alpha$ . Partikel yang dibelokkan ke bawah dengan  $\alpha$  memiliki  $p_x = -p \sin \alpha$ . Karena sebagian besar partikel mengalami pembelokan dalam rentang  $-\alpha$  sampai  $\alpha$ , dengan  $\alpha$  adalah sudut menuju minimum pertama dalam pola difraksi, kita ambil setengah sebaran nilai momentum dalam puncak difraksi pusat sebagai ukuran ketidakpastian  $\Delta p_x$  dalam komponen  $x$  momentum:  $\Delta p_x = p \sin \alpha$ .

Jadi pada celah, tempat pengukuran dilakukan,

$$\Delta x \Delta p_x = p w \sin \alpha \quad (1.6)$$

range  $-\alpha$  to  $\alpha$ , where  $\alpha$  is the angle to the first min shall take one-half the spread of momentum values measure of the uncertainty  $\Delta p_x$  in the  $x$  component of Hence at the slit, where the measurement is made

$$\Delta x \Delta p_x = p w \sin \alpha$$

**IRE 1.1** Diffraction of electrons by a slit.

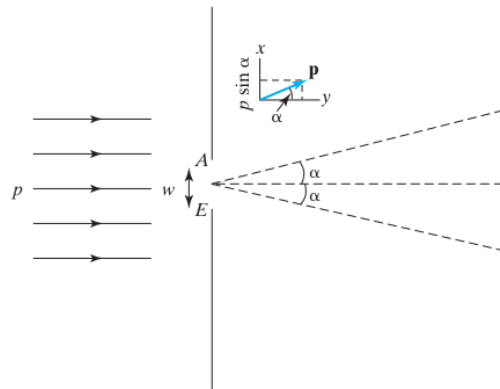


Photo.

*Gambar 1.1 Difraksi elektron oleh sebuah celah.*

Sudut  $\alpha$  ketika minimum difraksi pertama terjadi mudah dihitung. Syarat untuk minimum pertama adalah bahwa perbedaan jarak yang ditempuh partikel yang melewati celah pada tepi atasnya dan partikel yang melewati pusat celah harus sama dengan  $1/2 \lambda$ , dengan  $\lambda$  adalah panjang gelombang gelombang terkait. Gelombang yang berasal dari puncak celah kemudian tepat berbeda fase dengan gelombang yang berasal dari pusat celah, dan keduanya saling meniadakan. Gelombang dari titik di celah yang berjarak  $d$  di bawah titik tengah celah meniadakan gelombang yang berasal dari titik berjarak  $d$  di bawah puncak celah. Dengan menggambar AC pada Gambar 1.2 sehingga  $AD = CD$ , perbedaan lintasan adalah  $BC$ . Jarak dari celah ke layar besar dibandingkan dengan lebar celah. Karena itu  $AD$  dan  $BD$  hampir

sejajar. Hal ini membuat sudut ACB hampir siku-siku, sehingga sudut  $BAC = \alpha$ . Perbedaan lintasan BC kemudian  $1/2 w \sin \alpha$ . Dengan menyamakan BC dengan  $1/2 \lambda$ , kita memperoleh  $w \sin \alpha = \lambda$ , dan persamaan (1.6) menjadi  $\Delta x \Delta p_x = p\lambda$ . Panjang gelombang  $\lambda$  diberikan oleh relasi de Broglie  $\lambda = h/p$ , sehingga  $\Delta x \Delta p_x = h$ . Karena ketidakpastian belum didefinisikan secara presisi, tanda sama dengan sebenarnya tidak sepenuhnya dibenarkan. Maka kita menuliskan

$$\Delta x \Delta p_x \approx h \quad (1.7)$$

yang menunjukkan bahwa hasil kali ketidakpastian dalam  $x$  dan  $p_x$  memiliki orde magnitudo konstanta Planck.

Meskipun kita hanya menunjukkan (1.7) untuk satu susunan eksperimen, keberlakuannya umum. Apa pun upaya yang dilakukan, dualitas gelombang-partikel dari “partikel” mikroskopik memberlakukan batas pada kemampuan kita mengukur posisi dan momentum partikel tersebut secara serentak. Semakin tepat kita menentukan posisi, semakin kurang akurat penentuan momentum. Dalam Gambar 1.1,  $\sin \alpha = \lambda/w$ , sehingga penyempitan celah memperlebar pola difraksi. Pembatasan ini adalah prinsip ketidakpastian, yang ditemukan oleh Werner Heisenberg pada tahun 1927.

Karena dualitas gelombang-partikel, tindakan pengukuran memperkenalkan gangguan yang tidak dapat dikendalikan pada sistem yang diukur. Kita mulai dengan partikel yang memiliki nilai  $p_x$  tepat, yaitu nol. Dengan memberikan celah, kita mengukur koordinat  $x$  partikel sampai ketelitian  $w$ , tetapi pengukuran ini memperkenalkan ketidakpastian ke dalam nilai  $p_x$  partikel. Pengukuran mengubah keadaan sistem.

tum of such particles. The more precisely we determine the position, the more uncertain is our determination of momentum. (In Fig. 1.1,  $\sin \alpha = \lambda/w$ , so narrowing the slit increases the spread of the diffraction pattern.) This limitation is the **uncertainty principle**, discovered in 1927 by Werner Heisenberg.

Because of the wave–particle duality, the act of measurement introduces an unavoidable disturbance in the system being measured. We started with particles having a precise value of  $p_x$  (zero). By imposing the slit, we measured the  $x$  coordinate to an accuracy  $w$ , but this measurement introduced an uncertainty in the momentum of the particles. The measurement changed the state of the system.

## The Time-Dependent Schrödinger Equation

Classical mechanics applies only to macroscopic particles. For microscopic particles, we require a new form of mechanics, called **quantum mechanics**. We now explore the contrast between classical and quantum mechanics. For simplicity, a one-dimensional system will be discussed.

*Gambar 1.2 Perhitungan minimum difraksi pertama.*

## 1.4 Persamaan Schrödinger Bergantung Waktu

Mekanika klasik hanya berlaku untuk partikel makroskopik. Untuk “partikel” mikroskopik kita memerlukan bentuk mekanika baru, yang disebut mekanika kuantum. Sekarang kita mempertimbangkan beberapa perbedaan antara mekanika klasik dan mekanika kuantum. Untuk kesederhanaan dibahas sistem satu partikel satu dimensi.

Dalam mekanika klasik, gerak suatu partikel diatur oleh hukum kedua Newton:

$$F = ma = m \, d^2x/dt^2 \quad (1.8)$$

dengan  $F$  adalah gaya yang bekerja pada partikel,  $m$  massanya, dan  $t$  waktu;  $a$  adalah percepatan, diberikan oleh  $a = dv/dt = (d/dt)(dx/dt) = d^2x/dt^2$ , dengan  $v$  adalah kecepatan. Persamaan (1.8) memuat turunan kedua koordinat  $x$  terhadap waktu. Untuk menyelesaikannya, kita harus melakukan dua integrasi. Hal ini memperkenalkan dua konstanta sebarang  $c_1$  dan  $c_2$  ke dalam solusi, dan

$$x = g(t, c_1, c_2) \quad (1.9)$$

dengan  $g$  adalah fungsi waktu tertentu. Sekarang kita bertanya: informasi apa yang harus dimiliki pada suatu waktu  $t_0$  agar dapat memprediksi gerak masa depan partikel? Jika kita mengetahui bahwa pada  $t_0$  partikel berada di titik  $x_0$ , maka

$$x_0 = g(t_0, c_1, c_2) \quad (1.10)$$

Karena ada dua konstanta yang harus ditentukan, diperlukan informasi tambahan. Dengan mendiferensiasikan (1.9), diperoleh

$$dx/dt = v = (d/dt) g(t, c_1, c_2)$$

Jika kita juga mengetahui bahwa pada waktu  $t_0$  partikel memiliki kecepatan  $v_0$ , maka kita memiliki hubungan tambahan

$$v_0 = [(d/dt) g(t, c_1, c_2)] \text{ pada } t = t_0 \quad (1.11)$$

Kita kemudian dapat menggunakan (1.10) dan (1.11) untuk menyelesaikan  $c_1$  dan  $c_2$  dalam bentuk  $x_0$  dan  $v_0$ . Dengan mengetahui  $c_1$  dan  $c_2$ , kita dapat menggunakan persamaan (1.9) untuk memprediksi gerak masa depan partikel secara tepat.

Sebagai contoh persamaan (1.8) sampai (1.11), pertimbangkan gerak vertikal partikel dalam medan gravitasi bumi. Biarkan sumbu  $x$  menunjuk ke atas. Gaya pada partikel mengarah ke bawah dan  $F = -mg$ , dengan  $g$  konstanta percepatan gravitasi. Hukum kedua Newton (1.8) adalah  $-mg = m d^2x/dt^2$ , sehingga  $d^2x/dt^2 = -g$ . Satu integrasi memberi  $dx/dt = -gt + c_1$ . Konstanta sebarang  $c_1$  dapat ditemukan jika kita mengetahui bahwa pada waktu  $t_0$  partikel memiliki kecepatan  $v_0$ . Karena  $v = dx/dt$ , kita punya  $v_0 = -g t_0 + c_1$  dan  $c_1 = v_0 + g t_0$ . Karena itu  $dx/dt = -gt + g t_0 + v_0$ . Dengan mengintegrasikan kedua kali, diperkenalkan konstanta sebarang lain  $c_2$ , yang dapat dievaluasi jika kita mengetahui bahwa pada waktu  $t_0$  partikel memiliki posisi  $x_0$ . Diperoleh  $x = x_0 - 1/2 g(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0)$ . Dengan mengetahui  $x_0$  dan  $v_0$  pada waktu  $t_0$ , kita dapat memprediksi posisi masa depan partikel.

Energi potensial mekanika klasik  $V$  dari partikel yang bergerak satu dimensi didefinisikan agar memenuhi

$$\partial V(x,t)/\partial x = -F(x,t) \quad (1.12)$$

Misalnya, untuk partikel yang bergerak dalam medan gravitasi bumi,  $\partial V/\partial x = -F = mg$  dan integrasi memberi  $V = mgx + c$ , dengan  $c$  konstanta sebarang. Kita bebas menetapkan tingkat nol energi potensial di mana pun. Dengan memilih  $c = 0$ , diperoleh  $V = mgx$  sebagai fungsi energi potensial.

Kata keadaan dalam mekanika klasik berarti spesifikasi posisi dan kecepatan tiap partikel sistem pada suatu saat, ditambah spesifikasi gaya yang bekerja pada partikel. Menurut hukum kedua Newton, jika keadaan sistem pada suatu waktu diberikan, keadaan dan gerak masa depannya ditentukan secara tepat, sebagaimana ditunjukkan oleh persamaan (1.9)-(1.11). Keberhasilan mengesankan hukum Newton dalam menjelaskan gerak planet membuat banyak filsuf menggunakan hukum Newton sebagai argumen bagi determinisme filosofis. Matematikawan dan astronom Laplace (1749-1827) menganggap bahwa alam semesta hanya tersusun atas partikel-partikel yang mematuhi hukum Newton. Karena itu, jika keadaan alam semesta pada suatu saat diketahui, gerak masa depan segala sesuatu di alam semesta sepenuhnya ditentukan. Makhluksuper yang mampu mengetahui keadaan alam semesta pada suatu saat, pada prinsipnya, dapat menghitung semua gerak masa depan.

Walaupun mekanika klasik bersifat deterministik, banyak sistem mekanika klasik, misalnya bandul yang berosilasi di bawah pengaruh gravitasi, gesekan, dan gaya penggerak periodik, menunjukkan perilaku kacau untuk rentang parameter tertentu. Dalam sistem kacau, gerak sangat peka terhadap nilai awal posisi dan kecepatan partikel serta gaya yang bekerja, dan dua keadaan awal yang berbeda dalam jumlah yang tak terdeteksi secara eksperimen akhirnya dapat menghasilkan perilaku masa depan sistem yang sangat berbeda. Karena itu, karena ketelitian pengukuran keadaan awal terbatas, prediksi perilaku jangka panjang sistem mekanika klasik yang kacau dalam praktik mustahil, meskipun sistem mematuhi persamaan deterministik. Perhitungan komputer orbit planet tata surya selama puluhan juta tahun menunjukkan bahwa gerak planet bersifat kacau.

Dengan pengetahuan tepat mengenai keadaan sekarang sistem mekanika klasik, kita dapat memprediksi keadaan masa depannya. Namun prinsip ketidakpastian Heisenberg menunjukkan bahwa kita tidak dapat menentukan secara serentak posisi dan kecepatan tepat suatu partikel mikroskopik. Jadi pengetahuan yang dibutuhkan mekanika klasik untuk memprediksi gerak masa depan suatu sistem tidak dapat diperoleh. Dalam mekanika kuantum kita harus puas dengan sesuatu yang kurang dari prediksi lengkap mengenai gerak masa depan yang tepat.

Pendekatan kita terhadap mekanika kuantum adalah mempostulatkan prinsip-prinsip dasar lalu menggunakan postulat tersebut untuk menurunkan konsekuensi yang dapat diuji secara eksperimen, seperti tingkat energi atom. Untuk menggambarkan keadaan sistem dalam mekanika kuantum, kita mempostulatkan adanya fungsi  $\Psi$  dari koordinat partikel yang disebut fungsi keadaan atau fungsi gelombang. Karena keadaan pada umumnya berubah terhadap waktu,  $\Psi$  juga merupakan fungsi waktu. Untuk sistem satu partikel satu dimensi,  $\Psi = \Psi(x,t)$ . Fungsi gelombang mengandung semua informasi yang mungkin tentang sistem, sehingga alih-alih mengatakan “keadaan yang dideskripsikan oleh fungsi gelombang  $\Psi$ ”, kita cukup

mengatakan “keadaan  $\Psi$ ”. Hukum kedua Newton memberi tahu kita cara menemukan keadaan masa depan sistem mekanika klasik dari pengetahuan mengenai keadaan sekarangnya. Untuk menemukan keadaan masa depan sistem mekanika kuantum dari pengetahuan keadaan sekarangnya, kita menginginkan persamaan yang memberi tahu bagaimana fungsi gelombang berubah terhadap waktu. Untuk sistem satu partikel satu dimensi, persamaan ini dipostulatkan sebagai

$$-(\hbar/i) \partial\Psi(x,t)/\partial t = -(\hbar^2/2m) \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 + V(x,t)\Psi(x,t) \quad (1.13)$$

dengan konstanta  $\hbar$  (h-bar) didefinisikan sebagai

$$\hbar \equiv h/(2\pi) \quad (1.14)$$

Konsep fungsi gelombang dan persamaan yang mengatur perubahannya terhadap waktu ditemukan pada tahun 1926 oleh fisikawan Austria Erwin Schrödinger (1887-1961). Dalam persamaan ini, yang dikenal sebagai persamaan Schrödinger bergantung waktu atau persamaan gelombang Schrödinger,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $m$  adalah massa partikel, dan  $V(x,t)$  adalah fungsi energi potensial sistem.

Persamaan Schrödinger bergantung waktu memuat turunan pertama fungsi gelombang terhadap waktu dan memungkinkan kita menghitung fungsi gelombang atau keadaan masa depan pada waktu mana pun jika kita mengetahui fungsi gelombang pada waktu  $t_0$ .

Fungsi gelombang memuat semua informasi yang mungkin kita ketahui tentang sistem yang dideskripsikannya. Informasi apa yang diberikan  $\Psi$  mengenai hasil pengukuran koordinat  $x$  partikel? Kita tidak dapat mengharapkan  $\Psi$  melibatkan spesifikasi posisi pasti seperti keadaan sistem mekanika klasik. Jawaban yang benar diberikan oleh Max Born tidak lama setelah Schrödinger menemukan persamaan Schrödinger. Born mempostulatkan bahwa untuk sistem satu partikel satu dimensi,

$$|\Psi(x,t)|^2 dx \quad (1.15)$$

memberikan probabilitas pada waktu  $t$  untuk menemukan partikel dalam daerah sumbu  $x$  yang terletak antara  $x$  dan  $x + dx$ . Dalam (1.15) tanda batang menyatakan nilai mutlak dan  $dx$  adalah panjang infinitesimal pada sumbu  $x$ . Fungsi  $|\Psi(x,t)|^2$  adalah kerapatan probabilitas untuk menemukan partikel di berbagai tempat pada sumbu  $x$ . Misalnya, andaikan pada waktu tertentu  $t_0$  partikel berada dalam keadaan yang dicirikan oleh fungsi gelombang  $a e^{-b x^2}$ , dengan  $a$  dan  $b$  konstanta real. Jika kita mengukur posisi partikel pada waktu  $t_0$ , kita dapat memperoleh nilai  $x$  apa pun karena kerapatan probabilitas  $a^2 e^{-2b x^2}$  tidak nol di mana pun. Nilai  $x$  di

daerah sekitar  $x = 0$  lebih mungkin ditemukan daripada nilai lain karena  $|\Psi|^2$  maksimum di titik asal dalam kasus ini.

Untuk mengaitkan  $|\Psi|^2$  dengan pengukuran eksperimental, kita mengambil banyak sistem identik yang tidak berinteraksi, masing-masing berada pada keadaan  $\Psi$  yang sama. Kemudian posisi partikel dalam tiap sistem diukur. Jika kita memiliki  $n$  sistem dan melakukan  $n$  pengukuran, dan jika  $dn_x$  menyatakan jumlah pengukuran yang menghasilkan partikel antara  $x$  dan  $x + dx$ , maka  $dn_x/n$  adalah probabilitas menemukan partikel antara  $x$  dan  $x + dx$ . Jadi

$$dn_x/n = |\Psi|^2 dx$$

dan grafik  $(1/n) dn_x/dx$  terhadap  $x$  memberikan kerapatan probabilitas  $|\Psi|^2$  sebagai fungsi  $x$ . Mungkin terpikir bahwa kita dapat menemukan fungsi kerapatan probabilitas dengan mengambil satu sistem yang berada dalam keadaan  $\Psi$  dan berulang kali mengukur posisi partikel. Prosedur ini salah karena proses pengukuran umumnya mengubah keadaan sistem. Kita telah melihat contohnya dalam pembahasan prinsip ketidakpastian.

Mekanika kuantum bersifat statistik. Dengan mengetahui keadaan, kita tidak dapat memprediksi hasil pengukuran posisi dengan kepastian; kita hanya dapat memprediksi probabilitas berbagai hasil yang mungkin. Teori Bohr tentang atom hidrogen menentukan lintasan elektron secara presisi dan karena itu bukan gambaran mekanika kuantum yang benar.

Mekanika kuantum tidak mengatakan bahwa elektron tersebar dalam daerah ruang yang luas sebagaimana gelombang tersebar. Sebaliknya, pola probabilitas, yaitu fungsi gelombang yang digunakan untuk mendeskripsikan gerak elektron, berperilaku seperti gelombang dan memenuhi persamaan gelombang.

Bagaimana fungsi gelombang memberikan informasi mengenai sifat lain selain posisi dibahas dalam bab-bab berikutnya.

Postulat termodinamika, yakni hukum pertama, kedua, dan ketiga termodinamika, dinyatakan dalam pengalaman makroskopik sehingga cukup mudah dipahami. Postulat mekanika kuantum dinyatakan dalam istilah dunia mikroskopik dan tampak sangat abstrak. Pembaca tidak perlu berharap memahami postulat mekanika kuantum sepenuhnya pada pembacaan pertama. Ketika berbagai contoh dibahas, pemahaman mengenai postulat akan meningkat.

Mungkin mengganggu pembaca bahwa kita menuliskan persamaan Schrödinger tanpa usaha membuktikan kelayakannya. Dengan menggunakan analogi antara optika geometrik dan mekanika klasik pada satu sisi, serta optika gelombang dan mekanika kuantum pada sisi lain,

kelayakan persamaan Schrödinger dapat ditunjukkan. Optika geometrik adalah hampiran optika gelombang yang berlaku ketika panjang gelombang cahaya jauh lebih kecil daripada ukuran alat. Demikian pula, mekanika klasik adalah hampiran mekanika gelombang yang berlaku ketika panjang gelombang partikel jauh lebih kecil daripada ukuran alat. Berdasarkan hubungan yang diketahui antara persamaan optika geometrik dan optika gelombang, orang dapat menebak secara masuk akal cara memperoleh persamaan yang tepat bagi mekanika kuantum dari mekanika klasik. Karena banyak kimiawan tidak begitu akrab dengan optika, argumen ini dihilangkan. Bagaimanapun, analogi semacam itu hanya dapat membuat persamaan Schrödinger tampak masuk akal. Analogi itu tidak dapat digunakan untuk menurunkan atau membuktikan persamaan ini. Persamaan Schrödinger adalah postulat teori, yang diuji melalui kesesuaian prediksinya dengan eksperimen.

Mekanika kuantum menyediakan hukum gerak bagi partikel mikroskopik. Secara eksperimen, objek makroskopik mematuhi mekanika klasik. Karena itu agar mekanika kuantum menjadi teori yang sah, ia harus mereduksi menjadi mekanika klasik ketika kita beralih dari partikel mikroskopik ke makroskopik. Efek kuantum berkaitan dengan panjang gelombang de Broglie  $\lambda = h/mv$ . Karena  $h$  sangat kecil, panjang gelombang de Broglie objek makroskopik pada dasarnya nol. Jadi dalam limit  $\lambda \rightarrow 0$ , kita mengharapkan persamaan Schrödinger bergantung waktu mereduksi menjadi hukum kedua Newton, dan hal itu dapat dibuktikan.

Situasi serupa berlaku dalam hubungan antara relativitas khusus dan mekanika klasik. Dalam limit  $v/c \rightarrow 0$ , dengan  $c$  laju cahaya, relativitas khusus mereduksi menjadi mekanika klasik. Bentuk mekanika kuantum yang akan kita kembangkan adalah nonrelativistik. Integrasi lengkap relativitas dengan mekanika kuantum belum tercapai.

Secara historis, mekanika kuantum pertama kali dirumuskan pada tahun 1925 oleh Heisenberg, Born, dan Jordan dengan menggunakan matriks, beberapa bulan sebelum rumusan Schrödinger tahun 1926 yang menggunakan persamaan diferensial. Schrödinger membuktikan bahwa rumusan Heisenberg, yang disebut mekanika matriks, ekuivalen dengan rumusan Schrödinger, yang disebut mekanika gelombang. Pada tahun 1926, Dirac dan Jordan secara independen merumuskan mekanika kuantum dalam versi abstrak yang disebut teori transformasi, yaitu generalisasi mekanika matriks dan mekanika gelombang. Pada tahun 1948, Feynman mengembangkan rumusan integral lintasan mekanika kuantum.

## 1.5 Persamaan Schrödinger Tak Bergantung Waktu

Persamaan Schrödinger bergantung waktu (1.13) tampak menakutkan. Untungnya, banyak penerapan mekanika kuantum pada kimia tidak menggunakan persamaan ini. Sebaliknya

digunakan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu yang lebih sederhana. Sekarang kita menurunkan persamaan tak bergantung waktu dari persamaan Schrödinger bergantung waktu untuk kasus satu partikel satu dimensi.

Kita mulai dengan membatasi diri pada kasus khusus ketika energi potensial  $V$  bukan fungsi waktu, melainkan hanya bergantung pada  $x$ . Hal ini benar jika sistem tidak mengalami gaya luar yang bergantung waktu. Persamaan Schrödinger bergantung waktu menjadi

$$-(\hbar/i) \partial\Psi(x,t)/\partial t = -(\hbar^2/2m) \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 + V(x)\Psi(x,t) \quad (1.16)$$

Sekarang kita membatasi diri untuk mencari solusi (1.16) yang dapat ditulis sebagai hasil kali fungsi waktu dan fungsi  $x$ :

$$\Psi(x,t) = f(t) \psi(x) \quad (1.17)$$

Huruf psi kapital digunakan untuk fungsi gelombang bergantung waktu dan psi kecil untuk faktor yang hanya bergantung pada koordinat  $x$ . Keadaan yang bersesuaian dengan fungsi gelombang bentuk (1.17) memiliki sifat-sifat tertentu yang membuatnya sangat penting. Tidak semua solusi (1.16) berbentuk (1.17). Dengan mengambil turunan parsial (1.17), diperoleh

$$\partial\Psi(x,t)/\partial t = [df(t)/dt] \psi(x), \quad \partial^2\Psi(x,t)/\partial x^2 = f(t) d^2\psi(x)/dx^2$$

Substitusi ke dalam (1.16) memberi

$$-(\hbar/i)[df(t)/dt] \psi(x) = -(\hbar^2/2m) f(t) d^2\psi(x)/dx^2 + V(x) f(t)\psi(x)$$

$$-(\hbar/i)[1/f(t)] df(t)/dt = -(\hbar^2/2m)[1/\psi(x)] d^2\psi(x)/dx^2 + V(x) \quad (1.18)$$

dengan pembagian oleh  $f\psi$ . Secara umum, kita mengharapkan besaran yang sama dengan masing-masing sisi (1.18) merupakan fungsi tertentu dari  $x$  dan  $t$ . Namun sisi kanan (1.18) tidak bergantung pada  $t$ , sehingga fungsi tersebut harus bebas dari  $t$ . Sisi kiri (1.18) bebas dari  $x$ , sehingga fungsi tersebut juga bebas dari  $x$ . Karena fungsi tersebut bebas dari kedua variabel  $x$  dan  $t$ , ia harus berupa konstanta. Konstanta ini kita sebut  $E$ .

Dengan menyamakan sisi kiri (1.18) dengan  $E$ , diperoleh

$$df(t)/f(t) = -iE/\hbar dt$$

Integrasi kedua sisi persamaan ini terhadap  $t$  menghasilkan

$$\ln f(t) = -iEt/\hbar + C$$

dengan C konstanta integrasi sebarang. Maka

$$f(t) = e^C e^{(-iEt/\hbar)} = A e^{(-iEt/\hbar)}$$

dengan konstanta sebarang A menggantikan  $e^C$ . Karena A dapat dimasukkan sebagai faktor dalam fungsi  $\psi(x)$  yang mengalikan  $f(t)$  dalam (1.17), A dapat dihilangkan dari  $f(t)$ . Jadi

$$f(t) = e^{(-iEt/\hbar)}$$

Dengan menyamakan sisi kanan (1.18) dengan E, kita memperoleh

$$-(\hbar^2/2m) d^2\psi(x)/dx^2 + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (1.19)$$

Persamaan (1.19) adalah persamaan Schrödinger tak bergantung waktu untuk satu partikel bermassa m yang bergerak satu dimensi.

Apa arti konstanta E? Karena E muncul sebagai  $[E - V(x)]$  dalam (1.19), E memiliki dimensi yang sama dengan V, sehingga E berdimensi energi. Sesungguhnya kita mempostulatkan bahwa E adalah energi sistem. Ini merupakan kasus khusus dari postulat yang lebih umum yang dibahas pada bab berikut. Jadi, untuk kasus ketika energi potensial hanya merupakan fungsi x, terdapat fungsi gelombang berbentuk

$$\Psi(x,t) = e^{(-iEt/\hbar)} \psi(x) \quad (1.20)$$

dan fungsi-fungsi gelombang ini bersesuaian dengan keadaan berenergi tetap E. Sebagian besar perhatian kita pada beberapa bab berikutnya akan dicurahkan untuk menemukan solusi (1.19) bagi berbagai sistem.

Fungsi gelombang pada (1.20) bersifat kompleks, tetapi besaran yang dapat diamati secara eksperimen adalah kerapatan probabilitas  $|\Psi(x,t)|^2$ . Kuadrat nilai mutlak besaran kompleks diberikan oleh hasil kali besaran tersebut dengan konjugat kompleksnya; konjugat kompleks dibentuk dengan mengganti i dengan -i di mana pun ia muncul. Jadi

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi \quad (1.21)$$

dengan tanda bintang menyatakan konjugat kompleks. Untuk fungsi gelombang (1.20),

$$|\Psi(x,t)|^2 = [e^{(-iEt/\hbar)}\psi(x)]^* e^{(-iEt/\hbar)}\psi(x) = e^{(iEt/\hbar)}\psi^*(x)e^{(-iEt/\hbar)}\psi(x) = \psi^*(x)\psi(x)$$

$$|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad (1.22)$$

Dalam menurunkan (1.22), kita menganggap bahwa  $E$  adalah bilangan real, sehingga  $E = E^*$ . Fakta ini dibuktikan dalam bagian lain buku.

Dengan demikian untuk keadaan berbentuk (1.20), kerapatan probabilitas diberikan oleh  $|\psi(x)|^2$  dan tidak berubah terhadap waktu. Keadaan semacam itu disebut keadaan stasioner. Karena besaran yang bermakna fisik adalah  $|\Psi(x,t)|^2$ , dan karena untuk keadaan stasioner  $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ , fungsi  $\psi(x)$  sering disebut fungsi gelombang, meskipun fungsi gelombang lengkap suatu keadaan stasioner diperoleh dengan mengalikan  $\psi(x)$  dengan  $e^{-(iEt/\hbar)}$ . Istilah keadaan stasioner tidak boleh membuat pembaca mengira bahwa partikel dalam keadaan stasioner berada diam. Yang stasioner adalah kerapatan probabilitas  $|\Psi|^2$ , bukan partikelnya sendiri.

Kita akan terutama berurusan dengan keadaan berenergi tetap atau keadaan stasioner, sehingga biasanya akan menggunakan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu (1.19). Untuk kesederhanaan, persamaan ini akan kita sebut “persamaan Schrödinger”. Perhatikan bahwa persamaan Schrödinger memuat dua hal yang tidak diketahui: energi yang diizinkan  $E$  dan fungsi gelombang yang diizinkan  $\psi$ . Untuk menyelesaikan dua yang tidak diketahui, kita perlu menetapkan syarat tambahan yang disebut syarat batas pada  $\psi$  selain menuntut agar ia memenuhi (1.19). Syarat batas menentukan energi yang diizinkan, karena ternyata hanya nilai  $E$  tertentu yang membuat  $\psi$  dapat memenuhi syarat batas. Hal ini akan menjadi lebih jelas ketika contoh-contoh spesifik dibahas pada bab-bab berikut.

## 1.6 Probabilitas

Probabilitas memainkan peran mendasar dalam mekanika kuantum. Bagian ini meninjau matematika probabilitas.

Terdapat banyak kontroversi mengenai definisi probabilitas yang tepat. Salah satu definisi adalah sebagai berikut: Jika suatu eksperimen memiliki  $n$  hasil yang sama mungkin,  $m$  di antaranya menguntungkan bagi terjadinya peristiwa tertentu  $A$ , maka probabilitas  $A$  terjadi adalah  $m/n$ .

Perhatikan bahwa definisi ini melingkar, karena ia menyebut hasil yang sama mungkin ketika probabilitas adalah hal yang sedang kita definisikan. Hanya diasumsikan bahwa kita dapat mengenali hasil yang sama mungkin. Definisi alternatif didasarkan pada pelaksanaan eksperimen berkali-kali. Misalkan kita melakukan eksperimen  $N$  kali dan dalam  $M$  percobaan peristiwa  $A$  terjadi. Probabilitas terjadinya  $A$  kemudian didefinisikan sebagai

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \{M/N\}$$

Jadi, jika kita melempar koin berulang kali, fraksi sisi kepala akan mendekati  $1/2$  ketika jumlah lemparan diperbesar.

Sebagai contoh, andaikan kita menanyakan probabilitas menarik kartu hati ketika sebuah kartu dipilih secara acak dari dek standar 52 kartu yang memuat 13 hati. Ada 52 kartu dan dengan demikian 52 hasil yang sama mungkin. Ada 13 hati dan dengan demikian 13 hasil yang menguntungkan. Karena itu  $m/n = 13/52 = 1/4$ . Probabilitas menarik hati adalah  $1/4$ .

Kadang kita menanyakan probabilitas dua peristiwa terkait terjadi bersama. Misalnya, kita dapat menanyakan probabilitas menarik dua kartu hati dari dek 52 kartu dengan asumsi kartu pertama tidak dikembalikan setelah ditarik. Ada 52 kemungkinan hasil tarikan pertama, dan untuk tiap kemungkinan tersebut ada 51 kemungkinan tarikan kedua. Kita memiliki  $52 \times 51$  kemungkinan hasil. Karena ada 13 hati, terdapat  $13 \times 12$  cara berbeda untuk menarik dua hati. Probabilitas yang diinginkan adalah  $(13 \times 12)/(52 \times 51) = 1/17$ . Perhitungan ini menggambarkan teorema: probabilitas dua peristiwa A dan B keduanya terjadi adalah probabilitas A terjadi, dikalikan probabilitas bersyarat bahwa B kemudian terjadi, dihitung dengan asumsi A telah terjadi. Jika A adalah peristiwa menarik hati pada tarikan pertama, probabilitas A adalah  $13/52$ . Probabilitas menarik hati pada tarikan kedua, jika tarikan pertama menghasilkan hati, adalah  $12/51$  karena tersisa 12 hati di dek. Probabilitas menarik dua hati adalah  $(13/52)(12/51) = 1/17$ , sebagaimana ditemukan sebelumnya.

Dalam mekanika kuantum kita harus menangani probabilitas yang melibatkan variabel kontinu, misalnya koordinat  $x$ . Tidak banyak makna untuk berbicara tentang probabilitas partikel ditemukan tepat pada satu titik seperti  $x = 0,5000c$ , karena ada tak hingga titik pada sumbu  $x$ , dan untuk jumlah pengukuran berhingga berapa pun yang kita lakukan, probabilitas memperoleh tepat  $0,5000c$  sangat kecil. Sebaliknya kita berbicara tentang probabilitas menemukan partikel dalam interval sangat kecil pada sumbu  $x$  antara  $x$  dan  $x + dx$ , dengan  $dx$  elemen panjang infinitesimal. Probabilitas ini secara alami sebanding dengan panjang interval  $dx$  dan akan berubah untuk daerah berbeda pada sumbu  $x$ . Karena itu probabilitas bahwa partikel ditemukan antara  $x$  dan  $x + dx$  sama dengan  $g(x) dx$ , dengan  $g(x)$  suatu fungsi yang memberi tahu bagaimana probabilitas berubah di sepanjang sumbu  $x$ . Fungsi  $g(x)$  disebut kerapatan probabilitas karena merupakan probabilitas per satuan panjang. Karena probabilitas adalah bilangan real tak-negatif,  $g(x)$  harus berupa fungsi real yang tak-negatif di mana pun. Fungsi gelombang  $\Psi$  dapat bernilai negatif dan kompleks dan bukan kerapatan probabilitas. Mekanika kuantum mempostulatkan bahwa kerapatan probabilitas adalah  $|\Psi|^2$ .

Berapakah probabilitas bahwa partikel berada dalam suatu daerah ruang berhingga  $a \leq x \leq b$ ? Untuk menemukan probabilitas ini, kita menjumlahkan probabilitas  $|\Psi|^2 dx$  untuk menemukan

partikel dalam semua daerah infinitesimal yang terletak antara a dan b. Ini adalah definisi integral tentu

$$\int_a^b |\Psi|^2 dx = \text{Pr}(a \leq x \leq b) \quad (1.23)$$

dengan Pr menyatakan probabilitas. Probabilitas 1 menyatakan kepastian. Karena pasti bahwa partikel berada di suatu tempat pada sumbu x, kita memiliki syarat

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1 \quad (1.24)$$

Ketika  $\Psi$  memenuhi (1.24),  $\Psi$  dikatakan ternormalisasi. Untuk keadaan stasioner,  $|\Psi|^2 = |\psi|^2$  dan  $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$ .

Contoh

Suatu sistem satu partikel satu dimensi memiliki  $\Psi = a^{-1/2} e^{-|x|/a}$  pada  $t = 0$ , dengan  $a = 1,0000 \text{ nm}$ . Pada  $t = 0$ , posisi partikel diukur. (a) Tentukan probabilitas nilai terukur berada antara  $x = 1,5000 \text{ nm}$  dan  $x = 1,5001 \text{ nm}$ . (b) Tentukan probabilitas nilai terukur berada antara  $x = 0$  dan  $x = 2 \text{ nm}$ . (c) Verifikasi bahwa  $\Psi$  ternormalisasi.

(a) Dalam interval yang sangat kecil ini, x berubah hanya 0,0001 nm, dan  $\Psi$  berubah dari  $e^{-1,5000 \text{ nm}^{-1/2}} = 0,22313 \text{ nm}^{-1/2}$  menjadi  $e^{-1,5001 \text{ nm}^{-1/2}} = 0,22311 \text{ nm}^{-1/2}$ , sehingga  $\Psi$  hampir konstan dalam interval ini. Maka pendekatan yang sangat baik adalah menganggap interval ini infinitesimal. Probabilitas yang diinginkan diberikan oleh (1.15) sebagai

$$|\Psi|^2 dx = a^{-1} e^{-2|x|/a} dx = (1 \text{ nm})^{-1} e^{-2(1,5 \text{ nm})/(1 \text{ nm})}(0,0001 \text{ nm}) = 4,979 \times 10^{-6}$$

(b) Penggunaan persamaan (1.23) dan  $|x| = x$  untuk  $x \geq 0$  memberi

$$\text{Pr}(0 \leq x \leq 2 \text{ nm}) = \int_0^{2 \text{ nm}} |\Psi|^2 dx = a^{-1} \int_0^{2 \text{ nm}} e^{-2x/a} dx = -1/2 e^{-2x/a} \Big|_0^{2 \text{ nm}} = -1/2(e^{-4} - 1) = 0,4908$$

(c) Dengan menggunakan  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^0 f(x) dx + \int_0^{\infty} f(x) dx$ ,  $|x| = -x$  untuk  $x \leq 0$ , dan  $|x| = x$  untuk  $x \geq 0$ , diperoleh

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = a^{-1} \int_{-\infty}^0 e^{2x/a} dx + a^{-1} \int_0^{\infty} e^{-2x/a} dx = 1/2 + 1/2 = 1$$

Latihan: Untuk sistem yang fungsi keadaannya pada saat pengukuran posisi adalah  $\Psi = (32a^3/\pi)^{1/4} x e^{-ax^2}$ , dengan  $a = 1,0000 \text{ nm}^{-2}$ , tentukan probabilitas bahwa partikel ditemukan antara  $x = 1,2000 \text{ nm}$  dan  $1,2001 \text{ nm}$ . Perlakukan interval sebagai infinitesimal.  
Jawaban: 0,0000258.

## 1.7 Bilangan Kompleks

Kita telah melihat bahwa fungsi gelombang dapat bersifat kompleks, sehingga sekarang kita meninjau beberapa sifat bilangan kompleks.

Bilangan kompleks  $z$  adalah bilangan berbentuk

$$z = x + iy, \quad \text{dengan } i \equiv \sqrt{-1} \quad (1.25)$$

dengan  $x$  dan  $y$  adalah bilangan real, yaitu bilangan yang tidak melibatkan akar kuadrat dari besaran negatif. Jika  $y = 0$  pada (1.25), maka  $z$  adalah bilangan real. Jika  $y \neq 0$ , maka  $z$  adalah bilangan imajiner. Jika  $x = 0$  dan  $y \neq 0$ , maka  $z$  adalah bilangan imajiner murni. Misalnya, 6,83 adalah bilangan real,  $5,4 - 3i$  adalah bilangan imajiner, dan  $0,60i$  adalah bilangan imajiner murni. Bilangan real dan bilangan imajiner murni merupakan kasus khusus bilangan kompleks. Dalam (1.25),  $x$  dan  $y$  disebut bagian real dan imajiner dari  $z$ :  $x = \text{Re}(z)$ ;  $y = \text{Im}(z)$ .

Bilangan kompleks  $z$  dapat direpresentasikan sebagai titik pada bidang kompleks, sebagaimana pada Gambar 1.3, dengan bagian real  $z$  digambarkan pada sumbu horizontal dan bagian imajiner pada sumbu vertikal. Diagram ini segera menyarankan pendefinisian dua besaran yang mencirikan bilangan kompleks  $z$ : jarak  $r$  dari titik  $z$  ke titik asal disebut nilai mutlak atau modulus  $z$  dan dilambangkan  $|z|$ ; sudut  $\theta$  yang dibuat vektor jari-jari ke titik  $z$  dengan sumbu horizontal positif disebut fase atau argumen  $z$ . Kita memiliki

$$|z| = r = (x^2 + y^2)^{1/2}, \quad \tan \theta = y/x \quad (1.26)$$

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta$$

Maka  $z = x + iy$  dapat ditulis sebagai

$$z = r \cos \theta + i r \sin \theta = r e^{i\theta} \quad (1.27)$$

karena

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta \quad (1.28)$$

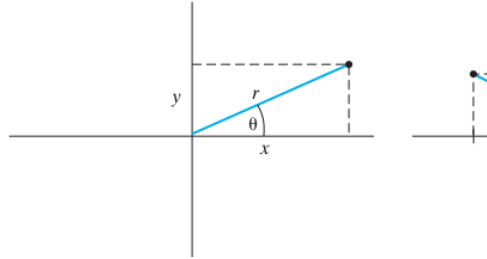
Sudut  $\theta$  dalam persamaan-persamaan ini dinyatakan dalam radian.

The angle  $\theta$  in these equations is in radians.

If  $z = x + iy$ , the **complex conjugate**  $z^*$  of  $z$  is

$$z^* \equiv x - iy =$$

**IRE 1.3** (a) Plot of a complex number  $z = x + iy$ . (b) Plot of the number  $-z = -x - iy$ .



Gambar 1.3 (a) Plot bilangan kompleks  $z = x + iy$ . (b) Plot bilangan  $-z = -x - iy$ .

Jika  $z = x + iy$ , konjugat kompleks  $z^*$  dari bilangan kompleks  $z$  didefinisikan sebagai

$$z^* \equiv x - iy = r e^{-i\theta} \quad (1.29)$$

Jika  $z$  adalah bilangan real, bagian imajinerinya nol. Jadi  $z$  real jika dan hanya jika  $z = z^*$ . Mengambil konjugat kompleks dua kali mengembalikan  $z$ , yaitu  $(z^*)^* = z$ . Membentuk hasil kali  $z$  dengan konjugat kompleksnya dan menggunakan  $i^2 = -1$ , diperoleh

$$zz^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2 = r^2 = |z|^2 \quad (1.30)$$

Untuk hasil kali dan hasil bagi dua bilangan kompleks  $z_1 = r_1 e^{i\theta_1}$  dan  $z_2 = r_2 e^{i\theta_2}$ , kita memiliki

$$z_1 z_2 = r_1 r_2 e^{i(\theta_1 + \theta_2)}, \quad z_1 / z_2 = (r_1 / r_2) e^{i(\theta_1 - \theta_2)} \quad (1.31)$$

Mudah dibuktikan, baik dari definisi konjugat kompleks maupun dari (1.31), bahwa

$$(z_1 z_2)^* = z_1^* z_2^* \quad (1.32)$$

Demikian pula,

$$(z_1 / z_2)^* = z_1^* / z_2^*, \quad (z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*, \quad (z_1 - z_2)^* = z_1^* - z_2^* \quad (1.33)$$

Untuk nilai mutlak hasil kali dan hasil bagi, dari (1.31) diperoleh

$$|z_1 z_2| = |z_1| |z_2|, \quad |z_1/z_2| = |z_1|/|z_2| \quad (1.34)$$

Karena itu, jika  $\psi$  adalah fungsi gelombang kompleks, kita memiliki

$$|\psi|^2 = |\psi|^2 = \psi^* \psi \quad (1.35)$$

Sekarang kita memperoleh rumus akar ke- $n$  dari bilangan 1. Fase bilangan 1 dapat diambil sebagai 0 atau  $2\pi$  atau  $4\pi$ , dan seterusnya. Maka  $1 = e^{i2\pi k}$ , dengan  $k$  bilangan bulat apa pun, nol, negatif, atau positif. Sekarang pertimbangkan bilangan  $v$ , dengan  $v \equiv e^{i2\pi k/n}$ ,  $n$  bilangan bulat positif. Dengan menggunakan (1.31) sebanyak  $n$  kali, kita melihat bahwa  $v^n = e^{i2\pi k} = 1$ . Jadi  $v$  adalah akar ke- $n$  dari satu. Ada  $n$  akar ke- $n$  kompleks yang berbeda dari satu, dan dengan mengambil  $n$  nilai berturut-turut dari bilangan bulat  $k$  diperoleh semuanya:

$$v = e^{i2\pi k/n}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (1.36)$$

Nilai  $k$  lain selain yang ada pada (1.36) memberikan bilangan yang fasenya berbeda sebesar kelipatan bulat  $2\pi$  dari salah satu bilangan pada (1.36), sehingga bukan akar yang berbeda. Untuk  $n = 2$  dalam (1.36), kita memperoleh dua akar kuadrat dari 1; untuk  $n = 3$ , tiga akar kubik dari 1; dan seterusnya.

## 1.8 Satuan

Buku ini menggunakan satuan SI. Dalam Sistem Internasional (SI), satuan panjang, massa, dan waktu adalah meter (m), kilogram (kg), dan sekon (s). Gaya diukur dalam newton (N) dan energi dalam joule (J). Hukum Coulomb untuk besar gaya antara dua muatan  $Q_1$  dan  $Q_2$  yang dipisahkan oleh jarak  $r$  dalam vakum ditulis dalam satuan SI sebagai

$$F = Q_1 Q_2 / (4\pi \epsilon_0 r^2) \quad (1.37)$$

dengan muatan  $Q_1$  dan  $Q_2$  dinyatakan dalam coulomb (C) dan  $\epsilon_0$  adalah konstanta yang disebut permitivitas vakum atau konstanta listrik, nilainya  $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . Lihat Lampiran untuk nilai akurat konstanta fisika.

## 1.9 Kalkulus

Kalkulus digunakan secara luas dalam kimia kuantum, dan rumus-rumus berikut, dengan  $c$ ,  $n$ , dan  $b$  adalah konstanta serta  $f$  dan  $g$  fungsi  $x$ , harus dihafal.

$$dc/dx = 0, \quad d(cf)/dx = c df/dx, \quad d(x^n)/dx = n x^{(n-1)}, \quad d(e^{cx})/dx = c e^{cx}$$

$$d(\sin cx)/dx = c \cos cx, \quad d(\cos cx)/dx = -c \sin cx, \quad d \ln(cx)/dx = 1/x$$

$$d(f+g)/dx = df/dx + dg/dx, \quad d(fg)/dx = f dg/dx + g df/dx$$

$$d(f/g)/dx = d(fg^{-1})/dx = -f g^{-2} dg/dx + g^{-1} df/dx$$

$$d/dx f(g(x)) = (df/dg)(dg/dx)$$

Contoh rumus terakhir adalah  $d[\sin(cx^2)]^2/dx = 2cx \cos(cx^2)$ . Di sini,  $g(x) = cx^2$  dan  $f = \sin$ .

$$\int c f(x) dx = c \int f(x) dx, \quad \int [f(x)+g(x)]dx = \int f(x)dx + \int g(x)dx$$

$$\int dx = x, \quad \int x^n dx = x^{(n+1)}/(n+1) \text{ untuk } n \neq -1, \quad \int (1/x)dx = \ln x$$

$$\int e^{cx} dx = e^{cx}/c, \quad \int \sin(cx) dx = -\cos(cx)/c, \quad \int \cos(cx) dx = \sin(cx)/c$$

$$\int_b^c f(x) dx = g(c) - g(b) \text{ dengan } dg/dx = f(x)$$

## Ringkasan

Keadaan suatu sistem mekanika kuantum dideskripsikan oleh fungsi keadaan atau fungsi gelombang  $\Psi$ , yang merupakan fungsi koordinat partikel-partikel sistem dan waktu. Fungsi keadaan berubah terhadap waktu menurut persamaan Schrödinger bergantung waktu, yang untuk sistem satu partikel satu dimensi adalah persamaan (1.13). Untuk sistem seperti itu, besaran  $|\Psi(x,t)|^2 dx$  memberikan probabilitas bahwa pengukuran posisi partikel pada waktu  $t$  akan menemukannya antara  $x$  dan  $x + dx$ . Fungsi keadaan dinormalisasi menurut  $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ . Jika fungsi energi potensial sistem tidak bergantung pada  $t$ , maka sistem dapat berada dalam salah satu dari sejumlah keadaan stasioner berenergi tetap. Untuk keadaan stasioner sistem satu partikel satu dimensi,  $\Psi(x,t) = e^{(-iEt/\hbar)}\psi(x)$ , dengan fungsi gelombang tak bergantung waktu  $\psi(x)$  merupakan solusi persamaan Schrödinger tak bergantung waktu (1.19).

## Soal

Jawaban untuk soal numerik diberikan pada akhir buku.

Bagian	1.2	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	umum
Soal	1.1-1.6	1.7-1.8	1.9-1.11	1.12-1.19	1.20-1.29	1.30-1.31	1.32	1.33

1.1 Benar atau salah? (a) Semua foton memiliki energi yang sama. (b) Ketika frekuensi cahaya meningkat, panjang gelombangnya menurun. (c) Jika cahaya ungu dengan  $\lambda = 400$  nm tidak menyebabkan efek fotolistrik pada logam tertentu, maka pasti bahwa cahaya merah dengan  $\lambda = 700$  nm juga tidak akan menyebabkan efek fotolistrik pada logam tersebut.

1.2 (a) Hitung energi satu foton radiasi inframerah yang panjang gelombangnya 1064 nm. (b) Laser Nd:YAG memancarkan pulsa radiasi 1064 nm dengan daya rata-rata  $5 \times 10^6$  W dan durasi  $2 \times 10^{-8}$  s. Tentukan jumlah foton yang dipancarkan dalam pulsa ini. Ingat bahwa  $1 \text{ W} = 1 \text{ J/s}$ .

1.3 Hitung energi satu mol foton UV dengan panjang gelombang 300 nm dan bandingkan dengan energi ikatan tunggal tipikal 400 kJ/mol.

1.4 Fungsi kerja Na yang sangat murni adalah 2,75 eV, dengan  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$ . (a) Hitung energi kinetik maksimum fotoelektron yang dipancarkan dari Na yang dikenai radiasi ultraviolet 200 nm. (b) Hitung panjang gelombang terpanjang yang akan menyebabkan efek fotolistrik pada Na murni. (c) Fungsi kerja natrium yang belum dimurnikan dengan sangat hati-hati jauh lebih kecil daripada 2,75 eV karena adanya sulfur teradsorpsi dan zat lain yang berasal dari gas atmosfer. Ketika Na tidak murni dikenai radiasi 200 nm, apakah energi kinetik maksimum fotoelektron akan lebih kecil atau lebih besar daripada energi untuk Na murni yang dikenai radiasi 200 nm?

1.5 (a) Verifikasi bahwa pada frekuensi tinggi hukum Wien merupakan hampiran yang baik terhadap persamaan benda hitam Planck. (b) Pada Juni 1900 Rayleigh menerapkan teorema ekipartisi mekanika statistik klasik untuk menurunkan persamaan radiasi benda hitam yang menunjukkan intensitas radiasi sebanding dengan  $v^2 T$ . Pada tahun 1905, Jeans menunjukkan kesalahan dalam penurunan Rayleigh terhadap konstanta proporsionalitas dan memperbaiki rumus Rayleigh menjadi  $I = 2\pi v^2 kT/c^2$ . Tunjukkan bahwa pada frekuensi rendah, rumus benda hitam Planck dapat dihampiri oleh rumus Rayleigh-Jeans. Petunjuk: lihat deret Taylor  $e^x$  dalam pangkat  $x$ . Hasil Rayleigh-Jeans dari mekanika klasik absurd secara fisik karena memprediksi energi terpancar meningkat tanpa batas ketika  $v$  meningkat.

1.6 Hitung panjang gelombang de Broglie elektron yang bergerak dengan  $1/137$  laju cahaya. Pada laju ini koreksi relativistik terhadap massa dapat diabaikan.

1.7 Integrasikan persamaan  $dx/dt = -gt + gt_0 + v_0$  dalam paragraf setelah persamaan (1.11) untuk menemukan  $x$  sebagai fungsi waktu. Gunakan syarat bahwa partikel berada pada  $x_0$  pada waktu  $t_0$  untuk mengevaluasi konstanta integrasi dan tunjukkan bahwa  $x = x_0 - 1/2 g(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0)$ .

1.8 Suatu sistem satu partikel satu dimensi memiliki  $\Psi = a e^{(-ibt)} e^{(-bmx^2/\hbar)}$ , dengan  $a$  dan  $b$  konstanta dan  $m$  massa partikel. Tentukan fungsi energi potensial  $V$  untuk sistem ini. Petunjuk: gunakan persamaan Schrödinger bergantung waktu.

1.9 Benar atau salah? (a) Untuk semua keadaan mekanika kuantum,  $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$ . (b) Untuk semua keadaan mekanika kuantum,  $\Psi(x,t)$  adalah hasil kali fungsi  $x$  dan fungsi  $t$ .

1.10 Suatu sistem satu partikel satu dimensi memiliki energi potensial  $V = 2c^2\hbar^2x^2/m$  dan berada dalam keadaan stasioner dengan  $\psi(x) = b x e^{(-c x^2)}$ , dengan  $b$  konstanta,  $c = 2,00 \text{ nm}^{-2}$ , dan  $m = 1,00 \times 10^{-27} \text{ g}$ . Tentukan energi partikel.

1.11 Persamaan Schrödinger mana yang berlaku untuk semua sistem mekanika kuantum nonrelativistik? (a) Hanya persamaan bergantung waktu. (b) Hanya persamaan tak bergantung waktu. (c) Baik persamaan bergantung waktu maupun tak bergantung waktu.

1.12 Pada suatu saat tertentu, sistem satu partikel satu dimensi memiliki  $\Psi = (2/b^3)^{1/2} x e^{(-|x|/b)}$ , dengan  $b = 3,000 \text{ nm}$ . Jika pengukuran  $x$  dilakukan pada saat ini, tentukan probabilitas bahwa hasilnya (a) berada antara  $0,9000 \text{ nm}$  dan  $0,9001 \text{ nm}$ , perlakukan interval ini sebagai infinitesimal; (b) berada antara  $0$  dan  $2 \text{ nm}$ , gunakan tabel integral di Lampiran bila perlu. (c) Untuk nilai  $x$  berapa kerapatan probabilitas minimum? Tidak perlu menggunakan kalkulus untuk menjawab ini. (d) Verifikasi bahwa  $\Psi$  ternormalisasi.

1.13 Suatu sistem satu partikel satu dimensi memiliki fungsi keadaan  $\Psi = (\sin at)(2/\pi c^2)^{1/4} e^{(-x^2/c^2)} + (\cos at)(32/\pi c^6)^{1/4} x e^{(-x^2/c^2)}$ , dengan  $a$  konstanta dan  $c = 2,000 \text{ \AA}$ . Jika posisi partikel diukur pada  $t = 0$ , perkirakan probabilitas bahwa hasilnya berada antara  $2,000 \text{ \AA}$  dan  $2,001 \text{ \AA}$ .

1.14 Gunakan persamaan (1.23) untuk menemukan jawaban bagian (a) dari contoh di akhir Bagian 1.6 dan bandingkan dengan jawaban hampiran yang ditemukan dalam contoh.

1.15 Fungsi berikut manakah yang memenuhi semua persyaratan fungsi kerapatan probabilitas, dengan  $a$  dan  $b$  konstanta positif: (a)  $e^{(iax)}$ ; (b)  $x e^{(-b x^2)}$ ; (c)  $e^{(-b x^2)}$ .

1.16 (a) Frank dan Phyllis Eisenberg memiliki dua anak; mereka memiliki setidaknya satu anak perempuan. Berapakah probabilitas bahwa kedua anak mereka perempuan? (b) Bob dan Barbara Shrodinger memiliki dua anak. Anak yang lebih tua perempuan. Berapakah probabilitas bahwa anak yang lebih muda perempuan? Anggap peluang kelahiran laki-laki atau perempuan sama.

1.17 Jika puncak dalam spektrum massa  $C_2F_6$  pada nomor massa 138 setinggi 100 satuan, hitung tinggi puncak pada nomor massa 139 dan 140. Kelimpahan isotop:  $^{12}C$ , 98,89%;  $^{13}C$ , 1,11%;  $^{19}F$ , 100%.

1.18 Dalam permainan bridge, masing-masing dari empat pemain A, B, C, D menerima 13 kartu. Misalkan A dan C memiliki 11 dari 13 sekop di antara mereka. Berapakah probabilitas bahwa dua sekop yang tersisa terdistribusi sehingga B dan D masing-masing memiliki satu sekop?

1.19 Fungsi kerapatan probabilitas penting apa yang muncul dalam (a) teori kinetik gas? (b) analisis galat acak pengukuran?

1.20 Klasifikasikan masing-masing sebagai bilangan real atau bilangan imajiner: (a) -17; (b)  $2 + i$ ; (c)  $\sqrt{7}$ ; (d)  $\sqrt{-1}$ ; (e)  $\sqrt{-6}$ ; (f)  $2/3$ ; (g)  $\pi$ ; (h)  $i^2$ ; (i)  $(a + bi)(a - bi)$ , dengan a dan b bilangan real.

1.21 Plot titik-titik berikut pada bidang kompleks: (a) 3; (b) -i; (c)  $-2 + 3i$ .

1.22 Tunjukkan bahwa  $1/i = -i$ .

1.23 Sederhanakan (a)  $i^2$ ; (b)  $i^3$ ; (c)  $i^4$ ; (d)  $i^*i$ ; (e)  $(1 + 5i)(2 - 3i)$ ; (f)  $(1 - 3i)/(4 + 2i)$ . Petunjuk: pada (f), kalikan pembilang dan penyebut dengan konjugat kompleks penyebut.

1.24 Tentukan konjugat kompleks dari (a) -4; (b) -2i; (c)  $6 + 3i$ ; (d)  $2e^{-i\pi/5}$ .

1.25 Tentukan nilai mutlak dan fase dari (a) i; (b)  $2e^{i\pi/3}$ ; (c)  $-2e^{i\pi/3}$ ; (d)  $1 - 2i$ .

1.26 Di mana pada bidang kompleks semua titik yang nilai mutlaknya 5 berada? Di mana semua titik dengan fase  $\pi/4$  berada?

1.27 Tuliskan masing-masing berikut dalam bentuk  $re^{i\theta}$ : (a) i; (b) -1; (c)  $1 - 2i$ ; (d)  $-1 - i$ .

1.28 (a) Tentukan akar kubik dari 1. (b) Jelaskan mengapa n akar ke-n dari 1 ketika diplot pada bidang kompleks terletak pada lingkaran berjari-jari 1 dan dipisahkan satu sama lain oleh sudut  $2\pi/n$ .

1.29 Verifikasi bahwa  $\sin \theta = [e^{i\theta} - e^{-i\theta}]/(2i)$ , dan  $\cos \theta = [e^{i\theta} + e^{-i\theta}]/2$ .

1.30 Nyatakan masing-masing satuan berikut dalam satuan dasar SI (m, kg, s): (a) newton; (b) joule.

1.31 Hitung gaya pada partikel alfa yang melewati inti atom emas pada jarak  $0,00300 \text{ \AA}$ .

1.32 Tentukan (a)  $d\{2x^2 \sin[(3x)^4] + 5\}/dx$ ; (b)  $\int(3x^2 + 1)^2 dx$ .

1.33 Benar atau salah? (a) Kerapatan probabilitas tidak pernah dapat bernilai negatif. (b) Fungsi keadaan  $\Psi$  tidak pernah dapat bernilai negatif. (c) Fungsi keadaan  $\Psi$  harus merupakan fungsi real. (d) Jika  $z = z^*$ , maka  $z$  pasti bilangan real. (e)  $\int_{-\infty}^{\infty} \Psi dx = 1$  untuk sistem satu partikel satu dimensi. (f) Hasil kali suatu bilangan dan konjugat kompleksnya selalu merupakan bilangan real.

## JAWABAN LENGKAP DAN RINCI

### SOAL BAB 1

*Foton, Efek Fotolistrik, Radiasi Benda Hitam, Persamaan Schrodinger, Probabilitas, Bilangan Kompleks, dan Kalkulus Dasar*

Catatan konstanta yang digunakan:  $h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ;  $\hbar = 1,054571817 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ;  $c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$ ;  $N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ ;  $e = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;  $k = 8,9875517923 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2}$ .

#### Jawaban Soal 1.1

(a) Salah. Energi foton bergantung pada frekuensi menurut  $E = h\nu = hc/\lambda$ . Foton dengan frekuensi berbeda memiliki energi berbeda.

(b) Benar. Untuk cahaya dalam vakum berlaku  $c = \lambda\nu$ . Karena  $c$  tetap, jika frekuensi  $\nu$  meningkat maka panjang gelombang  $\lambda$  menurun.

(c) Benar. Cahaya ungu 400 nm memiliki energi foton lebih besar daripada cahaya merah 700 nm. Jika energi foton 400 nm masih kurang untuk melepaskan elektron, maka energi foton 700 nm yang lebih kecil juga pasti tidak cukup.

#### Jawaban Soal 1.2

(a) Energi satu foton inframerah 1064 nm:

$$E = hc/\lambda = (6,62607015 \times 10^{-34})(2,99792458 \times 10^8)/(1064 \times 10^{-9}) = 1,867 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Jadi, energi satu foton adalah  $1,867 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

(b) Energi pulsa laser:

$$E_{\text{pulsa}} = P \Delta t = (5 \times 10^6 \text{ J/s})(2 \times 10^{-8} \text{ s}) = 1,0 \times 10^{-1} \text{ J}$$

$$N = E_{\text{pulsa}}/E_{\text{foton}} = 0,1/(1,867 \times 10^{-19}) = 5,36 \times 10^{17} \text{ foton}$$

Jadi jumlah foton yang dipancarkan dalam pulsa tersebut sekitar  $5,36 \times 10^{17}$  foton.

### Jawaban Soal 1.3

$$E_{\text{1 foton}} = hc/\lambda = (6,62607015 \times 10^{-34})(2,99792458 \times 10^8)/(300 \times 10^{-9}) = 6,626 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E_{\text{1 mol foton}} = E_{\text{1 foton}} N_A = 3,9876 \times 10^5 \text{ J/mol} = 398,8 \text{ kJ/mol}$$

Energi satu mol foton UV 300 nm adalah sekitar 398,8 kJ/mol. Nilai ini hampir sama dengan energi ikatan tunggal tipikal 400 kJ/mol. Artinya foton UV 300 nm secara energetik berada pada skala energi yang mampu memutus banyak ikatan kimia tunggal, meskipun proses nyata tetap bergantung pada mekanisme absorpsi dan keadaan molekul.

### Jawaban Soal 1.4

Diketahui fungsi kerja Na murni  $\phi = 2,75 \text{ eV}$ .

(a) Energi foton 200 nm:

$$E = hc/\lambda = 6,199 \text{ eV}$$

$$K_{\text{maks}} = E - \phi = 6,199 \text{ eV} - 2,75 \text{ eV} = 3,449 \text{ eV}$$

Dalam joule:  $K_{\text{maks}} = 3,449(1,602 \times 10^{-19}) = 5,53 \times 10^{-19} \text{ J}$ .

(b) Panjang gelombang ambang adalah panjang gelombang terpanjang yang masih memiliki energi sama dengan fungsi kerja:

$$\lambda_0 = hc/\phi = 450,9 \text{ nm}$$

Jadi panjang gelombang terpanjang yang menyebabkan efek fotolistrik pada Na murni adalah sekitar 451 nm.

(c) Jika Na tidak murni memiliki fungsi kerja lebih kecil, maka untuk radiasi 200 nm energi kinetik maksimum fotoelektron menjadi lebih besar, sebab  $K_{\text{maks}} = h\nu - \phi$ .

### Jawaban Soal 1.5

(a) Bentuk spektral Planck dalam variabel frekuensi dapat ditulis sebanding dengan:

$$I(\nu, T) = (2\pi h \nu^3/c^2)/(e^{(h\nu/kT)} - 1)$$

Pada frekuensi tinggi,  $h\nu \gg kT$  sehingga  $x = h\nu/kT \gg 1$ . Maka  $e^x - 1$  hampir sama dengan  $e^x$ . Akibatnya:

$$I(\nu, T) \text{ hampir sama dengan } (2\pi h \nu^3/c^2)e^{-(h\nu/kT)}$$

Ini adalah bentuk hukum Wien pada daerah frekuensi tinggi. Jadi hukum Wien merupakan hampiran frekuensi tinggi dari persamaan Planck.

(b) Pada frekuensi rendah,  $h\nu \ll kT$  sehingga  $x = h\nu/kT \ll 1$ . Gunakan deret Taylor:

$$e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots \text{ sehingga } e^x - 1 \text{ hampir sama dengan } x$$

Maka:

$$I(\nu, T) = (2\pi h \nu^3/c^2)/(e^{(h\nu/kT)} - 1) \text{ hampir sama dengan } (2\pi h \nu^3/c^2)/(h\nu/kT)$$

$$I(\nu, T) \text{ hampir sama dengan } 2\pi \nu^2 kT/c^2$$

Ini adalah rumus Rayleigh-Jeans. Kegagalan rumus ini pada frekuensi tinggi dikenal sebagai ultraviolet catastrophe karena memprediksi intensitas yang terus meningkat tanpa batas ketika frekuensi meningkat.

### Jawaban Soal 1.6

Panjang gelombang de Broglie:

$$\lambda = h/(mv)$$

Dengan  $v = c/137$  dan massa elektron  $m_e = 9,109 \times 10^{-31}$  kg:

$$\lambda = 6,626 \times 10^{-34} / [(9,109 \times 10^{-31})(2,998 \times 10^8/137)] = 3,324 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Jadi  $\lambda = 0,332 \text{ nm} = 3,32 \text{ Angstrom}$ .

### Jawaban Soal 1.7

Diberikan:

$$dx/dt = -gt + gt_0 + v_0 = -g(t - t_0) + v_0$$

Integrasikan terhadap t:

$$x(t) = \int [-g(t - t_0) + v_0] dt = -1/2 g(t - t_0)^2 + v_0 t + C$$

Agar bentuknya langsung relatif terhadap  $t_0$ , integrasi dapat ditulis:

$$x - x_0 = \int \text{dari } t_0 \text{ sampai } t [-g(\tau - t_0) + v_0] d\tau$$

$$x - x_0 = -1/2 g(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0)$$

Jadi:

$$x = x_0 - 1/2 g(t - t_0)^2 + v_0(t - t_0)$$

### Jawaban Soal 1.8

Diberikan fungsi keadaan:

$$\Psi = a e^{(-ibt)} e^{(-bmx^2/\hbar)}$$

Gunakan persamaan Schrodinger bergantung waktu satu dimensi:

$$i \hbar (\partial \Psi / \partial t) = -(\hbar^2/2m)(\partial^2 \Psi / \partial x^2) + V \Psi$$

Turunan waktu memberi  $\partial \Psi / \partial t = -ib \Psi$ , sehingga ruas kiri =  $\hbar b \Psi$ . Untuk bagian ruang, ambil  $\alpha = bm/\hbar$  sehingga  $e^{(-\alpha x^2)}$ . Turunan kedua memenuhi:

$$\partial^2 \Psi / \partial x^2 = (-2\alpha + 4\alpha^2 x^2) \Psi$$

Maka suku kinetik menjadi:

$$-(\hbar^2/2m)(\partial^2 \Psi / \partial x^2) = (\hbar b - 2b^2 m x^2) \Psi$$

Substitusi ke persamaan Schrodinger:

$$\hbar b \Psi = (\hbar b - 2 b^2 m x^2) \Psi + V \Psi$$

$$V = 2 b^2 m x^2$$

Jadi fungsi energi potensialnya adalah  $V(x) = 2 b^2 m x^2$ .

### Jawaban Soal 1.9

(a) Salah. Untuk keadaan stasioner,  $|\Psi(x,t)|^2 = |\psi(x)|^2$  karena faktor waktu hanya fase kompleks. Tetapi untuk keadaan tak stasioner atau superposisi, kerapatan probabilitas dapat bergantung pada waktu.

(b) Salah. Tidak semua fungsi keadaan dapat dipisahkan menjadi hasil kali fungsi  $x$  dan fungsi  $t$ . Bentuk terpisah umumnya berlaku untuk keadaan stasioner tertentu, sedangkan superposisi keadaan stasioner biasanya tidak dapat ditulis sebagai satu hasil kali sederhana.

### Jawaban Soal 1.10

Diketahui  $V = 2c^2 \hbar^2 x^2/m$  dan  $\psi(x) = B x e^{-c x^2}$ . Persamaan Schrodinger tak bergantung waktu:

$$[-\hbar^2/(2m) d^2/dx^2 + V] \psi = E \psi$$

Untuk  $\psi = x e^{-c x^2}$ , diperoleh:

$$\psi''/\psi = 2c(2c x^2 - 3)$$

Suku kinetik:

$$-(\hbar^2/2m)(\psi''/\psi) = (\hbar^2/m)(3c - 2c^2 x^2)$$

Tambahkan  $V/\psi = 2c^2 \hbar^2 x^2/m$ , maka suku  $x^2$  saling meniadakan:

$$E = 3c \hbar^2/m$$

Dengan  $c = 2,00 \text{ nm}^{-2} = 2,00 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  dan  $m = 1,00 \times 10^{-27} \text{ g} = 1,00 \times 10^{-30} \text{ kg}$ :

$$E = 3(2,00 \times 10^{18})(1,054571817 \times 10^{-34})^2/(1,00 \times 10^{-30}) = 6,67 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Dalam eV:  $E = 0,416 \text{ eV}$ .

## Jawaban Soal 1.11

Jawaban: (a) hanya persamaan bergantung waktu. Persamaan Schrodinger bergantung waktu berlaku umum untuk sistem mekanika kuantum nonrelativistik. Persamaan tak bergantung waktu hanya berlaku untuk sistem dengan Hamiltonian tidak bergantung waktu dan keadaan stasioner.

## Jawaban Soal 1.12

Diberikan:

$$\Psi = (2/b^3)^{1/2} x e^{-|x|/b}, \quad b = 3,000 \text{ nm}$$

Kerapatan probabilitas:

$$\rho(x) = |\Psi|^2 = (2/b^3)x^2 e^{-2|x|/b}$$

(a) Untuk interval sangat kecil, probabilitas dihamperi  $\rho(x) \Delta x$ . Pada  $x = 0,9000 \text{ nm}$  dan  $\Delta x = 0,0001 \text{ nm}$ :

$$\rho(0,9000) = (2/27)(0,9000)^2 e^{-2(0,9000)/3} = 0,03293 \text{ nm}^{-1}$$

$$P \text{ hampir sama dengan } 0,03293(0,0001) = 3,29 \times 10^{-6}$$

(b) Probabilitas dari 0 sampai 2 nm:

$$P = \int_0^2 (2/b^3)x^2 e^{-2x/b} dx = 0,07532$$

Jadi probabilitasnya sekitar 7,532%.

(c) Kerapatan probabilitas minimum bernilai 0 pada  $x = 0$ . Selain itu,  $\rho(x)$  mendekati 0 ketika  $|x|$  menuju tak hingga, tetapi pada titik hingga yang jelas minimum adalah  $x = 0$ .

(d) Verifikasi normalisasi:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx &= 2 \int_0^{\infty} (2/b^3)x^2 e^{-2x/b} dx \\ &= (4/b^3) [2/(2/b)^3] = (4/b^3)(b^3/4) = 1 \end{aligned}$$

Jadi  $\Psi$  ternormalisasi.

### Jawaban Soal 1.13

Pada  $t = 0$ ,  $\sin(at) = 0$  dan  $\cos(at) = 1$ . Maka fungsi keadaan menjadi:

$$\Psi(x,0) = (32/(\pi c^6))^{1/4} x e^{-(x^2/c^2)}$$

Kerapatan probabilitas:

$$\rho(x) = (32/(\pi c^6))^{1/2} x^2 e^{-2x^2/c^2}$$

Dengan  $c = 2,000$  Angstrom,  $x = 2,000$  Angstrom, dan  $\Delta x = 0,001$  Angstrom:

$$\rho(2,000) = 0,21596 \text{ Angstrom}^{-1}$$

$$P \text{ hampir sama dengan } \rho \Delta x = 0,21596(0,001) = 2,16 \times 10^{-4}$$

Jadi probabilitasnya sekitar  $2,16 \times 10^{-4}$ .

### Jawaban Soal 1.14

Soal ini merujuk pada bagian (a) dari contoh di akhir Bagian 1.6 dan persamaan (1.23) dalam buku asal. Karena teks contoh tersebut tidak disertakan dalam soal yang diberikan, nilai numerik uniknya tidak dapat ditentukan secara pasti dari data yang tersedia di sini.

Secara metodologis, persamaan yang dimaksud kemungkinan adalah rumus probabilitas interval:

$$P(a \leq x \leq b) = \int_a^b |\Psi(x,t)|^2 dx$$

Jika pada contoh sebelumnya digunakan hampiran interval kecil  $P$  hampir sama dengan  $|\Psi(x_0,t)|^2 \Delta x$ , maka jawaban eksak diperoleh dengan mengintegrasikan  $|\Psi|^2$  pada batas interval sebenarnya. Perbandingannya: hasil integral eksak akan sangat dekat dengan hasil hampiran bila interval sangat sempit dan  $|\Psi|^2$  hampir konstan di sepanjang interval.

### Jawaban Soal 1.15

Syarat fungsi kerapatan probabilitas: harus real, tidak negatif untuk semua  $x$ , terintegralkan, dan integral totalnya sama dengan 1.

(a)  $e^{(iax)}$ : tidak memenuhi, karena bernilai kompleks dan bukan fungsi real tidak negatif.

(b)  $x e^{-bx^2}$ : tidak memenuhi untuk seluruh garis real karena bernilai negatif untuk  $x < 0$ .

(c)  $e^{-bx^2}$ : bentuknya real, tidak negatif, dan terintegralkan. Namun sebagaimana tertulis, integral totalnya adalah  $\sqrt{\pi/b}$ , bukan selalu 1. Jadi sebagai kerapatan probabilitas yang sudah ternormalisasi, fungsi ini belum memenuhi kecuali  $b = \pi$ . Jika dikalikan konstanta normalisasi  $\sqrt{b/\pi}$ , bentuk ini dapat menjadi fungsi kerapatan probabilitas yang sah.

### Jawaban Soal 1.16

(a) Dua anak dengan setidaknya satu perempuan. Ruang sampel yang mungkin: PG, GP, GG. Ketiganya dianggap sama peluang. Kejadian kedua anak perempuan hanya GG. Maka:

$$P(GG \mid \text{setidaknya satu } G) = 1/3$$

Jadi probabilitasnya  $1/3$ .

(b) Jika anak yang lebih tua perempuan, maka kemungkinan hanya GP atau GG. Anak lebih muda perempuan hanya pada GG. Maka:

$$P(\text{anak muda perempuan} \mid \text{anak tua perempuan}) = 1/2$$

Jadi probabilitasnya  $1/2$ .

### Jawaban Soal 1.17

$C_{2F6}$  memiliki dua atom karbon. F selalu  $^{19}F$  100%, sehingga variasi massa hanya berasal dari isotop karbon. Puncak nomor massa 138 adalah molekul dengan dua  $^{12}C$ . Jika tinggi puncak  $138 = 100$ :

$$I_{139}/I_{138} = C(2,1)(p_{13}/p_{12}) = 2(0,0111/0,9889) = 0,02245$$

$$I_{139} = 2,245 \text{ satuan}$$

$$I_{140}/I_{138} = (p_{13}/p_{12})^2 = (0,0111/0,9889)^2 = 0,000126$$

$$I_{140} = 0,0126 \text{ satuan}$$

Jadi tinggi puncak nomor massa 139 sekitar 2,24 satuan dan nomor massa 140 sekitar 0,0126 satuan.

### Jawaban Soal 1.18

Diketahui A dan C bersama-sama memiliki 11 dari 13 sekop, sehingga dua sekop tersisa berada di antara kartu B dan D. B dan D bersama-sama memiliki 26 kartu, masing-masing 13 kartu. Dua sekop tersisa ditempatkan secara acak pada 26 posisi kartu B-D.

$$P = [C(13,1) C(13,1)]/C(26,2) = 169/325 = 0,520$$

Jadi probabilitas bahwa B dan D masing-masing memiliki satu sekop adalah 0,520 atau 52,0%.

### Jawaban Soal 1.19

(a) Dalam teori kinetik gas, fungsi kerapatan probabilitas penting yang muncul adalah distribusi Maxwell-Boltzmann, khususnya distribusi kelajuan molekul gas.

(b) Dalam analisis galat acak pengukuran, fungsi kerapatan probabilitas penting yang muncul adalah distribusi normal atau distribusi Gaussian.

### Jawaban Soal 1.20

- (a) -17: real.
- (b)  $2 + i$ : kompleks non-real; bukan real dan bukan imajiner murni.
- (c)  $\sqrt{7}$ : real.
- (d)  $\sqrt{-1} = i$ : imajiner murni.
- (e)  $\sqrt{-6} = i \sqrt{6}$ : imajiner murni.
- (f)  $2/3$ : real.
- (g)  $\pi$ : real.
- (h)  $i^2 = -1$ : real.
- (i)  $(a+bi)(a-bi) = a^2 + b^2$ : real.

### Jawaban Soal 1.21

Pada bidang kompleks, sumbu horizontal adalah bagian real dan sumbu vertikal adalah bagian imajiner.

- (a) 3 berada pada titik (3, 0).
- (b)  $-i$  berada pada titik (0, -1).
- (c)  $-2 + 3i$  berada pada titik (-2, 3).

### Jawaban Soal 1.22

$$1/i = (1/i)(i/i) = i/i^2 = i/(-1) = -i$$

Jadi  $1/i = -i$ .

### Jawaban Soal 1.23

- (a)  $i^2 = -1$ .
- (b)  $i^3 = i^2 i = -i$ .
- (c)  $i^4 = (i^2)^2 = 1$ .
- (d)  $i*i = i^2 = -1$ .
- (e)  $(1 + 5i)(2 - 3i) = 2 - 3i + 10i - 15i^2 = 17 + 7i$ .
- (f)

$$(1 - 3i)/(4 + 2i) = [(1 - 3i)(4 - 2i)]/[(4 + 2i)(4 - 2i)] = (-2 - 14i)/20 = -1/10 - 7i/10$$

### Jawaban Soal 1.24

- (a) Konjugat kompleks dari  $-4$  adalah  $-4$ .
- (b) Konjugat kompleks dari  $-2i$  adalah  $2i$ .
- (c) Konjugat kompleks dari  $6 + 3i$  adalah  $6 - 3i$ .
- (d) Konjugat kompleks dari  $2e^{(-i \pi/5)}$  adalah  $2e^{(i \pi/5)}$ .

### Jawaban Soal 1.25

(a)  $i$  memiliki nilai mutlak 1 dan fase  $\pi/2$ .

(b)  $2e^{i\pi/3}$  memiliki nilai mutlak 2 dan fase  $\pi/3$ .

(c)  $-2e^{i\pi/3} = 2e^{i(4\pi/3)}$ ; nilai mutlak 2 dan fase  $4\pi/3$ . Fase utama ekuivalennya adalah  $-2\pi/3$ .

(d)  $1 - 2i$  memiliki nilai mutlak  $\sqrt{1^2 + (-2)^2} = \sqrt{5}$ , dan fase  $\theta = \arctan(-2/1) = -\arctan(2)$ , yaitu sekitar  $-63,435$  derajat.

### Jawaban Soal 1.26

Semua titik dengan nilai mutlak 5 terletak pada lingkaran berjari-jari 5 yang berpusat di titik asal bidang kompleks.

Semua titik dengan fase  $\pi/4$  terletak pada sinar garis dari titik asal yang membentuk sudut  $\pi/4$  terhadap sumbu real positif, yaitu garis  $y = x$  pada kuadran I untuk  $r \geq 0$ .

### Jawaban Soal 1.27

(a)  $i = e^{i\pi/2}$ .

(b)  $-1 = e^{i\pi}$ .

(c)  $1 - 2i$  memiliki  $r = \sqrt{5}$ ,  $\theta = -\arctan(2)$ , sehingga  $1 - 2i = \sqrt{5}e^{-i\arctan(2)}$ .

(d)  $-1 - i$  memiliki  $r = \sqrt{2}$ ,  $\theta = 5\pi/4$  atau fase utama  $-3\pi/4$ , sehingga  $-1 - i = \sqrt{2}e^{i5\pi/4} = \sqrt{2}e^{-i3\pi/4}$ .

### Jawaban Soal 1.28

(a) Akar kubik dari 1 diperoleh dari:

$$z^3 = 1 = e^{i2\pi k}, \text{ sehingga } z = e^{i2\pi k/3}, k = 0, 1, 2$$

Maka akar-akarnya:

$$1, e^{i2\pi/3} = -1/2 + i\sqrt{3}/2, e^{i4\pi/3} = -1/2 - i\sqrt{3}/2$$

(b) Secara umum akar ke-n dari 1 adalah  $z_k = e^{i 2\pi k/n}$ ,  $k = 0, 1, \dots, n-1$ . Semua memiliki nilai mutlak 1 sehingga terletak pada lingkaran satuan, dan sudut antara akar bertetangga adalah  $2\pi/n$ .

### Jawaban Soal 1.29

Gunakan rumus Euler:

$$e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos \theta - i \sin \theta$$

Kurangkan kedua persamaan:

$$e^{i\theta} - e^{-i\theta} = 2i \sin \theta$$

$$\sin \theta = [e^{i\theta} - e^{-i\theta}]/(2i)$$

Jumlahkan kedua persamaan:

$$e^{i\theta} + e^{-i\theta} = 2 \cos \theta$$

$$\cos \theta = [e^{i\theta} + e^{-i\theta}]/2$$

### Jawaban Soal 1.30

(a) Newton adalah satuan gaya. Dari  $F = ma$ :

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$$

(b) Joule adalah satuan energi atau kerja. Dari  $W = F s$ :

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$$

### Jawaban Soal 1.31

Partikel alfa bermuatan  $+2e$ , inti emas bermuatan  $+79e$ . Jarak  $r = 0,00300 \text{ Angstrom} = 3,00 \times 10^{-13} \text{ m}$ . Gunakan hukum Coulomb:

$$F = k q_1 q_2 / r^2 = k(2e)(79e)/r^2$$

$$F = (8,9876 \times 10^9)(158)(1,6022 \times 10^{-19})^2 / (3,00 \times 10^{-13})^2$$

$$F = 4,05 \times 10^{-1} \text{ N}$$

Jadi gaya pada partikel alfa sekitar 0,405 N, arahnya tolak-menolak menjauhi inti emas.

### Jawaban Soal 1.32

(a)

$$d/dx \{2x^2 \sin[(3x)^4] + 5\}$$

Dengan  $(3x)^4 = 81x^4$  dan turunannya  $324x^3$ :

$$= 4x \sin[(3x)^4] + 2x^2 \cos[(3x)^4](324x^3)$$

$$= 4x \sin(81x^4) + 648x^5 \cos(81x^4)$$

(b)

$$\int (3x^2 + 1)^2 dx = \int (9x^4 + 6x^2 + 1) dx$$

$$= (9/5)x^5 + 2x^3 + x + C$$

### Jawaban Soal 1.33

(a) Benar. Kerapatan probabilitas adalah  $|\Psi|^2$ , sehingga tidak pernah negatif.

(b) Salah. Fungsi keadaan Psi dapat bernilai negatif, misalnya fungsi gelombang real tertentu.

(c) Salah. Fungsi keadaan Psi tidak harus real; dalam mekanika kuantum fungsi keadaan umumnya dapat bernilai kompleks.

(d) Benar. Jika  $z = z^*$ , bagian imajiner  $z$  harus nol, sehingga  $z$  bilangan real.

(e) Salah. Syarat normalisasi untuk sistem satu partikel satu dimensi adalah  $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$ , bukan  $\int \Psi dx = 1$ .

(f) Benar. Untuk  $z = a + bi$ , berlaku  $zz^* = (a + bi)(a - bi) = a^2 + b^2$ , yaitu bilangan real tak negatif.

## Ringkasan Jawaban Numerik Utama

Soal	Besaran	Jawaban
1.2(a)	Energi foton 1064 nm	$1,867 \times 10^{-19} \text{ J}$
1.2(b)	Jumlah foton pulsa Nd:YAG	$5,36 \times 10^{17}$ foton
1.3	Energi 1 mol foton 300 nm	398,8 kJ/mol
1.4(a)	$K_{\text{maks}}$ fotoelektron Na	$3,449 \text{ eV} = 5,53 \times 10^{-19} \text{ J}$
1.4(b)	$\lambda_{\text{ambang}}$ Na	450,9 nm
1.6	$\lambda_{\text{de Broglie}}$ elektron	0,332 nm
1.10	Energi partikel	$6,67 \times 10^{-20} \text{ J} = 0,416 \text{ eV}$
1.12(a)	Probabilitas interval kecil	$3,29 \times 10^{-6}$
1.12(b)	$P(0 \text{ sampai } 2 \text{ nm})$	0,07532
1.13	Probabilitas interval 2,000-2,001 Angstrom	$2,16 \times 10^{-4}$
1.17	Puncak massa 139 dan 140	2,24 satuan; 0,0126 satuan
1.18	Probabilitas distribusi sekop	0,520
1.31	Gaya alfa-emas	0,405 N

Catatan penerjemahan: dokumen sumber adalah bab buku mekanika kuantum berbahasa Inggris. Simbol fungsi gelombang yang pada ekstraksi PDF kadang terbaca seperti “ $\psi$ ” ditata ulang sebagai  $\psi$ , dan simbol konstanta Planck tereduksi yang kadang terbaca seperti “ $U$ ” ditata ulang sebagai  $\hbar$ . Rumus ditulis sebagai formula dokumen standar, bukan kode LaTeX mentah.

## Daftar Konsistensi Istilah

Istilah Sumber	Padanan Bahasa Indonesia
particle in a box	partikel dalam kotak
stationary state	keadaan stasioner

wave function	fungsi gelombang
energy level	tingkat energi
ordinary differential equation	persamaan diferensial biasa
linear homogeneous differential equation	persamaan diferensial linear homogen
boundary condition	syarat batas
ground state	keadaan dasar
excited state	keadaan tereksitasi
node	simpul
orthonormality	ortonormalitas
free particle	partikel bebas
rectangular well	sumur persegi panjang
bound state	keadaan terikat
tunneling	penerowongan

## BAB 2

### PARTIKEL DALAM KOTAK

Fungsi gelombang keadaan stasioner dan tingkat-tingkat energi sistem satu partikel satu dimensi diperoleh dengan menyelesaikan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu (1.19). Dalam bab ini, kita menyelesaikan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu untuk suatu sistem yang sangat sederhana, yaitu partikel dalam kotak satu dimensi (Bagian 2.2). Karena persamaan Schrödinger merupakan persamaan diferensial, terlebih dahulu kita membahas persamaan diferensial.

#### 2.1 Persamaan Diferensial

Bagian ini hanya membahas persamaan diferensial biasa, yaitu persamaan diferensial yang hanya mempunyai satu variabel bebas. [Persamaan diferensial parsial memiliki lebih dari satu variabel bebas. Contohnya adalah persamaan Schrödinger bergantung waktu (1.16), yang di dalamnya  $t$  dan  $x$  merupakan variabel bebas.] Persamaan diferensial biasa adalah relasi yang melibatkan variabel bebas  $x$ , variabel terikat  $y(x)$ , serta turunan pertama, kedua, ..., hingga turunan ke- $n$  dari  $y$ , yaitu  $y'$ ,  $y''$ , ...,  $y^{(n)}$ . Contohnya adalah

$$y''' + 2x(y')^2 + y^2 \sin x = 3e^x \quad (2.1)$$

Orde suatu persamaan diferensial adalah orde turunan tertinggi yang muncul dalam persamaan tersebut. Jadi, persamaan (2.1) berorde tiga.

Salah satu jenis khusus persamaan diferensial adalah persamaan diferensial linear, yang mempunyai bentuk

$$A_n(x)y^{(n)} + A_{n-1}(x)y^{(n-1)} + \dots + A_1(x)y' + A_0(x)y = g(x) \quad (2.2)$$

dengan  $A$  dan  $g$ , yang sebagian di antaranya mungkin bernilai nol, merupakan fungsi dari  $x$  saja. Dalam persamaan diferensial linear orde ke- $n$  (2.2),  $y$  dan turunannya muncul hanya berpangkat satu. Persamaan diferensial yang tidak dapat dituliskan dalam bentuk (2.2) disebut nonlinear. Jika  $g(x) = 0$  dalam (2.2), persamaan diferensial linear itu disebut homogen; jika tidak, disebut tak homogen. Persamaan Schrödinger satu dimensi (1.19) adalah persamaan diferensial linear homogen orde dua.

Dengan membagi persamaan oleh koefisien  $y''$ , setiap persamaan diferensial linear homogen orde dua dapat ditulis dalam bentuk

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad (2.3)$$

Misalkan  $y_1$  dan  $y_2$  adalah dua fungsi independen, yang masing-masing memenuhi (2.3). Yang dimaksud independen ialah  $y_2$  bukan sekadar kelipatan dari  $y_1$ . Maka solusi umum persamaan diferensial linear homogen (2.3) adalah

$$y = c_1y_1 + c_2y_2 \quad (2.4)$$

dengan  $c_1$  dan  $c_2$  merupakan konstanta sembarang. Hal ini mudah diverifikasi dengan mensubstitusikan (2.4) ke ruas kiri (2.3):

$$\begin{aligned} & c_1y_1'' + c_2y_2'' + P(x)c_1y_1' + P(x)c_2y_2' + Q(x)c_1y_1 + Q(x)c_2y_2 \\ &= c_1[y_1'' + P(x)y_1' + Q(x)y_1] + c_2[y_2'' + P(x)y_2' + Q(x)y_2] \\ &= c_1 \cdot 0 + c_2 \cdot 0 = 0 \quad (2.5) \end{aligned}$$

di mana telah digunakan fakta bahwa  $y_1$  dan  $y_2$  memenuhi (2.3).

Solusi umum persamaan diferensial orde ke- $n$  biasanya mempunyai  $n$  konstanta sembarang. Untuk menentukan konstanta-konstanta ini, kita dapat memakai syarat batas, yaitu syarat yang menentukan nilai  $y$  atau berbagai turunannya pada satu titik atau beberapa titik. Misalnya, jika  $y$  adalah simpangan suatu dawai bergetar yang dijepit tetap pada dua titik, kita mengetahui bahwa  $y$  harus bernilai nol pada titik-titik tersebut.

Kasus khusus yang penting adalah persamaan diferensial linear homogen orde dua dengan koefisien konstan:

$$y'' + py' + qy = 0 \quad (2.6)$$

dengan  $p$  dan  $q$  adalah konstanta. Untuk menyelesaikan (2.6), untuk sementara kita andaikan solusi berbentuk  $y = e^{sx}$ . Kita mencari fungsi yang turunannya, apabila dikalikan konstanta, dapat saling meniadakan dengan fungsi semula. Fungsi eksponensial berulang bentuknya ketika diturunkan, sehingga merupakan pilihan yang tepat. Substitusi ke dalam (2.6) memberikan

$$s^2e^{sx} + pse^{sx} + qe^{sx} = 0$$

$$s^2 + ps + q = 0 \quad (2.7)$$

Persamaan (2.7) disebut persamaan bantu. Persamaan ini merupakan persamaan kuadrat dengan dua akar  $s_1$  dan  $s_2$ ; asalkan  $s_1$  dan  $s_2$  tidak sama, keduanya memberikan dua solusi independen untuk (2.6). Jadi, solusi umum (2.6) adalah

$$y = c_1 e^{s_1 x} + c_2 e^{s_2 x} \quad (2.8)$$

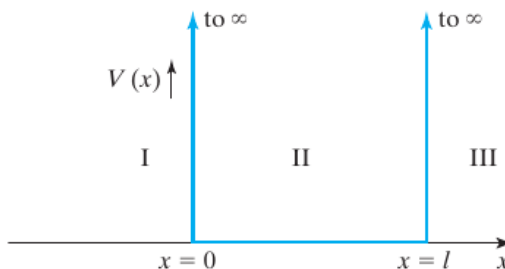
Sebagai contoh, untuk  $y'' + 6y' - 7y = 0$ , persamaan bantu adalah  $s^2 + 6s - 7 = 0$ . Rumus kuadrat memberikan  $s_1 = 1$  dan  $s_2 = -7$ , sehingga solusi umumnya adalah  $c_1 e^x + c_2 e^{-7x}$ .

## 2.2 Partikel dalam Kotak Satu Dimensi

Bagian ini menyelesaikan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu untuk partikel dalam kotak satu dimensi. Yang dimaksud adalah partikel yang dikenai fungsi energi potensial yang bernilai tak hingga di sepanjang sumbu  $x$  kecuali pada sebuah segmen garis sepanjang  $l$ , tempat energi potensialnya nol. Sistem seperti ini mungkin tampak tidak realistis secara fisik, tetapi model ini dapat diterapkan dengan cukup berhasil pada molekul-molekul terkonjugasi tertentu; lihat Soal 2.17. Kita letakkan titik asal di ujung kiri segmen garis tersebut (Gambar 2.1).

... everywhere along the  $x$  axis except for a line segment of length  $l$ , where the potential energy is zero. Such a system may seem physically unreal, but this model is applied with some success to certain conjugated molecules; see Prob. 2.17. We place the origin at the left end of the line segment (Fig. 2.1).

**FIGURE 2.1** Potential energy function  $V(x)$  for the particle in a one-dimensional box.



Gambar 2.1 Fungsi energi potensial  $V(x)$  untuk partikel dalam kotak satu dimensi.

Ada tiga daerah yang harus dipertimbangkan. Pada daerah I dan III, energi potensial  $V$  sama dengan tak hingga dan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu (1.19) adalah

$$-(\hbar^2/2m) d^2\psi/dx^2 = (E - \infty)\psi$$

Dengan mengabaikan  $E$  dibandingkan dengan  $\infty$ , diperoleh

$$d^2\psi/dx^2 = \infty\psi, \quad \psi = (1/\infty) d^2\psi/dx^2$$

dan kita menyimpulkan bahwa  $\psi$  bernilai nol di luar kotak:

$$\psi_i = 0, \quad \psi_{iii} = 0 \quad (2.9)$$

Untuk daerah II, yaitu  $x$  antara nol dan 1, energi potensial  $V$  bernilai nol, dan persamaan Schrödinger (1.19) menjadi

$$d^2\psi_{ii}/dx^2 + (2m/\hbar^2)E\psi_{ii} = 0 \quad (2.10)$$

dengan  $m$  adalah massa partikel dan  $E$  adalah energinya. Kita mengenali (2.10) sebagai persamaan diferensial linear homogen orde dua dengan koefisien konstan. Persamaan bantu (2.7) memberikan

$$s^2 + 2mE\hbar^{-2} = 0$$

$$s = \pm(-2mE)^{1/2} \hbar^{-1} \quad (2.11)$$

$$s = \pm i(2mE)^{1/2}/\hbar \quad (2.12)$$

dengan  $i = \sqrt{-1}$ . Dengan memakai (2.8), kita memperoleh

$$\psi_{ii} = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (2.13)$$

Untuk sementara, misalkan

$$u \equiv (2mE)^{1/2}x/\hbar, \quad \psi_{ii} = c_1 e^{iu} + c_2 e^{-iu}$$

Kita mempunyai  $e^{iu} = \cos u + i \sin u$  [Pers. (1.28)] dan  $e^{-iu} = \cos(-u) + i \sin(-u) = \cos u - i \sin u$ , karena

$$\cos(-u) = \cos u \text{ dan } \sin(-u) = -\sin u \quad (2.14)$$

Karena itu,

$$\psi_{ii} = c_1 \cos u + i c_1 \sin u + c_2 \cos u - i c_2 \sin u$$

$$= (c_1 + c_2) \cos u + (i c_1 - i c_2) \sin u$$

$$= A \cos u + B \sin u$$

dengan A dan B adalah konstanta sembarang baru. Jadi,

$$\psi_{ii} = A \cos[(2mE)^{1/2}x/\hbar] + B \sin[(2mE)^{1/2}x/\hbar] \quad (2.15)$$

Sekarang kita mencari A dan B dengan menerapkan syarat batas. Masuk akal untuk mempostulatkan bahwa fungsi gelombang bersifat kontinu; artinya, nilainya tidak mengalami loncatan mendadak (lihat Gambar 3.4). Jika  $\psi$  kontinu pada titik  $x = 0$ , maka  $\psi_i$  dan  $\psi_{ii}$  harus mendekati nilai yang sama ketika  $x = 0$ :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \psi_i = \lim_{x \rightarrow 0} \psi_{ii}$$

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} \{A \cos[(2mE)^{1/2}x/\hbar] + B \sin[(2mE)^{1/2}x/\hbar]\}$$

$$0 = A$$

karena

$$\sin 0 = 0 \text{ dan } \cos 0 = 1 \quad (2.16)$$

Dengan  $A = 0$ , Pers. (2.15) menjadi

$$\psi_{ii} = B \sin[(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}x] \quad (2.17)$$

Menerapkan syarat kekontinuan pada  $x = l$ , kita memperoleh

$$B \sin[(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l] = 0 \quad (2.18)$$

B tidak dapat bernilai nol karena hal itu akan membuat fungsi gelombang bernilai nol di mana-mana; kita akan memperoleh kotak kosong. Karena itu,

$$\sin[(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l] = 0$$

Nol dari fungsi sinus terjadi pada  $0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots = \pm n\pi$ . Maka,

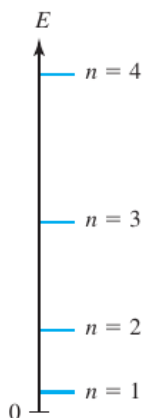
$$(2\pi/\hbar)(2mE)^{1/2}l = \pm n\pi \quad (2.19)$$

Nilai  $n = 0$  merupakan kasus khusus. Dari (2.19),  $n = 0$  bersesuaian dengan  $E = 0$ . Untuk  $E = 0$ , akar-akar (2.12) dari persamaan bantu menjadi sama dan (2.13) bukan solusi lengkap

persamaan Schrödinger. Untuk menemukan solusi lengkapnya, kita kembali ke (2.10), yang untuk  $E = 0$  menjadi  $d^2\psi_{ii}/dx^2 = 0$ . Integrasi memberikan  $d\psi_{ii}/dx = c$  dan  $\psi_{ii} = cx + d$ , dengan  $c$  dan  $d$  merupakan konstanta. Syarat batas  $\psi_{ii} = 0$  pada  $x = 0$  memberikan  $d = 0$ , dan syarat  $\psi_{ii} = 0$  pada  $x = 1$  memberikan  $c = 0$ . Jadi,  $\psi_{ii} = 0$  untuk  $E = 0$ , sehingga  $E = 0$  bukan nilai energi yang diizinkan. Dengan demikian,  $n = 0$  tidak diperbolehkan.

Dengan menyelesaikan (2.19) terhadap  $E$ , diperoleh

$$E = n^2h^2/(8ml^2), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.20)$$



**FIGURE 2.2** Lowest four energy levels for the particle

*Gambar 2.2 Empat tingkat energi terendah untuk partikel dalam kotak satu dimensi.*

Hanya nilai-nilai energi (2.20) yang memungkinkan  $\psi$  memenuhi syarat batas kekontinuan pada  $x = 1$ . Penerapan syarat batas telah memaksa kita pada kesimpulan bahwa nilai energi terkuantisasi (Gambar 2.2). Hal ini sangat berbeda dari hasil klasik bahwa partikel dalam kotak dapat mempunyai energi tak negatif berapa pun. Perhatikan bahwa terdapat nilai minimum, yang lebih besar dari nol, untuk energi partikel. Keadaan dengan energi terendah disebut keadaan dasar. Keadaan dengan energi lebih tinggi daripada energi keadaan dasar disebut keadaan tereksitasi. Dalam mekanika klasik, energi serendah mungkin bagi partikel dalam kotak adalah nol. Partikel klasik diam di dalam kotak dengan energi kinetik nol dan energi potensial nol.

Contoh

Sebuah partikel bermassa  $2,00 \times 10^{-26}$  g berada dalam kotak satu dimensi sepanjang 4,00 nm. Tentukan frekuensi dan panjang gelombang foton yang dipancarkan ketika partikel ini berpindah dari tingkat  $n = 3$  ke tingkat  $n = 2$ .

Berdasarkan kekekalan energi, energi  $h\nu$  dari foton yang dipancarkan sama dengan selisih energi antara dua keadaan stasioner [Pers. (1.4); lihat juga Bagian 9.9]:

$$h\nu = E_{\text{atas}} - E_{\text{bawah}} = n_u^2 h^2 / (8ml^2) - n_l^2 h^2 / (8ml^2)$$

$$\nu = [(n_u^2 - n_l^2)h] / (8ml^2) = [(3^2 - 2^2)(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})] / [8(2,00 \times 10^{-29} \text{ kg})(4,00 \times 10^{-9} \text{ m})^2]$$

$$\nu = 1,29 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

di mana  $u$  dan  $l$  menyatakan tingkat atas dan bawah. Penggunaan  $\lambda\nu = c$  memberikan  $\lambda = 2,32 \times 10^{-4}$  m. Kesalahan umum mahasiswa adalah menyamakan  $h\nu$  dengan energi salah satu keadaan, bukan dengan selisih energi antar-keadaan.

Latihan: Untuk elektron dalam kotak satu dimensi tertentu, transisi dengan panjang gelombang terpanjang terjadi pada 400 nm. Tentukan panjang kotak. Jawaban: 0,603 nm.

Substitusi (2.19) ke dalam (2.17) memberikan fungsi gelombang

$$\psi_{ii} = B \sin(n\pi x/l), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.21)$$

Penggunaan tanda negatif di depan  $n\pi$  tidak memberikan solusi independen lain. Karena  $\sin(-u) = -\sin u$ , kita hanya memperoleh konstanta  $-1$  kali solusi dengan tanda positif.

Konstanta  $B$  dalam Pers. (2.21) masih sembarang. Untuk menentukan nilainya, kita gunakan syarat normalisasi, Pers. (1.24) dan (1.22):

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^0 |\psi_i|^2 dx + \int_0^l |\psi_{ii}|^2 dx + \int_l^{\infty} |\psi_{iii}|^2 dx = 1$$

$$|B|^2 \int_0^l \sin^2(n\pi x/l) dx = 1 = |B|^2 l/2 \quad (2.22)$$

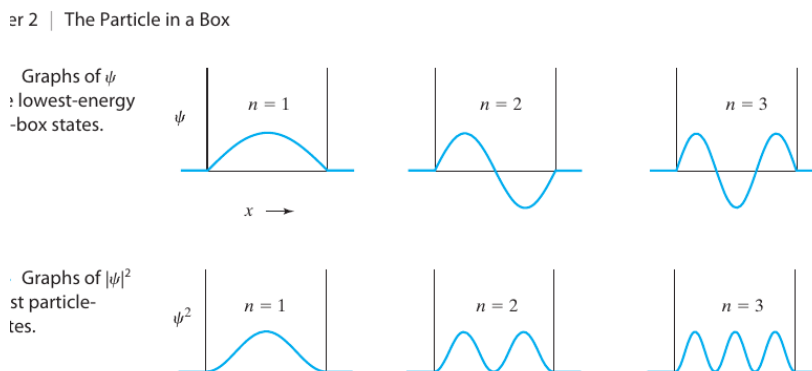
dengan integral dievaluasi menggunakan Pers. (A.2) dalam Lampiran. Kita memperoleh

$$|B| = (2/l)^{1/2}$$

Perhatikan bahwa hanya nilai mutlak B yang telah ditemukan. B dapat bernilai  $-(2/l)^{1/2}$  maupun  $(2/l)^{1/2}$ . Selain itu, B tidak harus merupakan bilangan real. Kita dapat menggunakan bilangan kompleks apa pun dengan nilai mutlak  $(2/l)^{1/2}$ . Yang dapat kita nyatakan adalah  $B = (2/l)^{1/2}e^{i\alpha}$ , dengan  $\alpha$  adalah fase B dan dapat bernilai berapa pun dalam rentang 0 sampai  $2\pi$  (Bagian 1.7). Dengan memilih fase sama dengan nol, fungsi gelombang keadaan stasioner untuk partikel dalam kotak ditulis

$$\psi_{ii} = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.23)$$

Grafik fungsi gelombang dan kerapatan probabilitas ditunjukkan pada Gambar 2.3 dan 2.4.



Gambar 2.3 Grafik  $\psi$  untuk tiga keadaan partikel-dalam-kotak berenergi terendah. Gambar 2.4 Grafik  $|\psi|^2$  untuk keadaan-keadaan partikel-dalam-kotak terendah.

Bilangan  $n$  dalam energi (2.20) dan fungsi gelombang (2.23) disebut bilangan kuantum. Setiap nilai berbeda dari bilangan kuantum  $n$  memberikan fungsi gelombang berbeda dan keadaan berbeda.

Fungsi gelombang bernilai nol pada titik-titik tertentu; titik-titik ini disebut simpul. Setiap kenaikan satu pada nilai bilangan kuantum  $n$  membuat  $\psi$  mempunyai satu simpul tambahan. Keberadaan simpul dalam  $\psi$  dan  $|\psi|^2$  mungkin tampak mengejutkan. Misalnya, untuk  $n = 2$ , Gambar 2.4 menyatakan bahwa probabilitas menemukan partikel di pusat kotak pada  $x = l/2$  adalah nol. Bagaimana partikel dapat berpindah dari satu sisi kotak ke sisi lainnya tanpa pernah ditemukan di pusat? Paradoks tampak ini muncul karena kita mencoba memahami gerak partikel mikroskopik dengan pengalaman sehari-hari tentang gerak partikel makroskopik. Namun, sebagaimana dicatat dalam Bab 1, elektron dan “partikel” mikroskopik lain tidak dapat dideskripsikan secara penuh dan benar menggunakan konsep fisika klasik yang diambil dari dunia makroskopik.

Gambar 2.4 menunjukkan bahwa probabilitas menemukan partikel pada berbagai tempat di dalam kotak sangat berbeda dari hasil klasik. Secara klasik, partikel dengan energi tetap dalam kotak memantul bolak-balik secara elastis di antara dua dinding dan bergerak dengan kelajuan konstan. Maka partikel sama mungkin ditemukan pada setiap titik di dalam kotak. Secara mekanika kuantum, kita menemukan probabilitas maksimum di pusat kotak untuk tingkat energi terendah. Ketika menuju tingkat energi yang lebih tinggi dengan lebih banyak simpul, maksimum dan minimum probabilitas menjadi semakin berdekatan, dan variasi probabilitas sepanjang kotak akhirnya menjadi tidak terdeteksi. Untuk bilangan kuantum yang sangat tinggi, kita mendekati hasil klasik berupa kerapatan probabilitas seragam.

Hasil bahwa pada limit bilangan kuantum besar mekanika kuantum beralih menjadi mekanika klasik dikenal sebagai prinsip korespondensi Bohr. Karena mekanika Newton berlaku untuk benda makroskopik yang bergerak dengan kelajuan jauh lebih kecil daripada kelajuan cahaya, kita berharap mekanika kuantum nonrelativistik memberikan jawaban yang sama dengan mekanika klasik untuk benda makroskopik. Karena sangat kecilnya konstanta Planck, kuantisasi energi tidak teramati untuk benda makroskopik. Karena massa partikel dan kuadrat panjang kotak muncul pada penyebut Pers. (2.20), objek makroskopik dalam kotak makroskopik yang memiliki energi gerak makroskopik akan mempunyai nilai  $n$  yang sangat besar; maka, menurut prinsip korespondensi, objek itu akan menunjukkan perilaku klasik.

Kita mempunyai satu himpunan lengkap fungsi gelombang, masing-masing bersesuaian dengan energi berbeda dan dicirikan oleh bilangan kuantum  $n$ , yaitu bilangan bulat positif. Misalkan subskrip  $i$  menyatakan fungsi gelombang tertentu dengan nilai  $n_i$  sebagai bilangan kuantumnya:

$$\psi_i = (2/l)^{1/2} \sin(n_i \pi x / l), \quad 0 < x < l$$

$$\psi_i = 0 \text{ di tempat lain}$$

Karena fungsi gelombang telah dinormalisasi, kita mempunyai

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j \, dx = 1 \text{ jika } i = j \quad (2.24)$$

Sekarang kita menanyakan nilai integral ini jika menggunakan fungsi gelombang yang bersesuaian dengan tingkat energi berbeda:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j \, dx = \int_0^l (2/l)^{1/2} \sin(n_i \pi x / l) (2/l)^{1/2} \sin(n_j \pi x / l) \, dx, \quad n_i \neq n_j$$

Penggunaan Pers. (A.5) dalam Lampiran memberikan

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = (2/l) \{ \sin[(n_i - n_j)\pi]/[2(n_i - n_j)\pi/l] - \sin[(n_i + n_j)\pi]/[2(n_i + n_j)\pi/l] \} = 0 \quad (2.25)$$

karena  $\sin m\pi = 0$  untuk  $m$  bilangan bulat. Jadi, kita mempunyai

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = 0, \quad i \neq j \quad (2.26)$$

Jika (2.26) berlaku, fungsi  $\psi_i$  dan  $\psi_j$  dikatakan saling ortogonal untuk  $i \neq j$ . Kita dapat menggabungkan (2.24) dan (2.26) dengan menulis

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \psi_j dx = \delta_{ij} \quad (2.27)$$

Simbol  $\delta_{ij}$  disebut delta Kronecker, dinamai dari seorang matematikawan. Nilainya 1 ketika kedua indeks  $i$  dan  $j$  sama, dan nilainya 0 ketika  $i$  dan  $j$  tidak sama:

$$\delta_{ij} = 0 \text{ untuk } i \neq j; \quad \delta_{ij} = 1 \text{ untuk } i = j \quad (2.28)$$

Sifat (2.27) dari fungsi gelombang disebut ortonormalitas. Kita baru membuktikan ortonormalitas untuk fungsi gelombang partikel dalam kotak. Kita akan membuktikannya secara lebih umum dalam Bagian 7.2.

Anda mungkin merasa bingung oleh Pers. (2.26) dan bertanya mengapa kita ingin mengalikan fungsi gelombang satu keadaan dengan fungsi gelombang keadaan lain. Nanti akan kita lihat, misalnya dalam Bagian 7.3, bahwa sering kali bermanfaat menggunakan persamaan yang memuat jumlah yang melibatkan semua fungsi gelombang suatu sistem, dan persamaan seperti itu dapat menghasilkan integral seperti pada (2.26).

Cara yang lebih ketat untuk memandang partikel dalam kotak dengan dinding tak hingga adalah mula-mula memperlakukan partikel dalam kotak dengan loncatan energi potensial berhingga pada dinding-dindingnya, lalu mengambil limit ketika loncatan  $V$  menjadi tak hingga. Ketika limit diambil, hasilnya sama dengan (2.20) dan (2.23), lihat Soal 2.22.

Kita baru mempertimbangkan keadaan stasioner partikel dalam kotak satu dimensi. Untuk contoh keadaan tak stasioner dari sistem ini, lihat contoh menjelang akhir Bagian 7.8.

Beberapa simulasi komputer daring tentang partikel dalam kotak dapat ditemukan pada [www.chem.uci.edu/undergraduate/applets/dwell/dwell.htm](http://www.chem.uci.edu/undergraduate/applets/dwell/dwell.htm), yang menunjukkan efek terhadap fungsi gelombang dan tingkat energi ketika penghalang dengan tinggi dan lebar variabel diperkenalkan di tengah kotak; [web.williams.edu/wp-etc/chemistry/dbingemann/Chem153/particle.html](http://web.williams.edu/wp-etc/chemistry/dbingemann/Chem153/particle.html), yang menunjukkan kuantisasi dengan memplot solusi persamaan Schrödinger ketika energi dan panjang kotak diubah; dan

falstad.com/qm1d/, yang menunjukkan keadaan tak bergantung waktu maupun bergantung waktu, lihat Soal 7.47.

## 2.3 Partikel Bebas dalam Satu Dimensi

Yang dimaksud partikel bebas adalah partikel yang sama sekali tidak dikenai gaya. Untuk partikel bebas, integrasi (1.12) menunjukkan bahwa energi potensial tetap konstan berapa pun nilai  $x$ . Karena pemilihan tingkat nol energi bersifat sembarang, kita dapat menetapkan  $V(x) = 0$ . Persamaan Schrödinger (1.19) menjadi

$$d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)E\psi = 0 \quad (2.29)$$

Persamaan (2.29) sama dengan Pers. (2.10), kecuali pada syarat batasnya. Karena itu, solusi umum (2.29) adalah (2.13):

$$\psi = c_1 e^{i(2mE)^{1/2}x/\hbar} + c_2 e^{-i(2mE)^{1/2}x/\hbar} \quad (2.30)$$

Syarat batas apa yang dapat kita kenakan? Masuk akal untuk mempostulatkan, karena  $\psi^*\psi dx$  menyatakan probabilitas, bahwa  $\psi$  tetap berhingga ketika  $x$  menuju  $\pm\infty$ . Jika energi  $E$  kurang dari nol, syarat batas ini akan dilanggar, sebab untuk  $E < 0$  kita mempunyai

$$i(2mE)^{1/2} = i(-2m|E|)^{1/2} = i \cdot i \cdot (2m|E|)^{1/2} = -(2m|E|)^{1/2}$$

sehingga suku pertama dalam (2.30) akan menjadi tak hingga ketika  $x$  mendekati minus tak hingga. Demikian pula, jika  $E$  negatif, suku kedua dalam (2.30) menjadi tak hingga ketika  $x$  mendekati plus tak hingga. Jadi syarat batas menuntut

$$E \geq 0 \quad (2.31)$$

untuk partikel bebas. Fungsi gelombangnya berosilasi dan merupakan kombinasi linear dari suku sinus dan kosinus [Pers. (2.15)]. Untuk partikel bebas, energi tidak terkuantisasi; semua energi tak negatif diizinkan. Karena kita menetapkan  $V = 0$ , energi  $E$  dalam kasus ini seluruhnya merupakan energi kinetik. Jika kita mencoba mengevaluasi konstanta sembarang  $c_1$  dan  $c_2$  melalui normalisasi, kita akan menemukan bahwa integral  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\psi(x) dx$  tak hingga. Dengan kata lain, fungsi gelombang partikel bebas tidak dapat dinormalisasi dalam pengertian biasa. Hal ini diharapkan secara fisik karena tidak ada alasan bagi probabilitas menemukan partikel bebas untuk mendekati nol ketika  $x$  menuju  $\pm\infty$ .

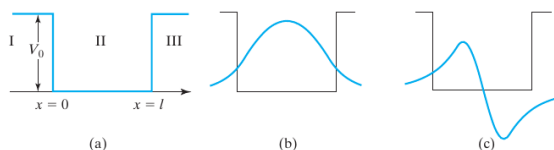
Masalah partikel bebas merupakan situasi tidak realistis karena kita tidak benar-benar dapat mempunyai partikel yang tidak berinteraksi dengan partikel lain mana pun di alam semesta.

## 2.4 Partikel dalam Sumur Persegi Panjang

Pertimbangkan partikel dalam kotak satu dimensi dengan dinding yang tingginya berhingga (Gambar 2.5a). Fungsi energi potensialnya adalah  $V = V_0$  untuk  $x < 0$ ,  $V = 0$  untuk  $0 \leq x \leq l$ , dan  $V = V_0$  untuk  $x > l$ . Ada dua kasus yang harus dikaji, bergantung pada apakah energi partikel  $E$  lebih kecil atau lebih besar daripada  $V_0$ .

Consider a particle in a one-dimensional box with walls of finite height (Fig. 2.5a). The potential-energy function is  $V = V_0$  for  $x < 0$ ,  $V = 0$  for  $0 \leq x \leq l$ , and  $V = V_0$  for  $x > l$ . There are two cases to examine, depending on whether the particle's energy  $E$  is less than or greater than  $V_0$ .

**FIGURE 2.5** (a) Potential energy for a particle in a one-dimensional rectangular well. (b) The ground-state wave function for this potential. (c) The first excited-state wave function.



*Gambar 2.5 (a) Energi potensial untuk partikel dalam sumur persegi panjang satu dimensi. (b) Fungsi gelombang keadaan dasar untuk potensial ini. (c) Fungsi gelombang keadaan tereksitasi pertama.*

Pertama kita pertimbangkan  $E < V_0$ . Persamaan Schrödinger (1.19) pada daerah I dan III adalah  $d^2\psi/dx^2 + (2m/\hbar^2)(E - V_0)\psi = 0$ . Ini adalah persamaan diferensial linear homogen dengan koefisien konstan, dan persamaan bantu (2.7) adalah  $s^2 + (2m/\hbar^2)(E - V_0) = 0$  dengan akar  $s = \pm(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}$ . Karena itu,

$$\psi_i = C \exp[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x] + D \exp[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x]$$

$$\psi_{iii} = F \exp[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x] + G \exp[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x]$$

dengan C, D, F, dan G adalah konstanta.

Seperti pada Bagian 2.3, kita harus mencegah  $\psi_i$  menjadi tak hingga ketika  $x \rightarrow -\infty$ . Karena kita mengandaikan  $E < V_0$ , besaran  $(V_0 - E)^{1/2}$  adalah bilangan real positif, dan agar  $\psi_i$  tetap berhingga ketika  $x \rightarrow -\infty$ , kita harus mempunyai  $D = 0$ . Demikian pula, agar  $\psi_{iii}$  tetap berhingga ketika  $x \rightarrow +\infty$ , kita harus mempunyai  $F = 0$ . Karena itu,

$$\psi_i = C \exp[(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x], \quad \psi_{iii} = G \exp[-(2m/\hbar^2)^{1/2}(V_0 - E)^{1/2}x]$$

Pada daerah II,  $V = 0$ , persamaan Schrödinger adalah (2.10) dan solusinya adalah (2.15):

$$\psi_{ii} = A \cos[(2m/\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}x] + B \sin[(2m/\hbar^2)^{1/2}E^{1/2}x] \quad (2.32)$$

Untuk menyelesaikan masalah, kita harus menerapkan syarat batas. Seperti pada partikel dalam kotak ber dinding tak hingga, kita menuntut fungsi gelombang kontinu pada  $x = 0$  dan  $x = l$ ; jadi  $\psi_i(0) = \psi_{ii}(0)$  dan  $\psi_{ii}(l) = \psi_{iii}(l)$ . Fungsi gelombang mempunyai empat konstanta sembarang, sehingga diperlukan lebih dari dua syarat batas ini. Selain menuntut  $\psi$  kontinu, kita juga menuntut turunannya  $d\psi/dx$  kontinu di mana-mana. Untuk membenarkan syarat ini, perhatikan bahwa jika  $d\psi/dx$  berubah secara diskontinu pada suatu titik, turunannya, yaitu laju perubahan sesaat  $d^2\psi/dx^2$ , akan menjadi tak hingga pada titik itu. Namun, untuk partikel dalam sumur persegi panjang, persamaan Schrödinger  $d^2\psi/dx^2 = (2m/\hbar^2)(V - E)\psi$  tidak memuat sesuatu yang tak hingga di ruas kanan, sehingga  $d^2\psi/dx^2$  tidak dapat menjadi tak hingga. [Untuk argumen yang lebih ketat, lihat D. Branson, *Am. J. Phys.*, 47, 1000 (1979).] Karena itu,  $d\psi_i/dx = d\psi_{ii}/dx$  pada  $x = 0$  dan  $d\psi_{ii}/dx = d\psi_{iii}/dx$  pada  $x = l$ .

Dari  $\psi_i(0) = \psi_{ii}(0)$ , kita memperoleh  $C = A$ . Dari  $\psi_i'(0) = \psi_{ii}'(0)$ , kita memperoleh (Soal 2.21a)  $B = (V_0 - E)^{1/2}A/E^{1/2}$ . Dari  $\psi_{ii}(l) = \psi_{iii}(l)$ , kita memperoleh persamaan rumit yang memungkinkan  $G$  ditemukan dalam fungsi  $A$ . Konstanta  $A$  diperoleh melalui normalisasi.

Dengan mengambil  $\psi_{ii}'(l) = \psi_{iii}'(l)$ , membaginya dengan  $\psi_{ii}(l) = \psi_{iii}(l)$ , dan menyatakan  $B$  dalam fungsi  $A$ , kita memperoleh persamaan berikut untuk tingkat energi (Soal 2.21b):

$$(2E - V_0) \sin[(2mE)^{1/2}l/\hbar] = 2(V_0E - E^2)^{1/2} \cos[(2mE)^{1/2}l/\hbar] \quad (2.33)$$

[Meskipun  $E = 0$  memenuhi (2.33), nilai itu bukan nilai energi yang diizinkan karena menghasilkan  $\psi = 0$  (Soal 2.30).] Dengan mendefinisikan konstanta tak berdimensi  $\varepsilon$  dan  $\beta$  sebagai

$$\varepsilon \equiv E/V_0 \text{ dan } \beta \equiv (2mV_0)^{1/2}l/\hbar \quad (2.34)$$

kita membagi (2.33) dengan  $V_0$  dan memperoleh

$$(2\varepsilon - 1) \sin(\beta\varepsilon^{1/2}) - 2(\varepsilon - \varepsilon^2)^{1/2} \cos(\beta\varepsilon^{1/2}) = 0 \quad (2.35)$$

Hanya nilai-nilai  $E$  tertentu yang memenuhi (2.33) yang memberikan fungsi gelombang kontinu dan mempunyai turunan kontinu, sehingga tingkat energi terkuantisasi untuk  $E < V_0$ .

Untuk menemukan tingkat energi yang diizinkan, kita dapat memplot ruas kiri (2.35) terhadap  $\varepsilon$  untuk  $0 < \varepsilon < 1$  dan mencari titik tempat kurva memotong sumbu horizontal (lihat juga Soal 4.31c). Kajian terperinci (Merzbacher, Bagian 6.8) menunjukkan bahwa jumlah tingkat energi yang diizinkan dengan  $E < V_0$  adalah  $N$ , dengan  $N$  memenuhi

$$N - 1 < \beta/\pi \leq N, \quad \text{dengan } \beta \equiv (2mV_0)^{1/2}l/\hbar \quad (2.36)$$

Sebagai contoh, jika  $V_0 = \hbar^2/ml^2$ , maka  $\beta/\pi = 2(2)^{1/2} = 2,83$ , dan  $N = 3$ .

Gambar 2.5 menunjukkan  $\psi$  untuk dua tingkat energi terendah. Fungsi gelombang berosilasi di dalam kotak dan meluruh secara eksponensial di luar kotak. Ternyata jumlah simpul bertambah satu untuk setiap tingkat yang lebih tinggi.

Sejauh ini kita hanya mempertimbangkan keadaan dengan  $E < V_0$ . Untuk  $E > V_0$ , besaran  $(V_0 - E)^{1/2}$  bersifat imajiner, dan alih-alih meluruh menuju nol ketika  $x$  menuju  $\pm\infty$ ,  $\psi_i$  dan  $\psi_{iii}$  berosilasi, mirip dengan  $\psi$  partikel bebas. Kita tidak lagi mempunyai alasan untuk menetapkan  $D$  dalam  $\psi_i$  dan  $F$  dalam  $\psi_{iii}$  sama dengan nol, dan dengan konstanta tambahan ini tersedia untuk memenuhi syarat batas pada  $\psi$  dan  $\psi'$ , ditemukan bahwa  $E$  tidak perlu dibatasi agar diperoleh fungsi gelombang yang berperilaku baik. Karena itu, semua energi di atas  $V_0$  diizinkan.

Keadaan yang memenuhi  $\psi \rightarrow 0$  ketika  $x \rightarrow \infty$  dan ketika  $x \rightarrow -\infty$  disebut keadaan terikat. Untuk keadaan terikat, probabilitas signifikan untuk menemukan partikel hanya ada dalam daerah ruang yang berhingga. Untuk keadaan tak terikat,  $\psi$  tidak menuju nol ketika  $x \rightarrow \pm\infty$  dan tidak dapat dinormalisasi. Untuk partikel dalam sumur persegi panjang, keadaan dengan  $E < V_0$  bersifat terikat dan keadaan dengan  $E > V_0$  bersifat tak terikat. Untuk partikel dalam kotak dengan dinding setinggi tak hingga, semua keadaan adalah keadaan terikat. Untuk partikel bebas, semua keadaan adalah keadaan tak terikat.

Untuk simulasi daring partikel dalam sumur, buka [www.falstad.com/qm1d](http://www.falstad.com/qm1d) dan pilih Finite Well pada kotak Setup. Anda dapat mengubah lebar dan kedalaman sumur serta melihat pengaruhnya terhadap tingkat energi dan fungsi gelombang.

## 2.5 Penerowongan

Untuk partikel dalam sumur persegi panjang (Bagian 2.4), Gambar 2.5 dan persamaan untuk  $\psi_i$  serta  $\psi_{iii}$  menunjukkan bahwa untuk keadaan terikat terdapat probabilitas tak nol untuk menemukan partikel di daerah I dan III, tempat energi totalnya  $E$  lebih kecil daripada energi potensialnya  $V = V_0$ . Secara klasik, perilaku ini tidak diizinkan. Persamaan klasik  $E = T + V$

dan  $T \geq 0$ , dengan  $T$  adalah energi kinetik, berarti bahwa  $E$  tidak dapat lebih kecil daripada  $V$  dalam mekanika klasik.

Pertimbangkan partikel dalam kotak satu dimensi dengan dinding yang tinggi dan ketebalannya berhingga (Gambar 2.6). Secara klasik, partikel tidak dapat keluar dari kotak kecuali energinya lebih besar daripada penghalang energi potensial  $V_0$ . Namun, perlakuan mekanika kuantum, yang tidak disajikan di sini, menunjukkan bahwa terdapat probabilitas berhingga bagi partikel dengan energi total lebih kecil daripada  $V_0$  untuk ditemukan di luar kotak.

is most prevalent with particles of small mass. (Note that the greater the mass  $m$ , the more rapidly the functions  $\psi_I$  and  $\psi_{III}$  of Section 2.4 die away to zero.) Electrons tunnel quite readily. Hydrogen atoms and ions tunnel more readily than heavier atoms.

The emission of alpha particles from a radioactive nucleus involves tunneling of the alpha particles through the potential-energy barrier produced by the short-range attractive nuclear forces and the Coulombic repulsive force between the daughter nucleus and the alpha particle. The  $\text{NH}_3$  molecule is pyramidal. There is a potential-energy barrier to inversion of the molecule, with the potential-energy maximum occurring at the planar configuration. The hydrogen atoms can tunnel through this barrier, thereby inverting the molecule. In  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  there is a barrier to internal rotation, with a potential-energy

**FIGURE 2.6** Potential energy for a particle in a one-dimensional box of finite height and thickness.



*Gambar 2.6 Energi potensial untuk partikel dalam kotak satu dimensi dengan tinggi dan ketebalan berhingga.*

Istilah penerowongan menunjuk pada penetrasi partikel ke dalam daerah yang secara klasik terlarang, seperti pada Gambar 2.5, atau lewatnya partikel menembus penghalang energi potensial yang tingginya melebihi energi partikel. Karena penerowongan merupakan efek kuantum, probabilitas terjadinya makin besar ketika perilaku partikel makin tidak klasik. Oleh karena itu, penerowongan paling menonjol pada partikel bermassa kecil. Perhatikan bahwa semakin besar massa  $m$ , semakin cepat fungsi  $\psi_I$  dan  $\psi_{III}$  pada Bagian 2.4 meluruh menuju nol. Elektron menembus secara cukup mudah. Atom dan ion hidrogen menembus lebih mudah daripada atom yang lebih berat.

Emisi partikel alfa dari inti radioaktif melibatkan penerowongan partikel alfa melalui penghalang energi potensial yang dihasilkan oleh gaya inti tarik jarak pendek dan gaya tolak Coulomb antara inti anak dan partikel alfa. Molekul  $\text{NH}_3$  berbentuk piramidal. Terdapat penghalang energi potensial untuk inversi molekul, dengan maksimum energi potensial terjadi pada konfigurasi planar. Atom hidrogen dapat menerowong melalui penghalang ini, sehingga menginversi molekul. Dalam  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  terdapat penghalang terhadap rotasi internal, dengan maksimum energi potensial pada posisi hidrogen yang saling menutupi (eclipsed). Hidrogen dapat menerowong melalui penghalang ini dari satu posisi staggered ke posisi staggered

berikutnya. Penerowongan elektron penting dalam reaksi oksidasi-reduksi dan dalam proses elektroda. Penerowongan biasanya berkontribusi secara signifikan terhadap laju reaksi kimia yang melibatkan transfer atom hidrogen. Lihat R. P. Bell, *The Tunnel Effect in Chemistry*, Chapman & Hall, 1980.

Penerowongan atom H terjadi dalam beberapa reaksi yang dikatalisis enzim; lihat *Quantum Tunnelling in Enzyme-Catalyzed Reactions*, R. Allemann dan N. Scrutton (eds.), RSC Publishing, 2009.

Mikroskop penerowongan pindai, yang ditemukan pada tahun 1981, menggunakan penerowongan elektron melalui ruang antara ujung yang sangat halus dari kawat logam dan permukaan padatan penghantar listrik untuk menghasilkan citra atom-atom individual pada permukaan padatan. Tegangan kecil diterapkan antara padatan dan kawat, dan ketika ujung digerakkan melintasi permukaan pada ketinggian beberapa angstrom, tinggi ujung disesuaikan agar arus yang mengalir tetap konstan. Plot tinggi ujung terhadap posisi memberikan citra permukaan.

## Ringkasan

- Solusi umum persamaan diferensial linear homogen orde dua berkoefisien konstan  $y''(x) + py'(x) + qy(x) = 0$  adalah  $y = c_1e^{s_1x} + c_2e^{s_2x}$ , dengan  $s_1$  dan  $s_2$  merupakan solusi persamaan bantu  $s^2 + ps + q = 0$ .
- Untuk partikel dalam kotak satu dimensi, dengan energi potensial  $V = 0$  untuk  $0 \leq x \leq l$  dan  $V = \infty$  di tempat lain, fungsi gelombang keadaan stasioner dan energinya adalah  $\psi = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$  untuk  $0 \leq x \leq l$ ,  $\psi = 0$  di tempat lain, dan  $E = n^2h^2/(8ml^2)$ , dengan  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Jumlah simpul, yaitu tempat  $\psi = 0$ , bertambah satu untuk setiap kenaikan satu pada bilangan kuantum  $n$ . Fungsi gelombangnya ortonormal [Pers. (2.27)].
- Untuk partikel bebas, yaitu  $V = 0$  di mana-mana, semua energi tak negatif diizinkan, dan fungsi gelombangnya tidak dapat dinormalisasi dalam pengertian biasa.
- Partikel dalam sumur persegi panjang satu dimensi dengan dinding berhingga mempunyai jumlah keadaan terikat yang berhingga [Pers. (2.36)]. Fungsi gelombang keadaan terikat berosilasi di dalam sumur dan meluruh secara eksponensial menuju nol di luar sumur. Energi keadaan tak terikat tidak terkuantisasi.
- Penerowongan adalah penetrasi partikel ke daerah yang secara klasik terlarang atau lewatnya partikel melalui penghalang energi potensial yang tingginya lebih besar daripada energi partikel.

## Soal

Bagian	2.1	2.2	2.3	2.4 / umum
Soal	2.1–2.4	2.5–2.19	2.20	2.21–2.30; umum 2.31–2.32

2.1 (a) Selesaikan  $y''(x) + y'(x) - 6y(x) = 0$ . (b) Evaluasi konstanta sembarang dalam solusi jika syarat batasnya adalah  $y = 0$  pada  $x = 0$  dan  $y' = 1$  pada  $x = 0$ .

2.2 Jika  $y = c_1 e^{(1+i)x} + c_2 e^{(1-i)x}$ , dengan  $c_1$  dan  $c_2$  konstanta, tentukan persamaan diferensial linear homogen orde dua dengan koefisien konstan yang dipenuhi oleh  $y$ .

2.3 (a) Untuk kasus akar persamaan bantu yang sama,  $s_1 = s_2 = s$ , kita baru menemukan satu solusi independen dari persamaan diferensial linear homogen orde dua, yaitu  $e^{sx}$ . Verifikasilah bahwa  $x e^{sx}$  adalah solusi kedua dalam kasus ini. (b) Selesaikan  $y''(x) - 2y'(x) + y(x) = 0$ .

2.4 Untuk setiap pilihan  $F$  berikut dalam hukum kedua Newton (1.8), klasifikasikan (1.8) sebagai persamaan diferensial linear atau nonlinear;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , dan  $k$  adalah konstanta. (a)  $F = c$ ; (b)  $F = -kx$ ; (c)  $F = -ax^3$ ; (d)  $F = b \sin ax$ ; (e)  $F = a - kx$ . [Sistem mekanika klasik yang menunjukkan perilaku kacau (Bagian 1.4) mematuhi persamaan diferensial nonlinear, tetapi tidak semua persamaan diferensial nonlinear menimbulkan perilaku kacau.]

2.5 Benar atau salah? (a) Energi keadaan dasar partikel dalam kotak (PIB) adalah nol. (b) Tingkat energi PIB berjarak sama. (c) Kenaikan energi keadaan stasioner PIB bersesuaian dengan kenaikan jumlah simpul dalam fungsi gelombang. (d) Setiap solusi persamaan Schrödinger tak bergantung waktu untuk PIB adalah fungsi gelombang keadaan stasioner yang diizinkan. (e) Transisi PIB yang menyerap foton dengan panjang gelombang terbesar adalah dari tingkat  $n = 1$  ke tingkat  $n = 2$ .

2.6 Untuk partikel dalam kotak satu dimensi sepanjang  $l$ , pertimbangkan interval sangat kecil sepanjang  $dl$  yang terletak di dalam kotak. Untuk setiap keadaan stasioner berikut, nyatakan lokasi interval ini yang memberikan probabilitas maksimum dan minimum untuk menemukan partikel dalam interval tersebut. (a)  $n = 1$ ; (b)  $n = 2$ ; (c)  $n = 3$ .

2.7 Pertimbangkan partikel dengan bilangan kuantum  $n$  yang bergerak dalam kotak satu dimensi sepanjang  $l$ . (a) Tentukan probabilitas menemukan partikel di seperempat kiri kotak.

(b) Untuk nilai  $n$  berapa probabilitas ini maksimum? (c) Berapa limit probabilitas ini ketika  $n \rightarrow \infty$ ? (d) Prinsip apa yang diilustrasikan pada (c)?

2.8 Pertimbangkan sebuah elektron dalam kotak satu dimensi sepanjang  $2,000 \text{ \AA}$  dengan ujung kiri kotak pada  $x = 0$ . (a) Misalkan kita mempunyai satu juta sistem seperti ini, masing-masing dalam keadaan  $n = 1$ , dan kita mengukur koordinat  $x$  elektron pada setiap sistem. Kira-kira berapa kali elektron ditemukan antara  $0,600 \text{ \AA}$  dan  $0,601 \text{ \AA}$ ? Anggap interval tersebut sangat kecil. Petunjuk: periksa apakah kalkulator Anda disetel ke derajat atau radian. (b) Misalkan kita mempunyai banyak sistem seperti ini, masing-masing dalam keadaan  $n = 1$ , lalu kita mengukur koordinat  $x$  elektron pada setiap sistem dan menemukan elektron antara  $0,700 \text{ \AA}$  dan  $0,701 \text{ \AA}$  dalam 126 pengukuran. Dalam kira-kira berapa pengukuran elektron akan ditemukan antara  $1,000 \text{ \AA}$  dan  $1,001 \text{ \AA}$ ?

2.9 (a) Sketsalah grafik kasar  $\psi$  dan  $\psi^2$  untuk keadaan partikel dalam kotak  $n = 4$  dan  $n = 5$ . (b) Gunakan kalkulus untuk menemukan kemiringan kurva  $\psi^2$  untuk  $n = 4$  pada  $x = 1/2$  dan periksa bahwa kurva Anda digambar dengan kemiringan yang benar.

2.10 Gambaran yang sangat kasar tentang elektron valensi dalam atom atau molekul memperlakukannya sebagai partikel dalam kotak satu dimensi yang panjangnya berorde ukuran atom dan molekul. (a) Untuk elektron dalam kotak satu dimensi sepanjang  $1,0 \text{ \AA}$ , hitung pemisahan antara dua tingkat energi terendah. (b) Hitung panjang gelombang foton yang bersesuaian dengan transisi antara kedua tingkat ini. (c) Di bagian mana dari spektrum elektromagnetik panjang gelombang ini berada?

2.11 Untuk objek makroskopik bermassa  $1,0 \text{ g}$  yang bergerak dengan kelajuan  $1,0 \text{ cm/s}$  dalam kotak satu dimensi sepanjang  $1,0 \text{ cm}$ , tentukan bilangan kuantum  $n$ .

2.12 Ketika partikel bermassa  $9,1 \times 10^{-28} \text{ g}$  dalam kotak satu dimensi tertentu berpindah dari tingkat  $n = 5$  ke tingkat  $n = 2$ , ia memancarkan foton berfrekuensi  $6,0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Tentukan panjang kotak.

2.13 Ketika elektron pada suatu tingkat energi tereksitasi tertentu dalam kotak satu dimensi sepanjang  $2,00 \text{ \AA}$  melakukan transisi ke keadaan dasar, foton dengan panjang gelombang  $8,79 \text{ nm}$  dipancarkan. Tentukan bilangan kuantum keadaan awal.

2.14 Frekuensi absorpsi  $n = 1$  ke  $n = 2$  untuk suatu partikel dalam kotak satu dimensi tertentu adalah  $6,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Tentukan frekuensi absorpsi  $n = 2$  ke  $n = 3$  untuk sistem ini.

2.15 Elektron dalam keadaan stasioner kotak satu dimensi sepanjang 0,300 nm memancarkan foton berfrekuensi  $5,05 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Tentukan bilangan kuantum awal dan akhir untuk transisi ini.

2.16 Kita akan melihat dalam Bagian 9.9 bahwa ketika partikel bermuatan dalam kotak satu dimensi (PIB) menyerap atau memancarkan foton, bilangan kuantum  $n$  harus berubah sebesar bilangan bulat ganjil:  $\Delta n = \pm 1, \pm 3, \pm 5, \dots$ . Transisi dengan perubahan  $n$  berupa bilangan genap tidak diizinkan untuk PIB. Tunjukkan bahwa frekuensi transisi yang diizinkan mempunyai bentuk  $\nu = k[h/(8ml^2)]$ , dengan  $k$  mengambil nilai-nilai bilangan bulat tertentu. Tentukan nilai  $k$  terkecil yang memungkinkan dua nilai  $\Delta n$  berbeda memberikan frekuensi emisi yang sama. Petunjuk: pertama periksa pola frekuensi transisi ketika  $n$  berubah 1 dan nilai  $n$  tingkat bawah adalah 1, 2, 3, ...; kemudian pertimbangkan  $n$  berubah 3 dengan tingkat bawah 1, 2, 3, ... .

2.17 Perlakuan kasar terhadap elektron  $\pi$  molekul terkonjugasi menganggap elektron-elektron ini bergerak dalam potensial partikel-dalam-kotak pada Gambar 2.1, dengan panjang kotak sedikit lebih besar daripada panjang rantai terkonjugasi. Prinsip eksklusi Pauli (Bab 10) memungkinkan paling banyak dua elektron menempati setiap tingkat kotak. Keduanya mempunyai spin berlawanan. Untuk 1,3-butadiena,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , ambil panjang kotak 7,0 Å dan gunakan model ini untuk memperkirakan panjang gelombang cahaya yang diserap ketika elektron  $\pi$  tereksitasi dari tingkat kotak tertinggi yang terisi ke tingkat kosong terendah pada keadaan dasar elektronik molekul. Nilai eksperimen adalah 217 nm.

2.18 Untuk partikel dalam kotak satu dimensi sepanjang  $l$ , kita dapat meletakkan titik asal koordinat di pusat kotak. Tentukan fungsi gelombang dan tingkat energi untuk pilihan titik asal ini.

2.19 Persamaan Schrödinger tak bergantung waktu partikel dalam kotak memuat konstanta  $h$  dan  $m$ , dan syarat batas melibatkan panjang kotak  $l$ . Karena itu kita mengharapkan energi keadaan stasioner menjadi fungsi dari  $h$ ,  $m$ , dan  $l$ , yaitu  $E = f(h, m, l)$ . [Kita menemukan  $E = (n^2/8)(h^2/ml^2)$ .] Buktikan bahwa satu-satunya nilai  $a$ ,  $b$ , dan  $c$  yang membuat produk  $h^a m^b l^c$  berdimensi energi adalah  $a = 2$ ,  $b = -1$ ,  $c = -2$ .

2.20 Tuliskan fungsi gelombang bergantung waktu untuk partikel bebas dengan energi  $E$ .

2.21 (a) Untuk partikel dalam sumur persegi panjang (Bagian 2.4), verifikasi bahwa  $B = (V_0 - E)^{1/2} A / E^{1/2}$ . (b) Verifikasilah Pers. (2.33).

2.22 Untuk partikel dalam sumur persegi panjang (Bagian 2.4), tunjukkan bahwa dalam limit  $V_0 \rightarrow \infty$ : (a) Pers. (2.33) memberikan  $E = n^2 h^2 / (8ml^2)$  sebagaimana Pers. (2.20); (b) fungsi gelombang menuju Pers. (2.9) dan (2.21).

2.23 Untuk elektron dalam sumur persegi panjang satu dimensi sedalam 15,0 eV dan selebar 2,00 Å, hitung jumlah keadaan terikat. Gunakan (6.107).

2.24 Tentukan tingkat energi keadaan terikat yang diizinkan untuk sistem pada Soal 2.23 dengan menggunakan kalkulator terprogram atau komputer untuk menghitung ruas kiri (2.35) ketika  $\epsilon$  berubah dari 0 sampai 1 dalam langkah kecil.

2.25 Sketsalah  $\psi$  untuk tingkat terikat berikutnya yang paling rendah pada Gambar 2.5.

2.26 Untuk partikel dalam sumur persegi panjang satu dimensi: (a) haruskah ada setidaknya satu keadaan terikat? (b) apakah  $\psi''$  kontinu pada  $x = 0$ ?

2.27 Untuk elektron dalam sumur persegi panjang tertentu dengan kedalaman 20,0 eV, tingkat energi terendah berada 3,00 eV di atas dasar sumur. Tentukan lebar sumur ini. Petunjuk: gunakan  $\tan u = \sin u / \cos u$ .

2.28 Untuk elektron dalam sumur persegi panjang tertentu dengan kedalaman 2,00 aJ, terdapat tiga tingkat energi terikat. Tentukan lebar minimum dan maksimum yang mungkin dari sumur ini. Satu attojoule (aJ) sama dengan  $10^{-18}$  J.

2.29 Untuk partikel dalam sumur persegi panjang dengan kedalaman  $V_0$  dan lebar  $l$ , nyatakan apakah jumlah tingkat energi keadaan terikat bertambah, berkurang, atau tetap sama: (a) ketika  $V_0$  bertambah pada  $l$  tetap; (b) ketika  $l$  bertambah pada  $V_0$  tetap.

2.30 Untuk kasus  $E = 0$  dari partikel dalam sumur persegi panjang berkedalaman  $V_0$ , solusi persamaan Schrödinger di dalam sumur adalah  $\psi_{ii} = ax + b$  [lihat pembahasan setelah Pers. (2.19)]. (a) Gunakan syarat batas untuk menemukan empat persamaan yang menghubungkan konstanta  $a$  dan  $b$  dengan  $C$  dan  $G$  dalam persamaan sebelum (2.32). (b) Tunjukkan bahwa jika  $C > 0$  atau jika  $C < 0$ , persamaan pada (a) mengarah pada kontradiksi bahwa  $G$  sekaligus lebih kecil dan lebih besar daripada nol. Maka  $C = 0$ . (c) Tunjukkan bahwa  $C = 0$  memberikan  $\psi = 0$  di mana-mana. Maka  $E = 0$  tidak diizinkan.

2.31 Energi sebagian besar bintang berasal dari fusi inti hidrogen menjadi inti helium. Suhu bagian dalam Matahari, bintang khas, adalah  $15 \times 10^6$  K. Pada suhu ini, praktis tidak ada inti yang mempunyai energi kinetik cukup untuk mengatasi tolakan elektrostatis antarnukleus dan

saling mendekat cukup dekat agar mengalami fusi. Karena itu, ketika Eddington pada 1920 mengusulkan bahwa fusi nuklir adalah sumber energi bintang, gagasannya ditolak. Jelaskan mengapa fusi tetap terjadi di bintang, meskipun ada kesulitan tampak tersebut.

2.32 Benar atau salah? (a) Keadaan dasar PIB mempunyai bilangan kuantum  $n = 0$ . (b) Fungsi gelombang keadaan stasioner PIB diskontinu pada titik-titik tertentu. (c) Turunan pertama setiap fungsi gelombang keadaan stasioner PIB diskontinu pada titik-titik tertentu. (d) Kerapatan probabilitas maksimum untuk setiap keadaan stasioner PIB berada di pusat kotak. (e) Untuk keadaan stasioner PIB  $n = 2$ , probabilitas menemukan partikel di seperempat kiri kotak sama dengan probabilitas menemukannya di seperempat kanan kotak. Jawab soal ini dan soal berikutnya tanpa mengevaluasi integral apa pun. (f) Untuk keadaan stasioner PIB  $n = 1$ , probabilitas menemukan partikel di sepertiga kiri kotak sama dengan probabilitas menemukannya di sepertiga tengah. (g) Panjang gelombang transisi absorpsi PIB dari bilangan kuantum  $n$  ke  $n + 1$  berkurang ketika nilai bilangan kuantum  $n$  meningkat. (h) Kerapatan probabilitas untuk keadaan stasioner PIB konstan sepanjang kotak. (i) PIB mekanika kuantum mempunyai energi keadaan dasar yang lebih besar daripada energi serendah mungkin dari partikel mekanika klasik dalam kotak.

## JAWABAN LENGKAP DAN RINCI

### SOAL BAB 2 - MEKANIKA KUANTUM

*Topik: persamaan diferensial, particle in a box, partikel bebas, dan sumur persegi panjang*

Catatan notasi:  $h$  adalah konstanta Planck,  $\hbar = h/(2\pi)$ ,  $m$  adalah massa partikel,  $l$  atau  $L$  adalah panjang kotak/sumur, dan  $E$  adalah energi. Untuk partikel dalam kotak satu dimensi  $0 < x < l$  digunakan  $\psi_n(x) = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$  dan  $E_n = n^2 h^2 / (8ml^2)$ .

#### Soal 2.1. Persamaan diferensial $y'' + y' - 6y = 0$

(a) Ambil bentuk coba  $y = e^{sx}$ . Maka  $y' = se^{sx}$  dan  $y'' = s^2 e^{sx}$ . Substitusi memberi  $(s^2 + s - 6)e^{sx} = 0$ , sehingga persamaan bantu adalah  $s^2 + s - 6 = 0 = (s - 2)(s + 3)$ . Akar-akarnya  $s = 2$  dan  $s = -3$ . Jadi solusi umumnya adalah  $y(x) = C_1 e^{2x} + C_2 e^{-3x}$ .

(b) Syarat  $y(0)=0$  memberi  $C_1 + C_2 = 0$ . Turunan  $y' = 2C_1 e^{2x} - 3C_2 e^{-3x}$ , sehingga  $y'(0)=2C_1 - 3C_2 = 1$ . Karena  $C_2 = -C_1$ , diperoleh  $5C_1 = 1$ ,  $C_1 = 1/5$  dan  $C_2 = -1/5$ . Maka  $y(x) = (1/5)[e^{2x} - e^{-3x}]$ .

### Soal 2.2. Persamaan diferensial dari $y = c_1 e^{(1+i)x} + c_2 e^{(1-i)x}$

**Jawaban:** Bentuk solusi menunjukkan akar persamaan bantu  $s_1 = 1 + i$  dan  $s_2 = 1 - i$ . Maka polinom bantu adalah  $(s - (1+i))(s - (1-i)) = (s - 1)^2 + 1 = s^2 - 2s + 2$ . Jadi persamaan diferensialnya adalah  $y'' - 2y' + 2y = 0$ .

### Soal 2.3. Akar kembar dan solusi kedua

(a) Untuk akar kembar  $s$ , persamaan bantu berbentuk  $(D - s)^2 y = 0$ , atau  $y'' - 2sy' + s^2 y = 0$ . Jika  $y = xe^{(sx)}$ , maka  $y' = e^{(sx)} + sxe^{(sx)}$  dan  $y'' = 2se^{(sx)} + s^2 xe^{(sx)}$ . Substitusi memberi  $[2s + s^2 x - 2s(1+sx) + s^2 x]e^{(sx)} = 0$ . Jadi  $xe^{(sx)}$  benar merupakan solusi kedua yang independen dari  $e^{(sx)}$ .

(b) Untuk  $y'' - 2y' + y = 0$ , persamaan bantu  $s^2 - 2s + 1 = (s - 1)^2 = 0$  memiliki akar kembar  $s = 1$ . Maka solusi umumnya adalah  $y(x) = (C_1 + C_2 x)e^x$ .

### Soal 2.4. Klasifikasi linear atau nonlinear pada $m \frac{d^2x}{dt^2} = F$

(a)  $F = c$  menghasilkan  $m x'' = c$ . Ini persamaan diferensial linear tak homogen.

(b)  $F = -kx$  menghasilkan  $m x'' + kx = 0$ . Ini linear homogen.

(c)  $F = -ax^3$  menghasilkan  $m x'' + ax^3 = 0$ . Ini nonlinear karena memuat  $x^3$ .

(d)  $F = b \sin(ax)$  menghasilkan  $m x'' = b \sin(ax)$ . Ini nonlinear karena fungsi sinus dari variabel bergantung  $x$  tidak linear terhadap  $x$ .

(e)  $F = a - kx$  menghasilkan  $m x'' + kx = a$ . Ini linear tak homogen.

### Soal 2.5. Benar atau salah tentang particle in a box (PIB)

(a) Salah. Energi keadaan dasar PIB bukan nol, melainkan  $E_1 = h^2/(8ml^2)$ . Ini disebut energi titik-nol.

(b) Salah. Tingkat energi  $E_n = n^2 h^2/(8ml^2)$ , sehingga jarak  $E_{(n+1)} - E_n = (2n+1)h^2/(8ml^2)$ , tidak konstan.

(c) Benar. Untuk keadaan  $n$ , jumlah simpul internal adalah  $n - 1$ ; semakin tinggi energi, jumlah simpul bertambah.

(d) Salah. Solusi fisik harus memenuhi syarat batas  $\psi(0)=\psi(l)=0$ , ternormalisasi, tunggal, dan hingga. Tidak setiap bentuk matematis yang menyelesaikan persamaan di daerah dalam otomatis merupakan keadaan yang diizinkan.

(e) Benar. Panjang gelombang terbesar berarti energi foton terkecil. Transisi absorpsi terkecil dari keadaan dasar adalah  $n = 1$  ke  $n = 2$ .

### Soal 2.6. Probabilitas maksimum dan minimum dalam interval kecil dl

**Prinsip:** Untuk interval sangat kecil dl, probabilitas kira-kira  $|\psi_n(x)|^2 dl$ . Karena  $\psi_n = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$ , maksimum terjadi saat  $\sin^2(n\pi x/l)=1$  dan minimum saat  $\sin(n\pi x/l)=0$ .

(a)  $n = 1$ : maksimum di  $x = l/2$ . Minimum di dinding  $x = 0$  dan  $x = l$ ; jika interval harus sepenuhnya di dalam kotak, minimum didekati saat interval sangat dekat dinding.

(b)  $n = 2$ : maksimum di  $x = l/4$  dan  $x = 3l/4$ . Minimum di  $x = l/2$  dan di dinding  $x = 0, l$ .

(c)  $n = 3$ : maksimum di  $x = l/6, x = l/2$ , dan  $x = 5l/6$ . Minimum di  $x = l/3, x = 2l/3$ , dan di dinding  $x = 0, l$ .

### Soal 2.7. Probabilitas partikel berada di seperempat kiri kotak

(a)  $P = \int_0^{l/4} (2/l) \sin^2(n\pi x/l) dx$ . Dengan  $u = n\pi x/l$ , diperoleh  $P = 1/4 - \sin(n\pi/2)/(2n\pi)$ .

(b) P maksimum saat  $\sin(n\pi/2) = -1$ , yaitu  $n = 3, 7, 11, \dots$ . Karena faktor  $1/n$  makin kecil, nilai maksimum terbesar terjadi pada  $n = 3$ . Nilainya  $P = 1/4 + 1/(6\pi) \approx 0,303$ .

(c) Ketika  $n \rightarrow \infty$ , suku  $\sin(n\pi/2)/(2n\pi) \rightarrow 0$ . Jadi  $P \rightarrow 1/4$ .

(d) Hasil limit ini mengilustrasikan prinsip korespondensi: pada bilangan kuantum sangat besar, prediksi kuantum mendekati prediksi klasik, yaitu probabilitas sebanding dengan panjang interval.

### Soal 2.8. Elektron dalam kotak $L = 2,000 \text{ \AA}$

(a) Untuk  $n = 1$ , kerapatan probabilitas  $\rho(x) = (2/L) \sin^2(\pi x/L)$ . Dengan  $L = 2,000 \text{ \AA}$ ,  $x = 0,600 \text{ \AA}$ , dan  $dx = 0,001 \text{ \AA}$ :  $P \approx (2/2,000) \sin^2(\pi \cdot 0,600/2,000)(0,001) = \sin^2(0,3\pi)(0,001) \approx 6,545 \times 10^{-4}$ . Dari  $10^6$  pengukuran, jumlahnya sekitar 654,5, jadi kira-kira 655 kali.

(b) Frekuensi relatif pada interval kecil sebanding dengan  $\rho(x)$ . Karena  $\rho(1,000 \text{ \AA}) = 1$  dan  $\rho(0,700 \text{ \AA}) = \sin^2(0,35\pi) \approx 0,7939$ , maka  $N(1,000-1,001 \text{ \AA}) \approx 126 \times 1/0,7939 \approx 159$  pengukuran.

### Soal 2.9. Sketsa $\psi$ dan $\psi^2$ untuk $n = 4$ dan $n = 5$

(a) Untuk  $n = 4$ ,  $\psi$  memiliki empat setengah-gelombang di antara 0 dan 1, nol di  $x = 0, 1/4, 1/2, 3/4, 1$ . Kurva  $\psi^2$  memiliki empat puncak positif dan nol pada titik-titik tersebut. Untuk  $n = 5$ ,  $\psi$  memiliki lima setengah-gelombang, nol di  $x = 0, 1/5, 2/5, 3/5, 4/5, 1$ . Kurva  $\psi^2$  memiliki lima puncak positif.

(b) Untuk  $n = 4$ ,  $\psi^2 = (2/1) \sin^2(4\pi x/1)$ . Turunannya  $d(\psi^2)/dx = (8\pi/1^2) \sin(8\pi x/1)$ . Pada  $x = 1/2$ ,  $\sin(4\pi) = 0$ , sehingga kemiringannya 0. Maka pada  $x = 1/2$  kurva  $\psi^2$  menyentuh sumbu dengan kemiringan horizontal; sketsa harus menunjukkan node dengan tangen datar.

### Soal 2.10. Elektron dalam kotak $L = 1,0 \text{ \AA}$

(a) Pemisahan dua tingkat terendah adalah  $\Delta E = E_2 - E_1 = (4-1)h^2/(8m_e L^2) = 3h^2/(8m_e L^2)$ . Dengan  $L = 1,0 \times 10^{-10} \text{ m}$  diperoleh  $\Delta E \approx 1,807 \times 10^{-17} \text{ J} = 112,8 \text{ eV}$ .

(b) Panjang gelombang foton  $\lambda = hc/\Delta E \approx 1,099 \times 10^{-8} \text{ m} = 11,0 \text{ nm}$ .

(c) Panjang gelombang sekitar 11 nm berada pada daerah ultraviolet ekstrem/vakum, dekat batas sinar-X lunak.

### Soal 2.11. Bilangan kuantum objek makroskopik

**Jawaban:** Untuk PIB, momentum klasik kira-kira  $p = mv$  dan  $p = nh/(2l)$ , sehingga  $n = 2mvl/h$ . Dengan  $m = 1,0 \text{ g} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ,  $v = 1,0 \text{ cm/s} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ , dan  $l = 1,0 \text{ cm} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$ , diperoleh  $n \approx 3,02 \times 10^{26}$ . Nilai ini sangat besar, sehingga jarak tingkat energi praktis kontinu bagi benda makroskopik.

### Soal 2.12. Panjang kotak dari transisi $n = 5$ ke $n = 2$

**Jawaban:** Energi foton  $h\nu$  sama dengan  $E_5 - E_2 = (25-4)h^2/(8ml^2)$ . Maka  $l = [21h/(8m\nu)]^{1/2}$ . Dengan  $m = 9,1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  dan  $\nu = 6,0 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ , diperoleh  $l \approx 1,78 \times 10^{-9} \text{ m} = 1,78 \text{ nm}$ .

### Soal 2.13. Keadaan awal elektron dalam kotak $L = 2,00 \text{ \AA}$

**Jawaban:** Transisi menuju keadaan dasar berarti  $n_i \rightarrow 1$ . Energi foton  $hc/\lambda = (n_i^2 - 1)h^2/(8m_e L^2)$ . Dengan  $L = 2,00 \text{ \AA}$  dan  $\lambda = 8,79 \text{ nm}$ , diperoleh  $n_i^2 - 1 \approx 15,00$  sehingga  $n_i^2 \approx 16,00$ . Jadi  $n_i = 4$ .

### Soal 2.14. Frekuensi absorpsi $n = 2$ ke $n = 3$

**Jawaban:** Untuk PIB,  $\nu_{(a \rightarrow b)} = (b^2 - a^2)h^2/(8m_e L^2)$ . Diketahui  $\nu_{(1 \rightarrow 2)}$  sebanding dengan  $4 - 1 = 3$  dan bernilai  $6,0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Untuk  $2 \rightarrow 3$ , faktornya  $9 - 4 = 5$ . Maka  $\nu_{(2 \rightarrow 3)} = (5/3)(6,0 \times 10^{12}) = 1,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

### Soal 2.15. Transisi elektron dalam kotak $L = 0,300 \text{ nm}$

**Jawaban:**  $\Delta E = h\nu = (n_i^2 - n_f^2)h^2/(8m_e L^2)$ , sehingga  $n_i^2 - n_f^2 = 8m_e L^2 \nu / h$ . Dengan  $L = 0,300 \text{ nm}$  dan  $\nu = 5,05 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  diperoleh  $n_i^2 - n_f^2 \approx 5,00$ . Satu-satunya pasangan bilangan kuantum positif yang cocok adalah  $3^2 - 2^2 = 9 - 4 = 5$ . Jadi transisinya adalah  $n_i = 3$  ke  $n_f = 2$ .

### Soal 2.16. Frekuensi transisi yang diizinkan untuk $\Delta n$ ganjil

**Jawaban:** Misalkan tingkat bawah adalah  $n$  dan perubahan bilangan kuantum emisi/absorpsi adalah  $s = |\Delta n| = 1, 3, 5, \dots$ . Maka  $\Delta E = [(n+s)^2 - n^2]h^2/(8m_e L^2) = s(2n+s)h^2/(8m_e L^2)$ . Karena  $\nu = \Delta E/h$ , diperoleh  $\nu = k[h^2/(8m_e L^2)]$  dengan  $k = s(2n+s)$ . Nilai  $k$  yang mungkin untuk  $s$  ganjil membentuk bilangan bulat tertentu, misalnya  $s=1$  memberi  $k = 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, \dots$  dan  $s=3$  memberi  $k = 15, 21, 27, \dots$ . Nilai  $k$  terkecil yang dapat berasal dari dua  $\Delta n$  berbeda adalah  $k = 15$ , yaitu transisi  $8 \rightarrow 7$  ( $s=1, n=7$ ) dan  $4 \rightarrow 1$  ( $s=3, n=1$ ).

### Soal 2.17. Model elektron $\pi$ 1,3-butadiena

**Jawaban:** Butadiena memiliki 4 elektron  $\pi$ . Menurut prinsip Pauli, tingkat  $n = 1$  dan  $n = 2$  masing-masing terisi dua elektron. Transisi terendah adalah HOMO  $n = 2$  ke LUMO  $n = 3$ . Dengan  $l = 7,0 \text{ \AA}$ ,  $\Delta E = (9-4)h^2/(8m_e l^2) = 5h^2/(8m_e l^2)$ . Nilai numeriknya  $\Delta E \approx 6,15 \times 10^{-19} \text{ J} = 3,84 \text{ eV}$ . Maka  $\lambda = hc/\Delta E \approx 3,23 \times 10^{-7} \text{ m} = 323 \text{ nm}$ . Nilai model kasar ini lebih panjang daripada nilai eksperimen  $217 \text{ nm}$ , menunjukkan keterbatasan pendekatan kotak satu dimensi sederhana.

### Soal 2.18. PIB dengan titik asal di pusat kotak

**Jawaban:** Jika kotak terletak pada  $-1/2 < x < 1/2$ , maka syarat batasnya  $\psi(-1/2)=\psi(1/2)=0$ . Fungsi gelombang dapat ditulis dalam bentuk paritas: untuk  $n$  ganjil,  $\psi_n(x) = (2/l)^{1/2} \cos(n\pi x/l)$ ; untuk  $n$  genap,  $\psi_n(x) = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$ , dengan  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Energinya tidak berubah, yaitu  $E_n = n^2 h^2 / (8ml^2)$ . Bentuk ini ekuivalen dengan bentuk  $\sin(n\pi x/l)$  pada kotak  $0 < x < l$ , hanya titik asalnya yang digeser.

### Soal 2.19. Analisis dimensi $E = f(h, m, l)$

**Jawaban:** Dimensi  $h$  adalah  $M L^2 T^{-1}$ , dimensi  $m$  adalah  $M$ , dan dimensi  $l$  adalah  $L$ . Produk  $h^a m^b l^c$  berdimensi  $M^{(a+b)} L^{(2a+c)} T^{-a}$ . Energi berdimensi  $M L^2 T^{-2}$ . Menyamakan pangkat menghasilkan  $-a = -2$  sehingga  $a = 2$ ;  $a + b = 1$  sehingga  $b = -1$ ; dan  $2a + c = 2$  sehingga  $c = -2$ . Jadi satu-satunya kombinasi berdimensi energi adalah  $h^2 m^{-1} l^{-2}$ , sesuai  $E_n = (n^2/8)h^2/(ml^2)$ .

### Soal 2.20. Fungsi gelombang bergantung waktu untuk partikel bebas

**Jawaban:** Untuk partikel bebas  $V = 0$ , solusi energi tertentu dapat berupa gelombang bidang:  $\Psi(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)]$ , dengan  $E = \hbar \omega = \hbar^2 k^2 / (2m)$ . Karena  $k = \pm \sqrt{2mE} / \hbar$ , bentuk umumnya untuk energi  $E$  adalah  $\Psi(x, t) = [A \exp(ikx) + B \exp(-ikx)] \exp(-iEt/\hbar)$ .

### Soal 2.21. Verifikasi relasi pada sumur persegi panjang

(a) Ambil sumur  $0 < x < l$  dengan  $V = 0$  di dalam dan  $V = V_0$  di luar. Untuk keadaan terikat  $0 < E < V_0$ , di dalam sumur dapat ditulis  $\psi_{II} = A \cos(\alpha x) + B \sin(\alpha x)$ , dengan  $\alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$ . Di kiri sumur  $\psi_I = C \exp(\beta x)$ ,  $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar$ . Syarat kontinu di  $x = 0$  memberi  $C = A$  dan  $\beta C = \alpha B$ . Maka  $B = (\beta/\alpha)A = [(V_0 - E)/E]^{1/2} A$ .

(b) Di  $x = l$ , kontinuitas  $\psi$  dan  $\psi'$  menghasilkan  $A \cos(\alpha l) + B \sin(\alpha l) = G \exp(-\beta l)$  dan  $-\alpha A \sin(\alpha l) + \alpha B \cos(\alpha l) = -\beta G \exp(-\beta l)$ . Mengeliminasi  $G$  dan memasukkan  $B = (\beta/\alpha)A$  memberi  $\tan(\alpha l) = 2\alpha\beta / (\alpha^2 - \beta^2)$ . Dalam bentuk  $E$ :  $\tan[\sqrt{2mE} / \hbar l] = 2\sqrt{E(V_0 - E)} / (2E - V_0)$ . Inilah bentuk persamaan karakteristik tingkat energi sumur persegi panjang.

### Soal 2.22. Limit $V_0 \rightarrow \infty$ pada sumur persegi panjang

(a) Ketika  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar \rightarrow \infty$ . Pada persamaan  $\tan(\alpha l) = 2\alpha\beta / (\alpha^2 - \beta^2)$ , ruas kanan menuju 0. Maka  $\tan(\alpha l) \rightarrow 0$ , sehingga  $\alpha l = n\pi$ . Karena  $\alpha = \sqrt{2mE} / \hbar$ , diperoleh  $E = n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2ml^2) = n^2 h^2 / (8ml^2)$ , sama dengan energi particle in a box.

(b) Pada limit  $V_0$  tak hingga, fungsi gelombang di luar sumur harus nol. Kontinuitas di batas memaksa  $\psi(0)=\psi(l)=0$ . Di dalam sumur solusi menjadi  $\psi_n(x) = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$  untuk  $0 < x < l$ , yaitu fungsi gelombang PIB.

### Soal 2.23. Jumlah keadaan terikat untuk elektron, $V_0 = 15,0$ eV dan $l = 2,00$ Å

**Jawaban:** Untuk sumur persegi panjang satu dimensi, jumlah keadaan terikat  $N$  dapat diperkirakan dari  $N = \text{ceiling}[(2l/h)\sqrt{(2mV_0)}]$ . Dengan  $V_0 = 15,0$  eV,  $l = 2,00$  Å, dan  $m = m_e$ , diperoleh  $(2l/h)\sqrt{(2m_e V_0)} \approx 1,263$ . Maka  $N = \text{ceiling}(1,263) = 2$ . Jadi terdapat dua keadaan terikat.

### Soal 2.24. Tingkat energi terikat untuk sistem Soal 2.23

**Jawaban:** Dengan menyelesaikan persamaan karakteristik sumur hingga untuk  $V_0 = 15,0$  eV dan  $l = 2,00$  Å diperoleh dua tingkat energi terikat. Untuk bentuk simetris, parameter  $\rho = (l/2)\sqrt{(2m_e V_0)}/\hbar \approx 1,984$ . Persamaan genap  $u \tan u = \sqrt{(\rho^2 - u^2)}$  memberi  $u \approx 1,0269$ , sehingga  $E/V_0 = u^2/\rho^2$  dan  $E \approx 4,02$  eV. Persamaan ganjil  $-u \cot u = \sqrt{(\rho^2 - u^2)}$  memberi  $u \approx 1,8863$ , sehingga  $E \approx 13,56$  eV. Jadi tingkat energi terikatnya kira-kira 4,02 eV dan 13,56 eV di atas dasar sumur.

### Soal 2.25. Sketsa $\psi$ untuk tingkat terikat berikutnya pada Gambar 2.5

**Jawaban:** Tingkat terikat berikutnya yang lebih tinggi harus memiliki satu simpul lebih banyak daripada tingkat sebelumnya. Di dalam sumur,  $\psi$  berosilasi seperti fungsi sinus/kosinus; di luar sumur,  $\psi$  tidak langsung nol tetapi meluruh eksponensial ke kiri dan ke kanan. Jika tingkat yang ditampilkan sebelumnya adalah keadaan dasar tanpa simpul internal, maka tingkat berikutnya adalah keadaan pertama tereksitasi dengan satu simpul internal, biasanya di pusat sumur untuk bentuk simetris, serta dua ekor eksponensial di luar sumur.

### Soal 2.26. Sifat umum sumur persegi panjang satu dimensi

(a) Ya. Dalam satu dimensi, sumur tarik berhingga selalu mempunyai sekurang-kurangnya satu keadaan terikat, betapapun dangkalnya sumur itu, selama lebarnya tidak nol.

(b) Tidak harus.  $\psi$  dan  $\psi'$  kontinu pada batas potensial berhingga, tetapi  $\psi''$  berhubungan dengan  $(V-E)\psi$  melalui persamaan Schrödinger. Karena  $V$  diskontinu di  $x = 0$ ,  $\psi''$  umumnya diskontinu di titik itu.

### Soal 2.27. Lebar sumur jika $V_0 = 20,0 \text{ eV}$ dan $E = 3,00 \text{ eV}$

**Jawaban:** Untuk keadaan dasar genap pada sumur simetris, persamaan batas dapat ditulis  $\tan u = \sqrt{(V_0 - E)/E}$ , dengan  $u = (l/2)\sqrt{(2mE)/\hbar}$ . Maka  $u = \arctan\sqrt{(17/3)} \approx 1,173$ . Lebar sumur  $l = 2u \hbar / \sqrt{(2m_e E)}$ . Dengan  $E = 3,00 \text{ eV}$  diperoleh  $l \approx 2,64 \times 10^{-10} \text{ m} = 2,64 \text{ \AA}$ .

### Soal 2.28. Lebar minimum dan maksimum untuk tiga tingkat terikat, $V_0 = 2,00 \text{ aJ}$

**Jawaban:** Gunakan  $N = \text{ceiling}[(2l/\hbar)\sqrt{(2m_e V_0)}]$ . Agar jumlah tingkat terikat tepat 3, diperlukan  $2 < (2l/\hbar)\sqrt{(2m_e V_0)} \leq 3$ . Dengan  $V_0 = 2,00 \times 10^{-18} \text{ J}$ , faktor  $h/[2\sqrt{(2m_e V_0)}] \approx 1,736 \text{ \AA}$ . Jadi  $l_{\text{min}} \approx 2(1,736 \text{ \AA}) = 3,47 \text{ \AA}$  dan  $l_{\text{max}} \approx 3(1,736 \text{ \AA}) = 5,21 \text{ \AA}$ . Batas bawah bersifat tepat di atas  $3,47 \text{ \AA}$ ; pada batas atas  $5,21 \text{ \AA}$  jumlahnya masih tiga menurut konvensi ceiling.

### Soal 2.29. Pengaruh $V_0$ dan $l$ terhadap jumlah keadaan terikat

(a) Jika  $V_0$  bertambah pada  $l$  tetap, jumlah tingkat energi keadaan terikat bertambah atau setidaknya tidak berkurang. Sumur lebih dalam dapat menampung lebih banyak keadaan terikat.

(b) Jika  $l$  bertambah pada  $V_0$  tetap, jumlah tingkat energi keadaan terikat juga bertambah atau setidaknya tidak berkurang. Sumur lebih lebar dapat menampung lebih banyak setengah-gelombang terikat.

### Soal 2.30. Kasus $E = 0$ pada sumur persegi panjang

(a) Untuk  $E = 0$  di dalam sumur,  $\psi_{\text{II}} = ax + b$ . Ambil  $\psi_{\text{I}} = C \exp(\beta x)$  untuk  $x < 0$  dan  $\psi_{\text{III}} = G \exp(-\beta x)$  untuk  $x > l$ , dengan  $\beta = \sqrt{(2mV_0)/\hbar}$ . Syarat batas di  $x = 0$  memberi  $b = C$  dan  $a = \beta C$ . Syarat batas di  $x = l$  memberi  $al + b = G \exp(-\beta l)$  dan  $a = -\beta G \exp(-\beta l)$ . Itulah empat persamaan yang menghubungkan  $a$ ,  $b$ ,  $C$ , dan  $G$ .

(b) Jika  $C > 0$ , maka  $b > 0$  dan  $a = \beta C > 0$ . Akibatnya  $al + b > 0$ , sehingga  $G > 0$ . Tetapi persamaan turunan  $a = -\beta G \exp(-\beta l)$  menuntut  $a < 0$ , kontradiksi. Jika  $C < 0$ , maka  $b < 0$  dan  $a < 0$ , sehingga  $al + b < 0$  dan  $G < 0$ . Persamaan turunan lalu menuntut  $a > 0$ , juga kontradiksi. Jadi  $C$  tidak boleh positif maupun negatif; harus  $C = 0$ .

(c) Jika  $C = 0$ , maka  $b = 0$  dan  $a = 0$ . Dari syarat kanan,  $G = 0$ . Maka  $\psi = 0$  di semua daerah, yaitu solusi trivial yang tidak dapat dinormalisasi. Karena hanya solusi trivial yang mungkin,  $E = 0$  tidak diizinkan.

### Soal 2.31. Mengapa fusi terjadi di bintang meskipun energi termal tampak tidak cukup?

**Jawaban:** Fusi tetap terjadi karena mekanika kuantum memungkinkan tunneling. Secara klasik, dua inti hidrogen harus memiliki energi kinetik cukup besar untuk mengatasi tolakan Coulomb hingga jarak nuklir. Pada suhu inti Matahari, sebagian besar inti tidak memiliki energi setinggi itu. Namun fungsi gelombang inti tidak berhenti secara tajam pada penghalang Coulomb; ada probabilitas kecil untuk menembus penghalang dan mencapai daerah gaya nuklir kuat. Walaupun probabilitas tunneling per tumbukan kecil, jumlah inti dan frekuensi tumbukan di bintang sangat besar, sehingga laju fusi total tetap signifikan. Selain itu, ekor distribusi Maxwell-Boltzmann menyediakan sebagian inti berenergi lebih tinggi daripada energi rata-rata. Kombinasi ekor energi tinggi dan tunneling kuantum menjelaskan mengapa fusi berlangsung di bintang.

### Soal 2.32. Benar atau salah tentang PIB dan probabilitas

- (a) Salah. Keadaan dasar PIB mempunyai  $n = 1$ , bukan  $n = 0$ .
- (b) Salah. Fungsi gelombang keadaan stasioner PIB kontinu di dalam kotak dan bernilai nol di dinding.
- (c) Benar dalam model kotak berdinding tak hingga. Turunan pertama fungsi gelombang diskontinu di dinding karena potensial berubah tak hingga; di dalam kotak turunan tetap kontinu.
- (d) Salah. Hanya keadaan  $n = 1$  yang memiliki maksimum di pusat. Untuk  $n = 2$ , pusat adalah simpul; untuk  $n$  lain terdapat beberapa maksimum.
- (e) Benar. Untuk  $n = 2$ , kerapatan probabilitas simetris terhadap pusat kotak; seperempat kiri dan seperempat kanan memiliki bentuk cermin.
- (f) Salah. Untuk  $n = 1$ , kerapatan probabilitas maksimum di tengah kotak. Sepertiga tengah memuat daerah sekitar maksimum, sehingga probabilitasnya lebih besar daripada sepertiga kiri.
- (g) Benar.  $\Delta E_{(n \rightarrow n+1)} = (2n+1)h^2/(8ml^2)$  meningkat ketika  $n$  meningkat, sehingga  $\lambda = hc/\Delta E$  berkurang.
- (h) Salah. Kerapatan probabilitas  $|\psi_n|^2 = (2/l)\sin^2(n\pi x/l)$  berubah terhadap  $x$  dan memiliki simpul serta maksimum.

(i) Benar. Energi minimum klasik partikel dalam kotak dapat nol jika diam, sedangkan PIB kuantum memiliki energi dasar  $E_1 = h^2/(8ml^2) > 0$ .

## Ringkasan hasil numerik penting

Soal	Besaran	Hasil
2.8a	Jumlah dari $10^6$ pengukuran pada 0,600-0,601 Å	$\approx 655$ kali
2.8b	Jumlah pada 1,000-1,001 Å bila pada 0,700-0,701 Å ada 126	$\approx 159$ kali
2.10a	$\Delta E$ elektron, $L=1,0$ Å	$1,807 \times 10^{-17} \text{ J} = 112,8 \text{ eV}$
2.10b	$\lambda$ transisi $n=1$ ke $n=2$	11,0 nm
2.11	Bilangan kuantum benda makroskopik	$3,02 \times 10^{26}$
2.12	Panjang kotak	1,78 nm
2.13	Bilangan kuantum awal	$n = 4$
2.14	$\nu(2 \rightarrow 3)$	$1,0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
2.15	Transisi	$n = 3 \rightarrow n = 2$
2.17	$\lambda$ model butadiena	323 nm
2.23	Jumlah keadaan terikat	2
2.24	Energi terikat	4,02 eV dan 13,56 eV
2.27	Lebar sumur	2,64 Å
2.28	Rentang lebar untuk 3 keadaan	$> 3,47 \text{ Å}$ sampai $5,21 \text{ Å}$

# BAB 8

## METODE VARIASI

### Daftar Istilah Penting

<b>Istilah sumber</b>	<b>Padanan Indonesia</b>
variation method	metode variasi
variation theorem	teorema variasi
trial variation function	fungsi variasi coba
variational integral	integral variasional
ground state	keadaan dasar
excited state	keadaan tereksitasi
Hamiltonian operator	operator Hamiltonian
basis function	fungsi basis
overlap integral	integral tumpang tindih
secular equation	persamaan sekuler
determinant	determinan
cofactor	kofaktor
minor	minor
Gaussian elimination	eliminasi Gaussian
Gauss-Jordan elimination	eliminasi Gauss-Jordan
eigenvalue	nilai eigen
eigenvector	vektor eigen
Hermitian matrix	matriks Hermitian

unitary matrix	matriks uniter
orthonormal	ortonormal

## 8.1 Teorema Variasi

Untuk menangani persamaan Schrödinger tak bergantung waktu bagi sistem yang mengandung partikel-partikel saling berinteraksi, seperti atom atau molekul, diperlukan metode pendekatan. Bab ini membahas metode variasi, yaitu metode yang memungkinkan kita memperkirakan energi keadaan dasar suatu sistem tanpa harus menyelesaikan persamaan Schrödinger secara eksak.

Metode variasi didasarkan pada teorema berikut. Diberikan suatu sistem dengan operator Hamiltonian  $H$  yang tidak bergantung waktu dan nilai eigen energi terendahnya adalah  $E_1$ . Jika  $f$  adalah fungsi ternormalisasi, berperilaku baik, bergantung pada koordinat partikel-partikel sistem, dan memenuhi syarat batas masalah, maka nilai harapan Hamiltonian terhadap fungsi  $f$  tidak pernah lebih rendah daripada energi keadaan dasar.

$$\int f^* H f d\tau \geq E_1, \quad f \text{ ternormalisasi} \quad (8.1)$$

Teorema ini memberi batas atas bagi energi keadaan dasar. Artinya, setiap fungsi coba yang sah menghasilkan energi variasional  $W$  yang memenuhi  $W \geq E_1$ . Semakin kecil nilai  $W$ , semakin baik pendekatan terhadap energi keadaan dasar.

$$f = \sum_k a_k \psi_k \quad (8.2)$$

Di sini  $\psi_k$  adalah himpunan lengkap fungsi eigen keadaan stasioner dari  $H$ , dan memenuhi persamaan eigen:

$$H \psi_k = E_k \psi_k \quad (8.3)$$

Ekspansi ini mengharuskan fungsi  $f$  memenuhi syarat batas yang sama dengan fungsi-fungsi  $\psi_k$ . Substitusi  $f$  ke dalam integral variasional dan penggunaan ortonormalitas fungsi eigen menghasilkan:

$$\int f^* H f d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (8.4)$$

Karena  $E_1$  adalah energi terendah, maka  $E_k \geq E_1$  untuk semua  $k$ . Dengan  $|a_k|^2$  tidak negatif, diperoleh:

$$\sum_k |a_k|^2 E_k \geq E_1 \sum_k |a_k|^2 \quad (8.5)$$

Jika  $f$  ternormalisasi, maka  $\int f^* f d\tau = 1$  sehingga  $\sum_k |a_k|^2 = 1$ . Akibatnya berlaku kembali teorema variasi:

$$\int f^* H f d\tau \geq E_1 \quad (8.7)$$

Jika fungsi coba belum dinormalisasi, fungsi tersebut dikalikan dengan konstanta normalisasi  $N$ . Bentuk teorema variasi yang lebih umum adalah:

$$W = (\int f^* H f d\tau) / (\int f^* f d\tau) \geq E_1 \quad (8.9)$$

Fungsi  $f$  disebut fungsi variasi coba, sedangkan  $W$  disebut integral variasional. Dalam praktik, beberapa parameter dimasukkan ke dalam fungsi coba, lalu parameter tersebut divariasikan agar  $W$  minimum. Keberhasilan metode variasi bergantung pada kemampuan memilih bentuk fungsi coba yang sesuai secara fisik.

Jika fungsi coba bertepatan dengan fungsi gelombang keadaan dasar sejati  $\psi_1$ , maka integral variasional tepat sama dengan  $E_1$ . Walaupun demikian, nilai energi variasional sering mendekati energi sejati lebih cepat daripada fungsi coba mendekati fungsi gelombang sejati. Karena itu, fungsi coba yang tampak sederhana dapat memberikan estimasi energi yang cukup baik.

Contoh: Partikel dalam Kotak Satu Dimensi

Untuk partikel dalam kotak satu dimensi panjang  $l$ , fungsi gelombang harus nol di luar kotak dan harus memenuhi syarat batas  $\psi = 0$  pada  $x = 0$  serta  $x = l$ . Fungsi coba yang sederhana, tidak memiliki simpul di dalam kotak, dan memenuhi syarat batas adalah fungsi parabola:

$$f = x(l - x), \quad 0 \leq x \leq l; \quad f = 0 \text{ di luar kotak} \quad (8.11)$$

Di dalam kotak, Hamiltonian adalah operator energi kinetik. Dengan bentuk umum teorema variasi untuk fungsi tidak ternormalisasi, diperoleh:

$$\int f^* H f dx = \hbar^2 I^3 / (6m) \quad (8.12)$$

$$\int f^* f dx = I^5 / 30 \quad (8.13)$$

$$W = 5\hbar^2/(m l^2) = 5\hbar^2/(4\pi^2 m l^2) = 0,12665 \hbar^2/(m l^2)$$

Energi eksak keadaan dasar kotak satu dimensi adalah  $E_1 = \hbar^2/(8ml^2) = 0,125 \hbar^2/(ml^2)$ . Kesalahan energi variasi ini sekitar 1,3%.

Contoh: Osilator Harmonik Satu Dimensi

Untuk osilator harmonik satu dimensi, fungsi coba harus kuadrat-integrabel dan menuju nol ketika  $x$  menuju  $\pm\infty$ . Fungsi  $e^{(-cx^2)}$  memenuhi syarat tersebut, dengan  $c$  sebagai parameter variasi berdimensi panjang<sup>-2</sup>. Karena potensial  $V = 1/2 kx^2$  adalah fungsi genap, keadaan dasar harus berupa fungsi genap dan tidak memiliki simpul.

$$f = e^{(-c x^2)}$$

Integral variasionalnya berbentuk:

$$W(c) = \hbar^2 c/(2m) + \pi^2 v^2 m/(2c) \quad (8.14)$$

Syarat minimum  $dW/dc = 0$  memberikan:

$$c = \pi v m/\hbar \quad (8.15)$$

Substitusi nilai  $c$  optimum menghasilkan  $W = 1/2 \hbar v$ , yaitu energi keadaan dasar osilator harmonik yang eksak. Secara fisik, parameter  $c$  mengatur kompromi antara menurunkan energi potensial dengan memusatkan partikel di dekat  $x = 0$  dan menurunkan energi kinetik dengan membuat sebaran fungsi gelombang lebih lebar.

## 8.2 Perluasan Metode Variasi

Metode variasi dasar memberikan informasi terutama tentang energi dan fungsi gelombang keadaan dasar. Untuk memperkirakan keadaan tereksitasi pertama, dipilih fungsi variasi  $f$  yang ortogonal terhadap fungsi gelombang keadaan dasar sejati  $\psi_1$ . Jika  $f$  ternormalisasi dan  $\int \psi_1^* f d\tau = 0$ , maka ekspansi  $f$  tidak memiliki komponen keadaan dasar.

$$\int f^* H f d\tau \geq E_2, \quad \text{jika } \int \psi_1^* f d\tau = 0 \text{ dan } \int f^* f d\tau = 1 \quad (8.18)$$

Syarat ortogonalitas ini dapat sulit diterapkan karena  $\psi_1$  biasanya tidak diketahui. Namun pada sistem simetri tertentu, syarat tersebut dapat dipenuhi melalui paritas. Misalnya, untuk potensial satu dimensi yang genap, fungsi keadaan dasar bersifat genap, sedangkan fungsi keadaan

tereksitasi pertama bersifat ganjil. Setiap fungsi coba ganjil otomatis ortogonal terhadap keadaan dasar.

$$\left( \int f^* H f d\tau \right) / \left( \int f^* f d\tau \right) \geq E_{k+1}, \text{ jika } f \text{ ortogonal terhadap } \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k \quad (8.19)$$

## 8.3 Determinan

Determinan adalah susunan persegi dari  $n^2$  besaran yang disebut elemen. Bilangan  $n$  disebut orde determinan. Nilai determinan dihitung dari elemen-elemennya menurut aturan tertentu. Untuk determinan orde satu, nilainya sama dengan elemennya. Untuk determinan orde dua:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \quad (8.22)$$

Determinan orde tiga dapat dikembangkan dengan kofaktor. Minor  $M_{ij}$  adalah determinan yang diperoleh dengan menghapus baris  $i$  dan kolom  $j$ . Kofaktor  $C_{ij}$  didefinisikan sebagai:

$$C_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij} \quad (8.25)$$

Determinan dapat dikembangkan menurut baris atau kolom mana pun:

$$\det(a_{ij}) = \sum_l a_{kl} C_{kl} = \sum_l a_{lk} C_{lk} \quad (8.29)$$

Beberapa teorema penting tentang determinan adalah: baris atau kolom nol membuat determinan nol; pertukaran dua baris atau dua kolom mengubah tanda determinan; dua baris atau kolom identik membuat determinan nol; perkalian satu baris oleh konstanta  $k$  mengalikan determinan dengan  $k$ ; penambahan kelipatan satu baris ke baris lain tidak mengubah determinan; dan transposisi semua baris-kolom tidak mengubah nilai determinan.

Determinan diagonal sama dengan hasil kali elemen diagonalnya. Determinan blok diagonal sama dengan hasil kali determinan masing-masing blok.

## 8.4 Persamaan Linear Simultan

Sistem  $n$  persamaan linear dalam  $n$  peubah dapat ditulis dengan koefisien  $a_{ij}$  dan konstanta  $b_i$ . Jika setidaknya satu  $b_i$  tidak nol, sistem disebut tak homogen. Secara teoritis, sistem ini dapat diselesaikan dengan aturan Cramer, tetapi untuk perhitungan numerik eliminasi Gaussian lebih efisien.

Eliminasi Gaussian menghilangkan peubah secara bertahap sehingga akhirnya diperoleh bentuk segitiga. Nilai peubah terakhir dihitung dahulu, lalu dilakukan substitusi balik. Eliminasi Gauss-Jordan melanjutkan proses hingga setiap persamaan hanya berisi satu peubah.

Jika semua  $b_i = 0$ , sistem disebut homogen. Solusi  $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$  disebut solusi trivial. Agar terdapat solusi nontrivial, determinan koefisien harus nol. Teorema pentingnya adalah: sistem  $n$  persamaan linear homogen dalam  $n$  peubah mempunyai solusi nontrivial jika dan hanya jika determinan koefisiennya nol.

## 8.5 Fungsi Variasi Linear

Fungsi variasi linear adalah kombinasi linear dari  $n$  fungsi basis yang saling bebas linear:

$$f = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_j c_j f_j \quad (8.40)$$

Koefisien  $c_j$  adalah parameter variasi yang ditentukan dengan meminimumkan integral variasional. Fungsi basis  $f_j$  harus memenuhi syarat batas masalah. Untuk fungsi real, integral tumpang tindih dan integral Hamiltonian didefinisikan sebagai:

$$S_{jk} = \int f_j f_k d\tau \quad (8.42)$$

$$H_{jk} = \int f_j H f_k d\tau \quad (8.43)$$

Integral variasional menjadi:

$$W = (\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}) / (\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}) \quad (8.44)$$

Syarat minimum terhadap setiap koefisien menghasilkan sistem persamaan homogen:

$$\sum_k (H_{ik} - S_{ik} W) c_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8.53)$$

Agar solusi koefisien tidak trivial, determinan sekuler harus nol:

$$\det(H_{ij} - S_{ij} W) = 0 \quad (8.57)$$

Ekspansi determinan ini menghasilkan persamaan aljabar derajat  $n$  dalam  $W$ . Akar-akarnya  $W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_n$  memberikan batas atas energi  $n$  keadaan terendah:  $E_1 \leq W_1, E_2 \leq W_2, \dots, E_n \leq W_n$ . Penambahan fungsi basis tidak memperburuk hasil; biasanya energi variasional menjadi lebih akurat.

## 8.6 Matriks, Nilai Eigen, dan Vektor Eigen

Jika fungsi basis ortonormal,  $S_{ij} = \delta_{ij}$ , maka persamaan variasi linear menjadi persamaan nilai eigen matriks:

$$Hc = Wc \quad (8.79c)$$

Secara umum, jika  $Ac = \lambda c$ , maka  $c$  disebut vektor eigen matriks  $A$  dan  $\lambda$  disebut nilai eigen. Nilai eigen diperoleh dari persamaan karakteristik:

$$\det(A_{ij} - \delta_{ij} \lambda) = 0 \quad (8.81)$$

Matriks diagonal memiliki nilai eigen sama dengan elemen diagonalnya. Vektor eigen dapat dinormalisasi sehingga jumlah kuadrat modulus komponennya sama dengan satu. Dua vektor kolom disebut ortogonal jika hasil kali dalamnya nol.

$$\sum_i |d_i|^2 = 1 \quad (8.83)$$

$$\sum_i b_i^* c_i = 0 \quad (8.84)$$

Jika  $C$  adalah matriks yang kolom-kolomnya merupakan vektor eigen  $H$ , dan  $W$  adalah matriks diagonal nilai eigen, maka berlaku  $HC = CW$ . Jika  $C$  memiliki invers, diperoleh  $C^{-1}HC = W$ . Untuk matriks Hermitian, nilai eigen real dan vektor eigen yang berhubungan dengan nilai eigen berbeda saling ortogonal. Matriks uniter  $U$  memenuhi  $U^\dagger U = I$ .

## Soal dan Jawaban

*Catatan tambahan: Setiap nomor soal kini diawali dengan terjemahan soal ke Bahasa Indonesia, kemudian diikuti jawaban/penyelesaian yang sudah tersedia.*

Catatan: Simbol  $\hbar$  digunakan untuk  $h/(2\pi)$ . Jawaban ditulis dalam alur ringkas tetapi memuat langkah utama, rumus kunci, dan hasil akhir. Untuk soal yang secara eksplisit meminta penggunaan komputer/CAS, diberikan prosedur komputasi yang dapat direproduksi serta interpretasi hasil.

### 8.1. Batas energi atom Li

**Soal:** Perhitungan pada atom Li dengan tiga fungsi variasi yang berperilaku baik memberikan nilai integral variasional berikut: -203,2 eV, -192,0 eV, dan -201,2 eV. Karena itu, energi keadaan dasar sejati atom Li harus lebih kecil atau sama dengan, atau lebih besar atau sama dengan, nilai berapa eV? Pilih salah satu tanda ketaksamaan yang benar dan gantilah tanda tanya dengan sebuah angka.

Teorema variasi menyatakan  $W \geq E_1$ . Tiga nilai variasional adalah -203,2 eV, -192,0 eV, dan -201,2 eV. Nilai terendah adalah -203,2 eV.

**Kesimpulan: energi keadaan dasar sejati harus memenuhi  $E_1 \leq -203,2$  eV. Energi sejati dapat sama dengan nilai itu hanya bila fungsi coba tepat sama dengan fungsi keadaan dasar sejati.**

## 8.2. Kotak satu dimensi dengan penghalang persegi di tengah

**Soal:** (a) Tinjau sistem satu partikel satu dimensi dengan energi potensial  $V = V_0$  untuk  $1/4 l \leq x \leq 3/4 l$ ,  $V = 0$  untuk  $0 \leq x \leq 1/4 l$  dan  $3/4 l \leq x \leq l$ , serta  $V = \infty$  di tempat lain. Gambarkan  $V$  terhadap  $x$ . Gunakan fungsi variasi coba  $f_1 = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l)$  untuk  $0 \leq x \leq l$  guna memperkirakan energi keadaan dasar untuk  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ , lalu bandingkan dengan energi keadaan dasar sejati  $E = 5,750345 \hbar^2/(ml^2)$ . Untuk menghemat waktu dalam mengevaluasi integral, perhatikan bahwa  $\langle f_1|H|f_1 \rangle = \langle f_1|T|f_1 \rangle + \langle f_1|V|f_1 \rangle$ , dan jelaskan mengapa  $\langle f_1|T|f_1 \rangle$  sama dengan energi keadaan dasar partikel dalam kotak,  $\hbar^2/(8ml^2)$ . (b) Untuk sistem ini, gunakan fungsi variasi  $f_2 = x(1 - x)$ . Untuk menghemat waktu, perhatikan bahwa  $\langle f_2|T|f_2 \rangle$  diberikan oleh Pers. (8.12). Mengapa demikian?

Potensialnya:  $V = 0$  pada  $0 \leq x \leq 1/4$  dan  $3/4 \leq x \leq 1$ ,  $V = V_0$  pada  $1/4 \leq x \leq 3/4$ , dan  $V = \infty$  di luar kotak.

(a) Dengan  $f_1 = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l)$ , kontribusi kinetik sama dengan energi keadaan dasar partikel dalam kotak karena  $f_1$  adalah fungsi eigen operator  $T$  dalam kotak:  $T_1 = \pi^2 \hbar^2/(2ml^2)$ . Kontribusi potensial adalah  $V_0 \int_{1/4}^{3/4} (2/l) \sin^2(\pi x/l) dx = V_0(2 + \pi)/(2\pi)$ . Untuk  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ ,  $W = [\pi^2/2 + (2 + \pi)/(2\pi)] \hbar^2/(ml^2) = 5,753112 \hbar^2/(ml^2)$ . Nilai eksak  $5,750345 \hbar^2/(ml^2)$ , sehingga galat  $\approx 0,048\%$ .

(b) Dengan  $f_2 = x(1 - x)$ , bagian kinetik dapat memakai Pers. (8.12) karena fungsi dan syarat batasnya sama dengan contoh kotak satu dimensi. Setelah dibagi normalisasi  $l^5/30$ ,  $T = 5\hbar^2/(ml^2)$ . Faktor probabilitas di daerah tengah adalah  $203/256$ , maka  $V = (203/256)V_0$ . Untuk  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ ,  $W = 5,792969 \hbar^2/(ml^2)$ , galat  $\approx 0,742\%$ .

### 8.3. Verifikasi integral Hamiltonian osilator harmonik

**Soal:** Verifikasilah hasil untuk  $\langle f|H|f \rangle$  pada contoh terakhir dalam Bagian 8.1.

Gunakan  $f = e^{-cx^2}$ . Turunan keduanya adalah  $d^2f/dx^2 = (-2c + 4c^2x^2)e^{-cx^2}$ . Bagian kinetik memberi  $\int f(-\hbar^2/2m)d^2f/dx^2 dx = (\hbar^2/m)(\pi c/8)^{1/2}$ . Bagian potensial dengan  $V = 2\pi^2v^2mx^2$  memberi  $2\pi^2v^2m \int x^2e^{-2cx^2}dx = v^2m(\pi^5/8)^{1/2} c^{-3/2}$ . Jumlah keduanya persis hasil yang ditampilkan pada contoh.

### 8.4. Fungsi $f = (3/l^3)^{1/2} x$ untuk kotak

**Soal:** Jika fungsi variasi ternormalisasi  $f = (3/l^3)^{1/2} x$  untuk  $0 \leq x \leq l$  diterapkan pada masalah partikel dalam kotak satu dimensi, diperoleh bahwa integral variasional sama dengan nol, yaitu lebih kecil daripada energi keadaan dasar sejati. Apa yang salah?

Masalahnya terletak pada syarat batas. Partikel dalam kotak panjang  $l$  mensyaratkan  $f(0)=0$  dan  $f(l)=0$ . Fungsi  $f \propto x$  memang nol di  $x=0$ , tetapi tidak nol di  $x=l$ . Karena tidak memenuhi syarat batas, fungsi ini bukan fungsi variasi yang sah. Teorema variasi tidak berlaku untuk fungsi tersebut.

### 8.5. Kotak tiga dimensi

**Soal:** Untuk partikel dalam kotak tiga dimensi dengan sisi  $a$ ,  $b$ , dan  $c$ , tuliskan fungsi variasi yang merupakan perluasan tiga dimensi dari fungsi  $f = x(1-x)$  yang digunakan pada Bagian 8.1 untuk partikel dalam kotak satu dimensi. Gunakan integral pada Pers. (8.12) dan (8.13) untuk mengevaluasi integral variasional kasus tiga dimensi. Tentukan galat persen pada energi keadaan dasar.

Perluasan alami dari  $f = x(1-x)$  adalah  $f = x(a-x)y(b-y)z(c-z)$  untuk  $0 \leq x \leq a$ ,  $0 \leq y \leq b$ ,  $0 \leq z \leq c$ , dan nol di luar kotak.

Karena fungsi terpisah, energi variasional menjadi jumlah tiga kontribusi satu dimensi:  $W = 5\hbar^2/m \times (1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2)$ . Energi eksak keadaan dasar adalah  $E_1 = \pi^2\hbar^2/(2m) \times (1/a^2 + 1/b^2 + 1/c^2)$ . Rasio  $W/E_1 = 10/\pi^2 = 1,01321$ . Galat  $\approx 1,32\%$ .

### 8.6. Partikel dalam kotak bola

**Soal:** (a) Sebuah partikel dalam kotak bola berjari-jari  $b$  memiliki  $V = 0$  untuk  $0 \leq r \leq b$  dan  $V = \infty$  untuk  $r > b$ . Gunakan fungsi coba  $f = b - r$  untuk  $0 \leq r \leq b$  dan  $f = 0$  untuk  $r > b$  untuk

memperkirakan energi keadaan dasar dan bandingkan dengan nilai sejati  $\hbar^2/(8mb^2)$  (Soal 6.2).  
 (b) Rancang fungsi variasi sederhana lain yang memenuhi syarat batas masalah ini dan hitung galat persen energi keadaan dasar yang diberikan oleh fungsi tersebut.

(a) Untuk  $f = b - r$ , gunakan bentuk energi kinetik positif:  $W = (\hbar^2/2m) [\int |\nabla f|^2 d\tau] / [\int f^2 d\tau]$ . Karena  $\nabla f = -\hat{r}$ , pembilang =  $4\pi \int_0^b r^2 dr = 4\pi b^3/3$ . Penyebut =  $4\pi \int_0^b r^2 (b-r)^2 dr = 4\pi b^5/30$ . Maka  $W = 5\hbar^2/(mb^2)$ . Nilai eksak  $\hbar^2/(8mb^2) = \pi^2 \hbar^2/(2mb^2) = 4,93480\hbar^2/(mb^2)$ . Galat  $\approx 1,32\%$ .

(b) Contoh fungsi lain:  $f = b^2 - r^2$ . Hasilnya  $W = 5,25\hbar^2/(mb^2)$ , sehingga galat  $\approx 6,39\%$ . Fungsi ini sah, tetapi kurang baik daripada  $f = b - r$ .

8.7. Minimum  $W = c\hbar^2/2m + 15a/64c^3$

**Soal:** Penerapan fungsi variasi  $f = e^{-cx^2}$ , dengan  $c$  sebagai parameter variasi, pada suatu masalah dengan  $V = a f(x)$ , di mana  $a$  adalah konstanta positif dan  $f(x)$  fungsi tertentu dari  $x$ , menghasilkan integral variasional  $W = c\hbar^2/(2m) + 15a/(64c^3)$ . Tentukan nilai minimum  $W$ , dalam  $a$  dan konstanta fisika, untuk fungsi variasi ini.

Turunkan terhadap  $c$ :  $dW/dc = \hbar^2/(2m) - 45a/(64c^4)$ . Syarat minimum menghasilkan  $c^4 = 45am/(32\hbar^2)$ , sehingga  $c$  optimum =  $[45am/(32\hbar^2)]^{1/4}$ . Dengan hubungan pada titik minimum,  $W_{\min} = (4/3)(\hbar^2 c/2m) = 2\hbar^2 c/(3m)$ . Substitusi  $c$  optimum memberi  $W_{\min} = (2\hbar^2/3m)[45am/(32\hbar^2)]^{1/4}$ .

8.8. Partikel pada permukaan impenetrabel dengan  $V = bx$

**Soal:** Tinjau partikel yang bergerak satu dimensi dengan  $V(x) = \infty$  untuk  $x < 0$  dan  $V(x) = bx$  untuk  $x \geq 0$ , dengan  $b$  konstanta positif. Jika  $b = mg$ , ini adalah partikel yang memantul pada permukaan tak tertembus dalam medan gravitasi. (a) Apa yang harus berlaku bagi  $\psi$  pada  $x = 0$ ? (b) Terapkan fungsi variasi  $f = x e^{-cx}$  untuk  $x \geq 0$  dan  $f = 0$  untuk  $x < 0$ . Tentukan nilai optimum parameter variasi  $c$  dan bandingkan hasil energinya dengan nilai energi keadaan dasar akurat  $1,855757081(\hbar^{2/3} b^{2/3}/m^{1/3})$ . Lihat juga Soal 4.34. Secara mengagumkan, keadaan terkuantisasi neutron dalam medan gravitasi Bumi telah diamati; lihat rujukan pada [arxiv.org/abs/hep-ph/0602093](http://arxiv.org/abs/hep-ph/0602093).

(a) Karena  $V = \infty$  untuk  $x < 0$ , fungsi gelombang harus nol di  $x=0$  dan  $x < 0$ .

(b) Ambil  $f = x e^{-cx}$  untuk  $x \geq 0$ . Penyebut  $\int f^2 dx = 1/(4c^3)$ . Bagian kinetik memberi  $T = \hbar^2 c^2/(2m)$ , sedangkan bagian potensial memberi  $V = 3b/(2c)$ . Jadi  $W(c) = \hbar^2 c^2/(2m) + 3b/(2c)$ .

Syarat  $dW/dc=0$  memberi  $c^3 = 3bm/(2\hbar^2)$ . Nilai energi variasional sekitar  $1,9656 \hbar^{2/3}b^{2/3}/m^{1/3}$ , yaitu kira-kira 5,92% di atas nilai akurat  $1,855757081 \hbar^{2/3}b^{2/3}/m^{1/3}$ .

8.9. Kesetaraan  $f_1 = af + bg$  dan  $f_2 = f + cg$

**Soal:** Tinjau fungsi variasi  $f_1 = af + bg$  dan  $f_2 = f + cg$ , dengan  $f$  dan  $g$  pada  $f_1$  adalah fungsi yang sama seperti  $f$  dan  $g$  pada  $f_2$ , sedangkan  $a$ ,  $b$ , dan  $c$  adalah parameter yang nilainya dipilih untuk meminimumkan integral variasional  $W$ . Jelaskan mengapa  $f_1$  dan  $f_2$  memberikan hasil  $W$  yang sama ketika diterapkan pada masalah yang sama.

Kedua fungsi merentang ruang fungsi yang sama, yaitu kombinasi linear dari  $f$  dan  $g$ . Pada  $f_1$ , rasio  $b/a$  memainkan peran yang sama dengan  $c$  pada  $f_2$ , sedangkan faktor skala keseluruhan tidak memengaruhi  $W$  karena  $W$  berupa rasio integral. Karena minimisasi dilakukan terhadap semua parameter bebas yang relevan, keduanya memberikan nilai minimum  $W$  yang sama.

8.10. Fungsi  $e^{-cr}$  untuk atom hidrogen

**Soal:** Terapkan fungsi variasi  $f = e^{-cr}$  pada atom hidrogen. Pilih parameter real  $c$  untuk meminimumkan integral variasional, lalu hitung galat persen energi keadaan dasarnya.

Hamiltonian hidrogen adalah  $H = -\hbar^2/(2\mu)\nabla^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ . Untuk fungsi  $1s$  berbentuk  $e^{-cr}$ , nilai harapan energi adalah  $W(c) = \hbar^2 c^2 / (2\mu) - [e^2 / (4\pi\epsilon_0)] c$ . Minimum:  $dW/dc = \hbar^2 c / \mu - e^2 / (4\pi\epsilon_0) = 0$ , sehingga  $c = 1/a_0$  untuk massa tereduksi  $\mu$ . Energi minimumnya  $W_{\min} = -\mu e^4 / [2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2]$ , sama dengan energi keadaan dasar eksak. Galat = 0%.

8.11. Osilator kuartik  $V = cx^4$

**Soal:** Osilator kuartik satu dimensi memiliki  $V = cx^4$ , dengan  $c$  sebuah konstanta. Rancang fungsi variasi yang mengandung parameter untuk masalah ini, tentukan nilai optimum parameter tersebut untuk meminimumkan integral variasional, dan perkirakan energi keadaan dasar dalam  $c$ . Bandingkan dengan energi keadaan dasar metode Numerov yang diperoleh pada Soal 4.32.

Pilih fungsi coba genap dan tanpa simpul, misalnya  $f = e^{-\alpha x^2}$ . Untuk fungsi ternormalisasi,  $W(\alpha) = \hbar^2 \alpha / (2m) + 3c / (16\alpha^2)$ . Syarat minimum memberi  $\alpha^3 = 3cm / (4\hbar^2)$ , sehingga  $\alpha$  optimum =  $[3cm / (4\hbar^2)]^{1/3}$ . Energi variasionalnya  $W_{\min} = \hbar^2 \alpha / (2m) + 3c / (16\alpha^2)$  pada  $\alpha$  optimum. Hasil ini merupakan batas atas; perbandingan dengan metode Numerov harus menunjukkan  $W_{\text{var}}$  sedikit di atas energi Numerov.

### 8.12. Fungsi $x^k(1-x)^k$ untuk kotak

**Soal:** Untuk partikel dalam kotak panjang  $l$ , gunakan fungsi variasi  $f = x^k(1-x)^k$  untuk  $0 \leq x \leq l$ . Diperlukan integral  $\int_0^l x^s(1-x)^t dx = l^{s+t+1} \Gamma(s+1)\Gamma(t+1)/\Gamma(s+t+2)$ , dengan fungsi gamma memenuhi  $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ . Definisi  $\Gamma(z)$  tidak perlu diperhatikan karena fungsi gamma akhirnya saling menghilangkan. (a) Tunjukkan bahwa integral variasional sama dengan  $(\hbar^2/ml^2)(4k^2 + k)/(2k - 1)$ . (b) Tentukan nilai optimum  $k$  dan hitung galat persen energi keadaan dasar untuk  $k$  tersebut.

Gunakan  $y=x/l$ . Dengan  $f=y^k(1-y)^k$ , energi kinetik variasional menjadi  $W = [\hbar^2/(ml^2)] k(4k+1)/(2k-1)$ , dengan syarat  $k>1/2$ . Turunkan fungsi  $F(k)=k(4k+1)/(2k-1)$ . Syarat  $dF/dk=0$  memberi  $k = 1/2 + \sqrt{6}/4 \approx 1,11237$ . Nilai minimum  $F = 4,94949$ . Energi eksak adalah  $\pi^2/2 = 4,93480$  dalam satuan  $\hbar^2/(ml^2)$ . Galat  $\approx 0,298\%$ .

### 8.13. Kotak berhingga dengan fungsi sinus diperluas

**Soal:** Tinjau sistem satu partikel satu dimensi dengan  $V = 0$  untuk  $0 \leq x \leq l$  dan  $V = V_0$  di tempat lain (Gambar 2.5). (a) Gunakan fungsi variasi  $f = \sin[\pi(x+c)/(l+2c)]$  untuk  $-c \leq x \leq l+c$  dan  $f = 0$  di tempat lain, dengan  $c$  parameter variasi positif. Gambarkan  $f$  dan  $V$  pada grafik yang sama. Pilih  $c$  untuk meminimumkan integral variasional  $W$  dan tentukan ekspresi  $W$ . Petunjuk: gunakan substitusi sederhana agar integral berbentuk seperti integral pada Lampiran. (b) Tentukan  $W$  untuk  $V_0 = 20\hbar^2/(ml^2)$  dan bandingkan dengan energi keadaan dasar sejati  $2,814\hbar^2/(ml^2)$  (Soal 4.31c).

Fungsi coba  $f = \sin[\pi(x+c)/(l+2c)]$  pada  $-c \leq x \leq l+c$  memenuhi nol di  $x=-c$  dan  $x=l+c$ . Bentuk ini meniru penetrasi fungsi gelombang ke daerah luar ketika  $V_0$  berhingga. Integral kinetik menjadi  $\pi^2\hbar^2/[2m(l+2c)^2]$ . Integral potensial adalah  $V_0$  dikalikan probabilitas fungsi berada di daerah luar kotak fisik, yaitu interval  $-c..0$  dan  $l..l+c$ . Parameter  $c$  dipilih dari  $dW/dc=0$ . Untuk  $V_0=20\hbar^2/(ml^2)$ , penyelesaian numerik memberi batas atas yang harus lebih besar dari energi eksak  $2,814\hbar^2/(ml^2)$ , dan jauh lebih baik daripada memakai fungsi yang dipaksa nol tepat di  $x=0$  dan  $x=l$ .

### 8.14. Ketaksamaan ketat untuk keadaan dasar tak terdegenerasi

**Soal:** Buktikan bahwa untuk sistem dengan keadaan dasar tak terdegenerasi,  $\int f^*Hf dt > E_1$  jika  $f$  adalah fungsi ternormalisasi, berperilaku baik, dan tidak sama dengan fungsi gelombang keadaan dasar sejati. Petunjuk: misalkan  $b$  konstanta positif sehingga  $E_1 + b < E_2$ . Ubah Pers. (8.4) menjadi ketaksamaan dengan mengganti semua  $E_k$  kecuali  $E_1$  dengan  $E_1 + b$ . Notasi  $E_1$ ,  $E_2$ , dan seterusnya sama seperti pada Bagian 8.2.

Tuliskan  $f = \sum a_k \psi_k$ . Karena  $f$  ternormalisasi,  $\sum |a_k|^2 = 1$ . Jika  $f$  bukan  $\psi_1$  dan keadaan dasar tidak terdegenerasi, maka ada bobot nonnol pada  $k \geq 2$ . Ambil  $\beta > 0$  sehingga  $E_1 + \beta \leq E_2$ . Maka  $W = \sum |a_k|^2 E_k \geq |a_1|^2 E_1 + \sum_{k \geq 2} |a_k|^2 (E_1 + \beta) = E_1 + \beta \sum_{k \geq 2} |a_k|^2$ . Karena jumlah terakhir positif,  $W > E_1$ .

### 8.15. Klaim galat 0,7% untuk hidrogen

**Soal:** Sebuah makalah tahun 1971 menerapkan fungsi variasi ternormalisasi  $N \exp(-br^2/a_0^2 - cr/a_0)$  pada atom hidrogen dan menyatakan bahwa minimisasi integral variasional terhadap parameter  $b$  dan  $c$  memberikan energi 0,7% di atas energi keadaan dasar sejati untuk massa inti tak hingga. Tanpa melakukan perhitungan apa pun, nyatakan mengapa hasil ini pasti keliru.

Fungsi yang dipakai  $N \exp(-br^2/a_0^2 - cr/a_0)$  memuat fungsi eksak keadaan dasar hidrogen sebagai kasus khusus, yaitu  $b=0$  dan  $c=1$ . Karena ruang variasi mencakup solusi eksak, minimisasi tidak mungkin memberi energi 0,7% di atas energi eksak. Hasil tersebut pasti akibat kesalahan perhitungan, normalisasi, atau minimisasi.

### 8.16. Fungsi segitiga untuk partikel dalam kotak

**Soal:** (a) Gunakan fungsi segitiga (7.35) sebagai fungsi variasi untuk keadaan dasar partikel dalam kotak. Perhatikan bahwa  $f'(x)$  tak hingga pada  $x = 1/2$  karena diskontinuitas  $f(x)$  di titik tersebut. Karena itu, dalam mengevaluasi  $\int f^* H f dx$  muncul kesulitan pada integral  $ff'$ . Salah satu cara mengatasinya adalah lebih dahulu menunjukkan bahwa untuk setiap fungsi yang memenuhi syarat batas berlaku  $\int_0^1 ff' dx = -\int_0^1 (f')^2 dx = -\int_0^{1/2} (f')^2 dx - \int_{1/2}^1 (f')^2 dx$  (8.96). Buktikan Pers. (8.96), lalu hitung galat persen energi keadaan dasar dengan fungsi segitiga ini. Tidak ada parameter dalam fungsi coba ini. Jika ingin mencoba cara alternatif, gunakan fakta bahwa  $f(x)$  melibatkan fungsi tangga Heaviside sehingga  $f'(x)$  melibatkan delta Dirac; gunakan sifat delta Dirac untuk mengevaluasi  $\int_0^1 ff' dx$  dan tentukan galat persen. (b) Fungsi variasi  $f$  pada contoh pertama Bagian 8.1 memiliki diskontinuitas pada  $f'$  di  $x = 0$  dan  $x = 1$ , sehingga secara ketat salah satu prosedur pada bagian (a) seharusnya dipakai untuk mengevaluasi  $\langle f | H | f \rangle$ . Lakukan hal itu dan tunjukkan bahwa nilai  $\langle f | H | f \rangle$  yang sama diperoleh.

(a) Identitas  $\int ff' dx = [ff']_0^1 - \int (f')^2 dx$ . Karena  $f(0)=f(1)=0$ , suku batas hilang sehingga  $\int ff' dx = -\int (f')^2 dx$ . Untuk fungsi segitiga ternormalisasi,  $f'$  konstan bernilai  $+A$  pada  $0 < x < 1/2$  dan  $-A$  pada  $1/2 < x < 1$ . Dengan normalisasi diperoleh  $A^2 \int_0^1 dx = 1$ , sehingga  $A^2 = 12/l^3$ . Maka  $\int (f')^2 dx = A^2 \int_0^1 dx = 12/l^2$ . Energi  $W = (\hbar^2/2m)(12/l^2) = 6\hbar^2/(ml^2)$ . Dibanding  $E_1 = \pi^2 \hbar^2/(2ml^2)$ , galat  $\approx 21,6\%$ .

(b) Untuk  $f=x(1-x)$ , penggunaan bentuk positif  $\int |f|^2 dx$  memberi hasil yang sama dengan Pers. (8.12), yaitu  $T$  numerator =  $\hbar^2 l^3/(6m)$ .

### 8.17. Gaussian untuk atom hidrogen

**Soal:** (a) Untuk keadaan dasar atom hidrogen, gunakan fungsi coba Gaussian  $f = \exp(-cr^2/a_0^2)$ . Tentukan nilai optimum  $c$  dan galat persen energinya. Fungsi variasi Gaussian banyak digunakan dalam mekanika kuantum molekul; lihat Bagian 15.4. (b) Kalikan fungsi pada bagian (a) dengan harmonik bola  $Y_2^0$ , lalu minimumkan integral variasi. Ini memberikan batas atas bagi energi keadaan atom hidrogen yang mana?

(a) Dengan  $f = \exp(-cr^2/a_0^2)$ , energi berbentuk  $T \propto c$  dan  $V \propto -\sqrt{c}$ . Minimasi memberi nilai  $c$  optimum dan energi batas atas sekitar 11-12% di atas energi eksak hidrogen. Penyebabnya: Gaussian tidak memiliki cusp Coulomb di  $r=0$  dan ekor eksponensialnya tidak seakurat  $e^{-(r/a_0)}$ . (b) Jika dikalikan  $Y_2^0$ , fungsi tersebut memiliki  $l=2$  sehingga memberi batas atas untuk keadaan hidrogen ber-momentum sudut  $l=2$  terendah, yaitu tingkat 3d.

### 8.18. Batas atas untuk keadaan tereksitasi pertama

**Soal:** Untuk sistem pada Soal 8.2, jelaskan mengapa fungsi variasi  $f = (2/l)^{1/2} \sin(2\pi x/l)$  memberikan batas atas bagi energi  $E_2$  dari keadaan tereksitasi pertama. Petunjuk: dengan titik asal di pusat kotak,  $V$  adalah fungsi genap. Gunakan  $f$  ini untuk mengevaluasi integral variasi bagi  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$  dan bandingkan dengan nilai sejati  $E_2 = 20,23604\hbar^2/(ml^2)$ .

Dengan origin di pusat kotak, potensial simetris genap. Fungsi  $\sin(2\pi x/l)$  bersifat ganjil terhadap pusat sehingga ortogonal terhadap keadaan dasar genap. Karena itu  $W$  menjadi batas atas untuk  $E_2$ . Kontribusi kinetik adalah 4 kali energi dasar kotak:  $2\pi^2\hbar^2/(ml^2)$ . Kontribusi potensial dihitung dari integral pada daerah penghalang. Untuk  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ ,  $W$  berada sedikit di atas nilai eksak  $E_2 = 20,23604\hbar^2/(ml^2)$ .

### 8.19. Evaluasi determinan

**Soal:** Evaluasilah determinan-determinan yang diberikan pada bagian (a) dan (b) dalam soal, sesuai susunan elemen matriks pada buku.

Gunakan ekspansi kofaktor atau eliminasi. Hasil: (a)  $\det = 28 - 34i$ . (b)  $\det = -84$ .

### 8.20. Determinan segitiga atas

**Soal:** (a) Buktikan bahwa nilai determinan yang semua elemennya di bawah diagonal utama bernilai nol sama dengan hasil kali elemen-elemen diagonalnya. Determinan semacam itu disebut segitiga atas. (b) Berapa banyak suku dalam ekspansi determinan orde  $n$ ?

(a) Ekspansi berulang menurut kolom atau baris menunjukkan hanya produk diagonal utama yang bertahan; jadi  $\det = a_{11}a_{22}\dots a_{nn}$ . (b) Ekspansi penuh determinan orde  $n$  memiliki  $n!$  suku.

### 8.21. Determinan blok diagonal

**Soal:** Verifikasilah persamaan determinan blok diagonal (8.34).

Ekspansi menurut baris/kolom yang mengandung nol memisahkan determinan menjadi hasil kali blok-blok diagonal. Karena tidak ada kopling antarblok, semua suku nonnol merupakan produk determinan tiap blok.

### 8.22. Permutasi dan determinan

**Soal:** (a) Tinjau suatu permutasi dari bilangan bulat  $1, 2, 3, \dots, n$ . Permutasi disebut genap jika diperlukan jumlah pertukaran pasangan bilangan yang genap untuk mengembalikannya ke urutan alami  $1, 2, 3, \dots, n$ . Permutasi disebut ganjil jika diperlukan jumlah pertukaran pasangan yang ganjil. Misalnya, permutasi 3124 adalah genap karena dua pertukaran mengembalikannya ke urutan alami:  $3124 \rightarrow 1324 \rightarrow 1234$ . Tuliskan dan klasifikasikan semua permutasi 123 sebagai genap atau ganjil. (b) Verifikasilah bahwa definisi determinan orde tiga pada Pers. (8.24) ekuivalen dengan penjumlahan bertanda atas semua permutasi  $ijk$  dari 123, yaitu suku-suku  $a_{1i}a_{2j}a_{3k}$  diberi tanda plus atau minus bergantung pada apakah permutasinya genap atau ganjil. (c) Bagaimana determinan orde  $n$  didefinisikan dengan jenis definisi seperti ini?

(a) Permutasi 123 genap; 132 ganjil; 213 ganjil; 231 genap; 312 genap; 321 ganjil. (b) Rumus determinan orde tiga adalah jumlah bertanda atas semua  $3!$  produk  $a_{1i}a_{2j}a_{3k}$ . Tanda plus untuk permutasi genap dan minus untuk ganjil. (c) Determinan orde  $n$  didefinisikan sebagai jumlah atas semua  $n!$  permutasi  $p$  dari  $\{1, \dots, n\}$ :  $\det(A) = \sum_p \text{sgn}(p) a_{1,p_1} a_{2,p_2} \dots a_{n,p_n}$ .

### 8.23. Sistem empat persamaan linear

**Soal:** Gunakan eliminasi Gaussian dengan koefisien terpisah untuk menyelesaikan sistem:  $2x_1 - x_2 + 4x_3 + 2x_4 = 16$ ;  $3x_1 - x_3 + 4x_4 = -5$ ;  $2x_1 + x_2 + x_3 - 2x_4 = 8$ ;  $-4x_1 + 6x_2 + 2x_3 + x_4 = 3$ .

Eliminasi Gaussian menghasilkan  $x_1=1, x_2=0, x_3=4, x_4=-1$ . Substitusi balik ke empat persamaan memverifikasi semua ruas kanan: 16, -5, 8, dan 3.

### 8.24. Bahaya pembagian oleh koefisien sangat kecil

**Soal:** Ketika eliminasi Gaussian diprogram pada komputer atau dilakukan dengan kalkulator elektronik, pertukaran persamaan sebaiknya digunakan untuk menghindari pembagian oleh

koefisien yang nilai mutlaknya jauh lebih kecil daripada koefisien lain dalam persamaan. Jelaskan mengapa pembagian oleh koefisien yang sangat kecil dapat menghasilkan galat besar pada hasil.

Pembagian oleh bilangan sangat kecil memperbesar galat pembulatan. Dalam eliminasi, galat kecil pada pivot kecil dapat menghasilkan koefisien besar yang mencemari seluruh operasi berikutnya. Karena itu digunakan pivoting, yaitu menukar baris agar pivot memiliki magnitudo terbesar atau cukup besar.

#### 8.25. Determinan 8.19b dengan eliminasi Gaussian

**Soal:** Eliminasi Gaussian dapat digunakan untuk mengevaluasi determinan secara efisien sebagai berikut. Bagi setiap elemen baris pertama determinan (8.20) dengan  $a_{11}$  dan letakkan faktor  $a_{11}$  di depan determinan. Kemudian kurangkan kelipatan yang sesuai dari elemen baris pertama pada baris kedua, ketiga, ..., ke- $n$  agar  $a_{21}$ ,  $a_{31}$ , ...,  $a_{n1}$  menjadi nol. Selanjutnya bagi elemen baris kedua dengan nilai  $a_{22}$  saat itu dan letakkan faktor  $a_{22}$  di depan determinan, dan seterusnya. Akhirnya diperoleh determinan yang semua elemennya di bawah diagonal utama nol. Dari Soal 8.20, determinan ini sama dengan hasil kali elemen diagonalnya. Gunakan prosedur ini untuk mengevaluasi determinan pada Soal 8.19b.

Dengan operasi baris tipe penambahan kelipatan baris, determinan tidak berubah. Setelah diubah ke bentuk segitiga atas, determinan sama dengan hasil kali pivot, dengan koreksi tanda jika terjadi pertukaran baris. Untuk matriks pada 8.19b hasilnya  $\det = -84$ .

#### 8.26. Sistem homogen dua peubah

**Soal:** Selesaikan setiap sistem persamaan simultan berikut, dengan  $i = \sqrt{-1}$ : (a)  $8x - 15y = 0$  dan  $-3x + 4y = 0$ . (b)  $-4x + 3iy = 0$  dan  $5ix + (15/4)y = 0$ .

(a) Determinan =  $8 \cdot 4 - (-15)(-3) = 32 - 45 = -13 \neq 0$ , maka hanya solusi trivial  $x=y=0$ . (b) Determinan =  $(-4)(15/4) - (3i)(5i) = -15 - 15i^2 = 0$ , maka ada solusi nontrivial. Dari  $-4x + 3iy = 0$  diperoleh  $x = (3i/4)y$ . Jadi  $y=t$  dan  $x=3it/4$ .

#### 8.27. Sistem homogen tiga peubah

**Soal:** Selesaikan setiap sistem persamaan simultan berikut dengan eliminasi Gauss-Jordan menggunakan koefisien terpisah atau metode lain: (a)  $x + 2y + 3z = 0$ ;  $3x + y + 2z = 0$ ;  $2x + 3y + z = 0$ . (b)  $x + 2y + 3z = 0$ ;  $x - y + z = 0$ ;  $7x - y + 11z = 0$ .

(a) Determinan =  $18 \neq 0$ , maka  $x=y=z=0$ . (b) Determinan = 0. Salah satu solusi basis adalah  $(-5/3, -2/3, 1)$ ; dikalikan 3 memberi  $x=-5t, y=-2t, z=3t$ .

### 8.28. Program eliminasi Gaussian

**Soal:** Tulislah program komputer yang menggunakan eliminasi Gaussian untuk menyelesaikan sistem  $n$  persamaan linear simultan tak homogen dengan  $n$  peubah, dengan  $n \leq 10$ . Ujilah program tersebut pada beberapa contoh.

Algoritma: bentuk matriks augmented; untuk kolom  $k$  pilih pivot terbesar pada baris  $k..n$ ; tukar baris; normalisasi atau eliminasi baris bawah; lakukan substitusi balik. Uji pada sistem 8.23 harus menghasilkan  $(1,0,4,-1)$ .

### 8.29. Sifat fungsi basis variasi linear

**Soal:** Tinjau fungsi variasi linear  $f = \sum_i c_i f_i$ . Nyatakan benar atau salah untuk setiap pernyataan berikut tentang fungsi basis  $f_i$ : (a) setiap  $f_i$  harus ternormalisasi; (b) setiap  $f_i$  harus berperilaku baik; (c) himpunan  $\{f_i\}$  harus saling ortogonal; (d) setiap  $f_i$  harus merupakan fungsi eigen operator Hamiltonian sistem.

(a) Salah: tidak wajib ternormalisasi. (b) Benar: harus berperilaku baik dan memenuhi syarat batas. (c) Salah: tidak harus ortogonal. (d) Salah: tidak harus fungsi eigen Hamiltonian.

### 8.30. Dua fungsi basis nonortonormal

**Soal:** Ketika fungsi variasi  $f = c_1 f_1 + c_2 f_2$  diterapkan pada suatu masalah mekanika kuantum, diperoleh  $\langle f_1 | H | f_1 \rangle = 4a$ ,  $\langle f_1 | H | f_2 \rangle = a$ ,  $\langle f_2 | H | f_2 \rangle = 6a$ ,  $\langle f_1 | f_1 \rangle = 2b$ ,  $\langle f_2 | f_2 \rangle = 3b$ , dan  $\langle f_1 | f_2 \rangle = b$ , dengan  $a$  dan  $b$  konstanta positif yang diketahui. Gunakan  $f$  untuk menentukan, dalam  $a$  dan  $b$ , batas atas bagi dua energi terendah, dan untuk setiap  $W$  tentukan  $c_1$  dan  $c_2$  bagi  $f$  ternormalisasi.

Matriks  $H = a[[4,1],[1,6]]$ ,  $S = b[[2,1],[1,3]]$ . Persamaan  $\det(H-WS)=0$  memberi  $5b^2W^2 - 22abW + 23a^2=0$ . Maka  $W_1 = a(11-\sqrt{6})/(5b)$ ,  $W_2 = a(11+\sqrt{6})/(5b)$ . Koefisien diperoleh dari  $(H-WS)c=0$  lalu dinormalisasi dengan  $c^T S c = 1$ .

### 8.31. Kasus $H_{11}=H_{22}$ dan $S_{11}=S_{22}$

**Soal:** Selesaikan persamaan sekuler orde dua (8.56) untuk kasus khusus  $H_{11} = H_{22}$  dan  $S_{11} = S_{22}$ . Ingat bahwa  $f_1$  dan  $f_2$  adalah fungsi real. Kemudian tentukan  $c_1/c_2$  untuk masing-masing akar  $W_1$  dan  $W_2$ .

Persamaan sekuler:  $(H_{11}-S_{11}W)^2-(H_{12}-S_{12}W)^2=0$ . Akar:  $W_+=(H_{11}+H_{12})/(S_{11}+S_{12})$ ,  $W_-(H_{11}-H_{12})/(S_{11}-S_{12})$ . Untuk akar  $W_+$ ,  $c_1/c_2=+1$ ; untuk  $W_-$ ,  $c_1/c_2=-1$ .

### 8.32. Penghalang tengah dengan basis $\sin \pi x/l$ dan $\sin 3\pi x/l$

**Soal:** Untuk sistem pada Soal 8.2 dengan  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ , yaitu partikel dalam kotak dengan tonjolan persegi panjang di tengah, tinjau fungsi variasi linear  $f = c_1 f_1 + c_2 f_2 = c_1(2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l) + c_2(2/l)^{1/2} \sin(3\pi x/l)$  untuk  $0 \leq x \leq l$ . (a) Jelaskan mengapa fungsi variasi ini memberi batas atas bagi energi  $E_1$  dan  $E_3$ . (b) Jelaskan mengapa  $f_1$  dan  $f_2$  ortonormal. (c) Perhatikan bahwa  $\langle f_i | H | f_j \rangle = \langle f_i | T | f_j \rangle + \langle f_i | V | f_j \rangle$ . Jelaskan mengapa  $T f_j = e_j f_j$  untuk  $0 \leq x \leq l$ , dan berikan nilai eigen  $T$ , yaitu  $e_1$  dan  $e_2$ . Tunjukkan bahwa  $\langle f_i | T | f_j \rangle = \delta_{ij} e_j$ . (d) Dengan bantuan hasil (b) dan (c), susun dan selesaikan persamaan sekuler. Kemudian tentukan fungsi variasi  $f_1$  dan  $f_2$  yang bersesuaian dengan  $W_1$  dan  $W_2$ . Bandingkan  $W_1$  dan  $W_2$  dengan energi sejati  $E_1 = 5,750345\hbar^2/(ml^2)$  dan  $E_3 = 44,808373\hbar^2/(ml^2)$ . Bandingkan  $W_1$  dengan  $W = 5,753112\hbar^2/(ml^2)$  yang diperoleh pada Soal 8.2 dengan  $f = f_1$ . (e) Jika ingin memperbaiki hasil (d) dengan fungsi variasi linear tiga suku, pilihan logis apa untuk  $f_1$ ,  $f_2$ , dan  $f_3$ ?

Karena kedua fungsi berparitas sama terhadap pusat kotak, kombinasi ini memperkirakan keadaan simetri yang sesuai, yaitu  $E_1$  dan  $E_3$ . Fungsi-fungsi PIB ortonormal. Elemen kinetik diagonal:  $e_1 = \pi^2 \hbar^2 / (2ml^2)$ ,  $e_3 = 9\pi^2 \hbar^2 / (2ml^2)$ . Elemen potensial dihitung pada  $l/4 \dots 3l/4$ . Penyelesaian determinan  $2 \times 2$  memberi  $W_1$  lebih rendah daripada  $5,753112$  dan tetap  $\geq 5,750345$ , sedangkan  $W_2$  memberi batas atas  $E_3$ . Pilihan tiga basis logis:  $\sin(\pi x/l)$ ,  $\sin(3\pi x/l)$ ,  $\sin(5\pi x/l)$ .

### 8.33. Variasi linear untuk kotak dengan dua polinom

**Soal:** Terapkan fungsi variasi linear  $f = c_1 x^2(1-x) + c_2 x(1-x)^2$ ,  $0 \leq x \leq l$ , pada partikel dalam kotak satu dimensi. Lihat Soal 8.31. Hitung galat persen untuk energi  $n = 1$  dan  $n = 2$ . Sketsalah  $x^2(1-x)$ ,  $x(1-x)^2$ , dan dua fungsi gelombang aproksimasi yang diperoleh. Untuk membantu sketsa, tentukan simpul serta maksimum dan minimum setiap fungsi.

Gunakan  $f_1 = x^2(1-x)$  dan  $f_2 = x(1-x)^2$ . Karena simetri, kombinasi genap dan ganjil terhadap pusat memisahkan keadaan  $n=1$  dan  $n=2$ . Persamaan sekuler  $2 \times 2$  menghasilkan dua energi variasional sebagai batas atas  $E_1$  dan  $E_2$ . Fungsi aproksimasi rendah tidak memiliki simpul; fungsi aproksimasi kedua memiliki satu simpul di pusat.

### 8.34. Paritas setelah origin digeser

**Soal:** Tunjukkan bahwa jika perubahan variabel  $x' = x - l/2$ , yang bersesuaian dengan memindahkan titik asal ke pusat kotak, diterapkan pada fungsi-fungsi (8.62), maka  $f_1$  dan  $f_2$  adalah fungsi genap terhadap  $x'$ , sedangkan  $f_3$  dan  $f_4$  adalah fungsi ganjil.

Dengan  $x'=x-l/2$ , fungsi yang simetris terhadap pertukaran  $x \leftrightarrow l-x$  menjadi fungsi genap  $x'$ , sedangkan fungsi yang berubah tanda menjadi fungsi ganjil. Karena itu  $f_1$  dan  $f_2$  adalah genap;  $f_3$  dan  $f_4$  adalah ganjil.

8.35. Verifikasi  $H_{12}$ ,  $H_{22}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{22}$

**Soal:** Verifikasilah nilai  $H_{12}$ ,  $H_{22}$ ,  $S_{12}$ , dan  $S_{22}$  yang diberikan pada contoh dalam Bagian 8.5.

Langkahnya: substitusi fungsi basis dari contoh 8.5, hitung  $S_{ij} = \int f_i f_j dx$  dan  $H_{ij} = \int f_i H f_j dx$ . Gunakan integrasi polinom biasa dan syarat batas. Nilai yang diperoleh sama dengan tabel contoh karena operator kinetik dapat ditulis melalui  $\int f_i' f_j' dx$ .

8.36. Akar persamaan sekuler fungsi ganjil

**Soal:** Turunkan akar-akar (8.72) dari persamaan sekuler fungsi ganjil pada contoh Bagian 8.5.

Gunakan determinan sekuler blok ganjil dari contoh 8.5. Setelah determinan  $2 \times 2$  diekspansi, diperoleh persamaan kuadrat dalam  $W$ . Akar kuadrat tersebut adalah bentuk yang ditulis pada Pers. (8.72).

8.37. Plot deviasi persen fungsi variasi

**Soal:** Gunakan lembar kerja atau program seperti Mathcad untuk memplot deviasi persen fungsi variasi (8.74) dari fungsi gelombang keadaan dasar sejati terhadap  $x/l$ .

Hitung  $\psi_{\text{var}}(x)$  dari Pers. (8.74),  $\psi_{\text{eksak}} = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l)$ , lalu plot  $100[\psi_{\text{var}} - \psi_{\text{eksak}}]/\psi_{\text{eksak}}$  terhadap  $x/l$  pada  $0 < x < l$ . Hindari titik batas karena  $\psi_{\text{eksak}} = 0$  menyebabkan pembagian tak terdefinisi.

8.38. Penurunan  $f_2$  dan  $f_3$  Pers. (8.75)

**Soal:** Turunkan fungsi  $f_2$  dan  $f_3$  dalam Pers. (8.75) pada contoh Bagian 8.5.

Fungsi  $f_2$  dan  $f_3$  diperoleh sebagai kombinasi linear fungsi basis dengan koefisien eigenvektor yang terkait dengan akar sekuler  $W_2$  dan  $W_3$ . Substitusi koefisien eigenvektor ke  $f = \sum c_i f_i$  menghasilkan bentuk pada Pers. (8.75).

### 8.39. Fungsi variasi kompleks

**Soal:** Misalkan fungsi variasi pada (8.40) bersifat kompleks. Maka  $c_j = a_j + ib_j$ , dengan  $a_j$  dan  $b_j$  bilangan real. Ada  $2n$  parameter yang divariasikan, yaitu semua  $a_j$  dan  $b_j$ . (a) Gunakan aturan rantai untuk menunjukkan bahwa syarat minimisasi  $\partial W/\partial a_i = 0$  dan  $\partial W/\partial b_i = 0$  ekuivalen dengan syarat  $\partial W/\partial c_i = 0$  dan  $\partial W/\partial c_i^* = 0$ . (b) Tunjukkan bahwa minimisasi  $W$  menghasilkan Pers. (8.53) dan konjugat kompleksnya, yang dapat diabaikan. Karena itu Pers. (8.53) dan (8.58) berlaku untuk fungsi variasi kompleks.

(a) Dengan  $c_i = a_i + ib_i$  dan  $c_i^* = a_i - ib_i$ , aturan rantai menunjukkan syarat  $\partial W/\partial a_i = 0$  dan  $\partial W/\partial b_i = 0$  ekuivalen dengan  $\partial W/\partial c_i = 0$  dan  $\partial W/\partial c_i^* = 0$ . (b) Diferensiasi terhadap  $c_i^*$  menghasilkan  $\sum_k (H_{ik} - S_{ik}W)c_k = 0$ . Persamaan konjugatnya tidak independen. Maka persamaan sekuler tetap berlaku untuk fungsi kompleks.

### 8.40. Ortogonalisasi dan batas atas energi variasi linear

**Soal:** Kita ingin membuktikan bahwa fungsi gelombang aproksimasi yang diperoleh dalam metode variasi linear bersifat ortogonal dan energi aproksimasi yang diperoleh merupakan batas atas bagi energi  $n$  keadaan terendah. Misalkan fungsi aproksimasi  $f_a$  memiliki nilai  $W_a$  untuk integral variasional dan koefisien  $c_k(a)$  pada (8.40). Pers. (8.53) ditulis ulang sebagai  $\sum_k [(\langle f_i | H | f_k \rangle - \langle f_i | f_k \rangle W_a) c_k(a)] = 0$ ,  $i = 1, \dots, n$ . (a) Tunjukkan bahwa  $\langle f_i | H - W_a | f_a \rangle = 0$  dengan menunjukkan bahwa integral ini sama dengan ruas kiri persamaan tersebut. (b) Gunakan hasil (a) untuk menunjukkan  $\langle f_\beta | H - W_a | f_a \rangle = 0$  dan  $\langle f_a | H - W_\beta | f_\beta \rangle^* = 0$  untuk semua  $a$  dan  $b$ . (c) Samakan dua integral pada (b), gunakan sifat Hermitian  $H$ , dan tunjukkan bahwa  $\langle f_\beta | f_a \rangle (W_\beta - W_a) = 0$ . Simpulkan bahwa untuk  $W_a \neq W_\beta$ ,  $f_a$  dan  $f_\beta$  ortogonal; untuk  $W_a = W_\beta$ , kombinasi linear ortogonal dapat dibentuk. (d) Misalkan  $f_1, f_2, \dots, f_n$  adalah fungsi aproksimasi ternormalisasi yang disusun menurut kenaikan nilai integral variasional. Tinjau  $g = \sum_{a=1}^m b_a f_a$ , dengan  $m \leq n$ , dan pilih  $b_a$  agar  $\langle g | \psi_1 \rangle = 0, \langle g | \psi_2 \rangle = 0, \dots, \langle g | \psi_{m-1} \rangle = 0$  serta  $g$  ternormalisasi. Di sini  $\psi_1, \psi_2, \dots$  adalah fungsi gelombang sejati energi terendah. (e) Gunakan hasil (b) dan (c) untuk menunjukkan  $\langle f_a | H | f_\beta \rangle = 0$  untuk  $a \neq b$ . (f) Gunakan hasil (e) untuk menunjukkan  $\langle g | H | g \rangle = \sum_{a=1}^m |b_a|^2 W_a$ . Jelaskan mengapa  $\langle g | H | g \rangle \geq E_m$ . (g) Gunakan ortonormalitas  $f$  untuk menunjukkan  $\sum_{a=1}^m |b_a|^2 = 1$ . (h) Gunakan hasil (f) dan (g) untuk menunjukkan  $\langle g | H | g \rangle \leq W_m$ . (i) Gabungkan (h) dan (d) untuk memperoleh hasil yang diinginkan:  $W_m \geq E_m$  untuk  $m = 1, 2, \dots, n$ .

(a) Substitusi  $f_a = \sum_k c_k(a) f_k$  ke integral memberi sisi kiri Pers. (8.97). (b) Karena  $f_b$  kombinasi linear fungsi basis, hasil (a) berlaku untuk  $f_b$ . (c) Sifat Hermitian memberi  $\langle f_b | f_a \rangle (W_b - W_a) = 0$ ; jika  $W_a \neq W_b$  maka keduanya ortogonal. (d)-(i) Bentuk  $g = \sum_{a=1}^m b_a f_a$  dipilih

ortogonal terhadap  $m-1$  keadaan sejati pertama dan ternormalisasi. Dari ortonormalitas  $f_a$  dan diagonalitas  $\langle f_a | H | f_b \rangle$ , diperoleh  $\langle g | H | g \rangle = \sum |b_a|^2 W_a \leq W_m$ . Teorema variasi terkecil memberi  $\langle g | H | g \rangle \geq E_m$ . Jadi  $W_m \geq E_m$ .

#### 8.41. Konjugat, transpos, dan adjoint

**Soal:** Tentukan  $A^*$ ,  $A^T$ , dan  $A^\dagger$  jika  $A$  adalah matriks  $3 \times 3$  yang ditampilkan pada soal.

$A^*$  diperoleh dengan mengkonjugasi setiap elemen;  $A^T$  dengan menukar baris dan kolom;  $A^\dagger = (A^*)^T$ . Untuk matriks yang diberikan, elemen  $2-i$  menjadi  $2+i$  pada  $A^*$ ,  $i$  menjadi  $-i$ , dan seterusnya;  $A^\dagger$  adalah transpos dari hasil konjugasi itu.

#### 8.42. Matriks real, simetris, Hermitian

**Soal:** (a) Matriks mana dari  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , dan  $F$  yang real? (b) Matriks mana yang simetris? (c) Matriks mana yang Hermitian? Gunakan matriks-matriks yang tercetak pada soal.

Matriks real tidak mengandung  $i$ . Simetris bila  $A^T = A$ . Hermitian bila  $A^\dagger = A$ . Dari bentuk yang diberikan,  $F$  real dan simetris;  $D$  Hermitian jika elemen luar diagonal saling konjugat dan diagonal real;  $B$  dan  $C$  dievaluasi dengan aturan yang sama: diagonal Hermitian harus real dan  $a_{12} = a_{21}^*$ .

#### 8.43. Ortonormalitas kolom matriks uniter

**Soal:** Verifikasilah persamaan ortonormalitas (8.93) untuk vektor-vektor kolom dari matriks uniter.

Jika  $U^\dagger U = I$ , maka elemen  $(j,k)$  dari  $U^\dagger U$  adalah  $\sum_i U_{ij}^* U_{ik}$ . Karena hasilnya  $\delta_{jk}$ , kolom  $j$  dan  $k$  ortonormal. Ini persis Pers. (8.93).

#### 8.44. Koefisien ekspansi fungsi ortonormal

**Soal:** Jika fungsi  $v$  dan  $w$  ternormalisasi dan ortogonal, serta  $v$  dan  $w$  diekspansikan dalam himpunan lengkap ortonormal  $\{f_i\}$  sebagai  $v = \sum_i v_i f_i$  dan  $w = \sum_i w_i f_i$ , dengan koefisien ekspansi  $v_i$  dan  $w_i$  berupa konstanta, tunjukkan bahwa vektor kolom  $v$  dan  $w$  yang terdiri atas koefisien  $v_1, v_2, \dots$  dan  $w_1, w_2, \dots$  ternormalisasi dan ortogonal sebagaimana didefinisikan oleh (8.83) dan (8.84).

Dari  $v = \sum v_i f_i$  dan  $w = \sum w_i f_i$  serta  $\langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}$ , normalisasi  $\langle v | v \rangle = 1$  menjadi  $\sum |v_i|^2 = 1$ . Ortogonalitas  $\langle v | w \rangle = 0$  menjadi  $\sum v_i^* w_i = 0$ . Jadi vektor koefisiennya juga ternormalisasi dan ortogonal.

#### 8.45. Nilai eigen dan vektor eigen $2 \times 2$

**Soal:** Tanpa menggunakan komputer, tentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari setiap matriks yang diberikan pada soal. Mulailah dengan menyelesaikan persamaan karakteristik. Periksa bahwa jumlah nilai eigen sama dengan trace matriks.

$A = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 3 & 2 \end{bmatrix}$  memiliki  $\lambda = 1 \pm i\sqrt{2}$ , dengan vektor eigen sebanding dengan  $\frac{(-1 \mp i\sqrt{2})}{3} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}$ .  
 $B = \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 9 & 2 \end{bmatrix}$  memiliki  $\lambda = 2$  ganda tetapi hanya satu arah eigen  $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ .  $C = \begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{bmatrix}$  memiliki  $\lambda = 4$  ganda; setiap vektor nonnol adalah vektor eigen, basis ternormalisasi dapat dipilih  $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$  dan  $\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$ . Jumlah nilai eigen sama dengan trace pada masing-masing matriks.

#### 8.46. Matriks diagonal orde tiga

**Soal:** Jika  $A$  adalah matriks diagonal persegi orde tiga dengan elemen diagonal tak sama  $a_{11}$ ,  $a_{22}$ , dan  $a_{33}$ , tentukan vektor-vektor eigen ternormalisasi  $A$ .

Untuk  $A = \text{diag}(a_{11}, a_{22}, a_{33})$  dengan diagonal tidak sama, vektor eigen ternormalisasi adalah  $e_1 = (1, 0, 0)^T$  untuk  $a_{11}$ ,  $e_2 = (0, 1, 0)^T$  untuk  $a_{22}$ , dan  $e_3 = (0, 0, 1)^T$  untuk  $a_{33}$ .

#### 8.47. Matriks $\begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 2 & -1 \end{bmatrix}$

**Soal:** (a) Tanpa menggunakan komputer, tentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari matriks  $A = \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 2 & -1 \end{bmatrix}$ . (b) Apakah  $A$  real dan simetris? Apakah  $A$  Hermitian? (c) Apakah matriks vektor eigen  $C$  ortogonal? Apakah  $C$  uniter? (d) Tuliskan  $C^{-1}$  tanpa melakukan perhitungan. (e) Verifikasilah bahwa  $C^{-1}AC$  sama dengan matriks diagonal nilai eigen. (f) Verifikasilah Pers. (8.80) untuk setiap vektor eigen.

Persamaan karakteristik memberi  $\lambda_1 = -2$  dan  $\lambda_2 = 3$ . Vektor eigen ternormalisasi: untuk  $\lambda = -2$ ,  $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{bmatrix} -1 \\ 2 \end{bmatrix}$ ; untuk  $\lambda = 3$ ,  $\frac{1}{\sqrt{5}} \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \end{bmatrix}$ . Matriks real dan simetris, maka Hermitian. Matriks  $C$  ortogonal dan uniter. Karena  $C$  ortogonal,  $C^{-1} = C^T$ . Verifikasi  $C^{-1}AC = \text{diag}(-2, 3)$  dan  $Ac = \lambda c$  langsung benar untuk tiap vektor.

#### 8.48. Matriks Hermitian kompleks

**Soal:** Untuk  $A = \begin{bmatrix} 2 & -2i \\ 2i & 2 \end{bmatrix}$ , tentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi, lalu jawablah pertanyaan pada Soal 8.47(b)-(e).

$A = \begin{bmatrix} 2 & -2i \\ 2i & 2 \end{bmatrix}$  memiliki nilai eigen 0 dan 4. Vektor eigen ternormalisasi: untuk  $\lambda = 0$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} i \\ 1 \end{bmatrix}$ ; untuk  $\lambda = 4$ ,  $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} -i \\ 1 \end{bmatrix}$ . Matriks tidak real, tidak simetris real, tetapi Hermitian. Matriks eigenvektor  $C$  uniter sehingga  $C^{-1} = C^\dagger$  dan  $C^\dagger AC = \text{diag}(0, 4)$ .

#### 8.49. Vektor eigen $c^{(2)}$ pada contoh 8.6

**Soal:** Tentukan vektor eigen  $c^{(2)}$  untuk nilai eigen  $\lambda_2$  pada contoh dalam Bagian 8.6.

Ambil nilai eigen  $\lambda_2$  dari contoh, substitusikan ke  $(A-\lambda_2 I)c=0$ , tetapkan satu komponen sebagai parameter, lalu normalisasi. Hasilnya adalah vektor kolom kedua dari matriks C yang mendiagonalkan A pada contoh tersebut.

#### 8.50. Matriks $3 \times 3$

**Soal:** Tentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari matriks  $A = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -2 \\ 0 & 5 & 0 \\ -2 & 4 & 2 \end{bmatrix}$ . Anda dapat menghindari penyelesaian persamaan kubik jika mengembangkan determinan karakteristik dengan cara paling sederhana dan tidak mengalikan penuh polinom karakteristiknya.

Nilai eigen: -2, 3, dan 5. Vektor eigen ternormalisasi dapat dipilih: untuk -2,  $(2,0,1)/\sqrt{5}$ ; untuk 3,  $(-1,0,2)/\sqrt{5}$ ; untuk 5,  $(-4,7,12)/\sqrt{209}$ .

#### 8.51. Invers matriks 8.50

**Soal:** Cara efisien untuk menghitung invers matriks persegi A orde n adalah sebagai berikut. (a) Letakkan matriks satuan orde n, I, di sebelah kanan matriks A untuk membentuk susunan n baris dan 2n kolom, ditulis  $(A|I)$ . (b) Lakukan eliminasi Gauss-Jordan pada baris-baris  $(A|I)$  untuk mereduksi bagian A menjadi matriks satuan. Pada akhir proses, susunan berbentuk  $(I|B)$ . Matriks B adalah  $A^{-1}$ . Jika  $A^{-1}$  tidak ada, bagian A tidak mungkin direduksi menjadi I. Gunakan prosedur ini untuk menentukan invers matriks pada Soal 8.50.

Dengan Gauss-Jordan pada  $(A|I)$ , diperoleh  $A^{-1} = \begin{bmatrix} -1/3 & 4/15 & -1/3 \\ 0 & 1/5 & 0 \\ -1/3 & -2/15 & 1/6 \end{bmatrix}$ . Perkalian  $AA^{-1}$  dan  $A^{-1}A$  menghasilkan I.

#### 8.52. Matriks B orde enam

**Soal:** Gunakan sistem aljabar komputer untuk menentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari matriks persegi B orde enam dengan elemen  $b_{jk} = (j^2 + k^2)/(j + k)$ .

Bentuk  $b_{jk}=(j^2+k^2)/(j+k)$ . Dengan CAS diperoleh nilai eigen numerik kira-kira 24,5567896; -3,3664014; -0,1852766; -0,0049905; -0,0001200; dan -0,00000106. Vektor eigen diperoleh dari perintah `eigenvalues/eigenvects` dan dinormalisasi sehingga jumlah kuadrat komponennya satu.

### 8.53. Mencari eigen Excel dengan Rayleigh-Ritz

**Soal:** Excel dapat menentukan nilai eigen dan vektor eigen matriks real simetris sebagai berikut. Jika nilai eigen matriks real simetris  $H$  orde  $n$  disusun menaik  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \leq \lambda_n$ , perluasan teorema Rayleigh-Ritz menyatakan  $\lambda_1 = \min(x^T H x / x^T x)$ , dengan  $x$  vektor kolom tak nol orde  $n$  yang elemennya divariasikan untuk meminimumkan kuantitas tersebut;  $\lambda_2 = \min(y^T H y / y^T y)$  jika  $y^T c_1 = 0$ , dengan  $c_1$  vektor eigen untuk  $\lambda_1$ ;  $\lambda_3 = \min(z^T H z / z^T z)$  jika  $z^T c_1 = 0$  dan  $z^T c_2 = 0$ ; dan seterusnya. Gunakan teorema ini agar Excel menemukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi matriks pada Soal 8.47. Petunjuk: beri nama pada berbagai matriks di Excel; untuk mengalikan  $A$  dan  $B$ , pilih rentang sel ukuran sesuai, ketik =MMULT(A,B), lalu tekan Control, Shift, dan Enter bersamaan; transpose  $C$  diperoleh dengan =TRANSPOSE(C). Untuk  $\lambda_1$ , mulai dengan tebakan  $x$  dan gunakan Solver untuk memvariasikan  $x$  agar  $x^T H x$  minimum dengan kendala  $x^T x = 1$ . Setelah nilai eigen dan vektor eigen pertama diperoleh, tambahkan kendala ortogonalitas yang relevan ke Solver dan temukan nilai serta vektor eigen berikutnya.

Buat matriks  $H$ , kolom  $x$ , dan fungsi objektif  $x^T H x$  dengan kendala  $x^T x = 1$ . Solver meminimumkan objektif untuk  $\lambda_1$ . Untuk  $\lambda_2$  tambahkan kendala  $x^T c_1 = 0$ , dan seterusnya. Untuk matriks 8.47 hasilnya  $\lambda = -2$  dengan  $c = (-1, 2) / \sqrt{5}$  dan  $\lambda = 3$  dengan  $c = (2, 1) / \sqrt{5}$ .

### 8.54. Sensitivitas akar polinom karakteristik

**Soal:** Untuk matriks orde 20 yang nilai eigennya 1, 2, 3, ..., 20, persamaan karakteristik dapat ditulis  $\prod_{m=1}^{20} (\lambda - m) = 0$ , dengan notasi hasil kali  $\prod_{k=1}^n b_k = b_1 b_2 \dots b_n$ . Gunakan lembar kerja atau sistem aljabar komputer untuk menggrafikkan polinom karakteristik untuk  $\lambda$  dalam rentang 0,9 sampai 20,1. Pilih skala sumbu vertikal agar titik potong kurva dengan sumbu horizontal tampak jelas. Kemudian tambahkan kuantitas  $1 \times 10^{-8} \lambda^{19}$  pada polinom karakteristik, grafikkan polinom yang telah diubah, dan perhatikan apa yang terjadi pada akar-akar polinom karakteristik. Jika Anda melihat kurang dari 20 akar pada polinom yang diubah, jelaskan di mana akar-akar yang hilang. Dalam polinom karakteristik asli, koefisien  $\lambda^{19}$  adalah jumlah bilangan bulat 1 sampai 20, yaitu 210; perubahan yang dibuat kurang dari satu bagian dalam  $10^{10}$  pada koefisien  $\lambda^{19}$ , tetapi menyebabkan perubahan besar pada nilai eigen.

Polinom  $\prod_{m=1}^{20} (\lambda - m) = 0$  memiliki akar 1 sampai 20. Penambahan  $10^{-8} \lambda^{19}$  mengubah koefisien  $\lambda^{19}$  sangat kecil secara relatif, tetapi dapat menggeser akar secara besar karena akar polinom orde tinggi sangat sensitif terhadap gangguan koefisien. Akar yang “hilang” pada grafik real biasanya berpindah menjadi pasangan kompleks atau berada di luar jendela grafik.

### 8.55. Kesamaan nilai eigen matriks serupa

**Soal:** Jika  $B = M^{-1}AM$ , buktikan bahwa matriks persegi  $A$  dan  $B$  memiliki nilai eigen yang sama. Nyatakan pula vektor eigen  $B$  dalam vektor eigen  $A$ . Petunjuk: mulai dari persamaan nilai eigen  $A$ , gantikan  $A$  dengan ekspresinya dalam  $B$ , lalu kalikan persamaan yang diperoleh dengan  $M^{-1}$  dari kiri untuk mendapatkan persamaan nilai eigen  $B$ .

Jika  $B=M^{-1}AM$  dan  $Ac=\lambda c$ , maka  $A=MBM^{-1}$ . Substitusi memberi  $MBM^{-1}c=\lambda c$ . Kalikan kiri dengan  $M^{-1}$ :  $B(M^{-1}c)=\lambda(M^{-1}c)$ . Jadi  $B$  memiliki nilai eigen  $\lambda$  yang sama, dengan vektor eigen  $M^{-1}c$ .

### 8.56. Nilai eigen $A^2$

**Soal:** Jika  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$  adalah nilai eigen  $A$ , tentukan nilai eigen dan vektor eigen  $A^2$ .

Jika  $Ac_i=\lambda_i c_i$ , maka  $A^2 c_i=A(\lambda_i c_i)=\lambda_i^2 c_i$ . Jadi nilai eigen  $A^2$  adalah  $\lambda_i^2$  dan vektor eigennya sama dengan vektor eigen  $A$ , kecuali pada degenerasi dapat terjadi kombinasi linear dalam subruang eigen.

### 8.57. Basis nonortonormal dalam variasi linear

**Soal:** Soal ini membahas penyelesaian matriks metode variasi linear ketika fungsi basis tidak ortogonal. (a) Jika  $\{f_i\}$  dalam  $f = \sum_{i=1}^n c_i f_i$  bukan himpunan ortonormal, ambil kombinasi linear fungsi  $\{f_i\}$  untuk memperoleh himpunan baru  $\{g_m\}$  yang ortonormal, dengan  $g_m = \sum_k a_{km} f_k$  dan  $\langle g_j | g_m \rangle = \delta_{jm}$ . Substitusikan ekspansi  $g$  ke dalam  $\langle g_j | g_m \rangle = \delta_{jm}$  dan tunjukkan bahwa persamaan tersebut ekuivalen dengan persamaan matriks  $A^\dagger S A = I$ , dengan  $I$  matriks satuan,  $S$  matriks overlap berunsur  $S_{jk}$ , dan  $A$  matriks koefisien  $a_{km}$ . (b) Verifikasilah bahwa himpunan persamaan (8.53) dapat ditulis  $Hc = WSc$ , dengan  $c$  vektor kolom koefisien  $c_1, c_2, \dots, c_n$ . Dengan indeks  $i$  untuk melabeli nilai dan vektor eigen, tulis  $Hc^{(i)} = W_i S c^{(i)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , dan verifikasilah  $HC = SCW$ . (c) Karena  $AA^{-1} = I$ , tulis  $HC = SCW$  sebagai  $HAA^{-1}C = SAA^{-1}CW$ . Kalikan persamaan ini dengan  $A^\dagger$  dari kiri. Gunakan hasil (a) untuk menunjukkan diperoleh  $H' C' = C'W$ , dengan  $C' = A^{-1}C$  dan  $H' = A^\dagger H A$ . Bandingkan dengan (8.87) untuk melihat bahwa  $H' C' = C'W$  adalah persamaan nilai eigen bagi matriks  $H'$ . Prosedur matriksnya: hitung  $H$  dan  $S$  dalam basis nonortogonal; temukan  $A$  yang mengubah  $\{f_i\}$  menjadi  $\{g_i\}$  ortonormal; hitung  $H' = A^\dagger H A$ ; cari nilai eigen  $W_i$  dan vektor eigen  $C'$  matriks  $H'$ ; gunakan  $C = AC'$  untuk memperoleh koefisien. Nilai  $W_i$  dan koefisien ini adalah estimasi energi dan koefisien fungsi variasi yang diinginkan.

(a) Substitusi  $g_m = \sum_k a_{km} f_k$  ke  $\langle g_j | g_m \rangle = \delta_{jm}$  memberi  $A^\dagger S A = I$ . Untuk kasus real,  $A^T S A = I$ .  
 (b) Persamaan variasi menjadi  $Hc = WSc$ . Untuk semua eigenvektor:  $HC = SCW$ . (c) Dengan

transformasi ortonormalisasi  $A$ , diperoleh  $H' = A^\dagger H A$  dan persamaan  $H' C' = C' W$ . Setelah  $C'$  ditemukan, koefisien basis asal adalah  $C = A C'$ .

### 8.58. Ortogonalisasi simetris Löwdin

**Soal:** Prosedur ortogonalisasi simetris atau Löwdin sering digunakan untuk mengortogonalkan himpunan basis. Diberikan basis nonortogonal  $\{f_i\}$ , bentuk fungsi  $\{g_m\}$  sebagai kombinasi linear  $g_m = \sum_k a_{km} f_k$ . Agar  $\{g_m\}$  ortogonal, matriks  $A$  harus memenuhi  $A^\dagger S A = I$ , dengan  $S$  matriks overlap. Jika matriks  $B$  memenuhi  $B^2 = S$ , maka  $B$  disebut akar kuadrat  $S$  dan ditulis  $S^{1/2}$ ; inversnya ditulis  $S^{-1/2}$ . (a) Karena  $S$  Hermitian,  $S$  dapat didiagonalkan oleh matriks uniter  $U$  dari vektor eigen ortonormalnya sehingga  $U^\dagger S U = s$ , dengan  $s$  matriks diagonal nilai eigen  $S$ . Tunjukkan bahwa  $S = U s U^\dagger$ . (b) Misalkan  $s$  dan  $s^{-1/2}$  adalah matriks diagonal yang elemennya  $s_i$  dan  $1/\sqrt{s_i}$ . Tunjukkan bahwa  $M = U s^{1/2} U^\dagger$  memenuhi  $M^2 = U s U^\dagger = S$  sehingga  $M = S^{1/2}$ . (c) Tunjukkan bahwa  $N = U s^{-1/2} U^\dagger$  memenuhi  $M N = I$ , sehingga  $N = S^{-1/2}$  dan  $S^{-1/2} = U s^{-1/2} U^\dagger$ . (d) Dalam ortogonalisasi simetris,  $A = S^{-1/2} = U s^{-1/2} U^\dagger$ . Untuk menunjukkan pilihan ini memenuhi  $A^\dagger S A = I$ , buktikan dahulu  $(B C)^\dagger = C^\dagger B^\dagger$  dengan membandingkan elemen  $(i, j)$ , lalu perluas menjadi  $(B D E)^\dagger = E^\dagger D^\dagger B^\dagger$ . Selanjutnya tunjukkan  $A^\dagger = U s^{-1/2} U^\dagger$  dan akhirnya  $A^\dagger S A = I$ . Jadi, untuk memakai ortogonalisasi simetris, tentukan nilai eigen dan vektor eigen ortonormal  $S$ , bentuk  $s^{-1/2}$ , bentuk  $U$ , hitung  $A = U s^{-1/2} U^\dagger$ , dan ambil fungsi ortonormal  $g_m = \sum_k a_{km} f_k$ .

(a) Dari  $U^\dagger S U = s$  diperoleh  $S = U s U^\dagger$ . (b)  $M = U s^{1/2} U^\dagger$  memenuhi  $M^2 = U s^{1/2} U^\dagger U s^{1/2} U^\dagger = U s U^\dagger = S$ . (c)  $N = U s^{-1/2} U^\dagger$  memenuhi  $M N = I$ , maka  $N = S^{-1/2}$ . (d) Karena  $(B C)^\dagger = C^\dagger B^\dagger$ , maka  $A^\dagger = U s^{-1/2} U^\dagger$  dan  $A^\dagger S A = U s^{-1/2} U^\dagger (U s U^\dagger) U s^{-1/2} U^\dagger = I$ .

### 8.59. Representasi operator dalam basis ortonormal

**Soal:** Misalkan  $\hat{A} g_n = a_n g_n$ . Fungsi eigen  $g_n$  diekspansikan dalam himpunan lengkap ortonormal  $\{f_i\}$  sebagai  $g_n = \sum_k c_k^{(n)} f_k$ . Substitusikan ekspansi ini ke dalam  $\hat{A} g_n = a_n g_n$ , kalikan dengan  $f_i^*$ , integrasikan pada seluruh ruang, dan tunjukkan bahwa diperoleh  $\sum_k (A_{ik} - a_n \delta_{ik}) c_k^{(n)} = 0$  untuk  $i = 1, 2, 3, \dots$ , dengan  $A_{ik} = \langle f_i | \hat{A} | f_k \rangle$ . Himpunan persamaan ini berbentuk sama dengan (8.53) untuk  $S_{ik} = \delta_{ik}$ . Jadi, sebagaimana nilai  $W$  dan koefisien  $c_k$  dalam (8.53) dengan  $S_{ik} = \delta_{ik}$  dapat ditemukan dari nilai dan vektor eigen matriks  $H$ , nilai eigen  $a_n$  operator  $\hat{A}$  dan koefisien ekspansi  $c_k^{(n)}$  fungsi eigen  $g_n$  dapat ditemukan dari nilai dan vektor eigen matriks  $A$ .

Substitusikan  $g_n = \sum_k c_k \hat{A}^n f_k$  ke  $\hat{A} g_n = a_n g_n$ . Kalikan kiri dengan  $f_i^*$  dan integralkan:  $\sum_k \langle f_i | \hat{A} | f_k \rangle c_k \hat{A}^n = a_n \sum_k \langle f_i | f_k \rangle c_k \hat{A}^n = a_n c_i \hat{A}^n$ . Maka  $\sum_k (A_{ik} - a_n \delta_{ik}) c_k \hat{A}^n = 0$ . Jadi nilai eigen operator diperoleh dari nilai eigen matriks A.

### 8.60. Sumur ganda dengan basis PIB

**Soal:** Tinjau potensial sumur ganda dengan  $V = \infty$  untuk  $x < 0$ ,  $V = 0$  untuk  $0 \leq x \leq 1/4$ ,  $V = V_0$  untuk  $1/4 < x < 3/4$ ,  $V = 0$  untuk  $3/4 \leq x \leq 1$ , dan  $V = \infty$  untuk  $x > 1$ . Gunakan Mathcad atau program aljabar komputer lain untuk menerapkan metode variasi linear dengan mengambil  $m$  fungsi gelombang partikel-dalam-kotak terendah sebagai fungsi basis. Gunakan variabel tak berdimensi dan susun program agar  $V_0$  dan  $m$  mudah diubah. Gunakan kemampuan program mencari nilai dan vektor eigen untuk memperoleh energi dan fungsi gelombang aproksimasi. Grafikkan empat fungsi gelombang aproksimasi terendah. Tunjukkan bahwa  $T_{jk} = \delta_{jk} k^2 \pi^2 \hbar^2 / (2ml^2)$ , tetapi biarkan program mengevaluasi integral  $V_{jk}$ . Petunjuk: dalam Mathcad mungkin perlu menyesuaikan nilai TOL. (a) Untuk  $V_0 = 100 \hbar^2 / (ml^2)$ , tentukan empat tingkat energi terendah dengan jumlah fungsi basis PIB 4, 8, 16, dan 32. Bandingkan dengan energi tereduksi eksak 45,802165653; 46,107222914; 113,938076461; dan 143,353993916. Fungsi basis mana yang berkontribusi besar pada fungsi gelombang keadaan dasar? Fungsi basis mana yang berkontribusi besar pada keadaan tereksitasi pertama? (b) Dengan empat fungsi basis, energi variasional fungsi satu simpul yang bersesuaian dengan keadaan tereksitasi pertama dapat berada di bawah energi variasional fungsi genap yang bersesuaian dengan keadaan dasar. Apakah ini melanggar ketaksamaan teorema variasi (8.59)-(8.61)?

Buat basis  $\phi_k = (2/l)^{1/2} \sin(k\pi x/l)$ . Elemen kinetik diagonal  $T_{jk} = \delta_{jk} k^2 \pi^2 \hbar^2 / (2ml^2)$ . Elemen potensial  $V_{jk} = V_0 \int_{1/4}^{3/4} \phi_j \phi_k dx$ . Bentuk matriks  $H = T + V$  dan diagonal-kan untuk  $m = 4, 8, 16, 32$ . Energi konvergen dari atas menuju nilai eksak 45,802165653; 46,107222914; 113,938076461; 143,353993916. Kontribusi terbesar keadaan dasar berasal dari basis genap-simetri yang cocok dengan fungsi tanpa simpul; keadaan tereksitasi pertama dari basis berparitas berlawanan. (b) Bukan pelanggaran teorema variasi; pengurutan berdasarkan jumlah simpul dalam subruang kecil belum tentu sama dengan pengurutan energi variasional global jika basis belum memadai.

### 8.61. Sumur ganda: fungsi genap dan ganjil dipisah

**Soal:** Revisi penyelesaian Soal 8.60 agar fungsi genap dan ganjil diperlakukan secara terpisah. Lakukan dengan memperkenalkan parameter yang bernilai 1 atau 0 bergantung pada apakah fungsi gelombang yang ditangani genap atau ganjil. Hitung dua nilai eigen Hamiltonian

terendah dengan 16 fungsi PIB genap pertama. Ulangi dengan 16 fungsi PIB ganjil terendah. Bandingkan hasilnya dengan Soal 8.60.

Pisahkan basis PIB ke kombinasi berparitas genap dan ganjil terhadap pusat kotak. Bentuk matriks H untuk masing-masing subruang dan diagonal-kan 16 fungsi genap pertama, lalu 16 fungsi ganjil pertama. Hasil genap terendah dan ganjil terendah harus lebih stabil dan menghindari pencampuran simetri yang tampak pada 8.60 dengan basis kecil.

### 8.62. Potensial linear dalam kotak

**Soal:** Tinjau masalah satu partikel satu dimensi dengan  $V = V_0(\hbar^2/ml^2)x$  untuk  $0 \leq x \leq l$  dan  $V = \infty$  di tempat lain. Modifikasi penyelesaian Soal 8.60 untuk memperkirakan empat nilai eigen energi terendah bagi  $V_0 = 200$  dengan jumlah fungsi basis partikel-dalam-kotak: (a) 8; (b) 12. Perhatikan bentuk empat fungsi gelombang terendah. Keadaan partikel-dalam-kotak mana yang berkontribusi besar pada keadaan dasar? Pada keadaan tereksitasi pertama?

Gunakan basis PIB. Elemen kinetik tetap diagonal. Elemen potensial  $V_{jk} = V_0(\hbar^2/ml^2) \int_0^l (2x/l) \phi_j \phi_k dx$ . Diagonal-kan H untuk 8 dan 12 basis. Fungsi keadaan rendah akan bergeser ke sisi potensial lebih rendah; kontribusi basis PIB tidak hanya satu  $n$ , tetapi beberapa  $n$  dengan paritas bercampur karena potensial linear tidak simetris.

### 8.63. Osilator harmonik dengan basis PIB

**Soal:** Revisi penyelesaian Soal 8.60 untuk menangani osilator harmonik satu dimensi dengan fungsi basis partikel-dalam-kotak. Ingat bahwa pada Bagian 4.4 untuk  $E_r \leq 5$ , fungsi gelombang dapat dianggap nol di luar daerah  $-5 \leq x_r \leq 5$ . Karena itu, ambil fungsi basis PIB dari  $-5$  sampai  $5$ , dengan pusat kotak di  $x_r = 0$ . Karena panjang kotak 10 satuan dalam  $x_r$ ,  $f_j = (2/10)^{1/2} \sin[j\pi(x_r+5)/10]$  untuk  $|x_r| \leq 5$  dan  $f_j = 0$  di tempat lain. Revisi pula elemen matriks energi kinetik dan potensial. Tingkatkan jumlah fungsi basis PIB sampai semua energi dengan  $E_r < 5$  akurat hingga tiga desimal. Periksa bentuk tiga fungsi variasi terendah. Fungsi basis PIB mana yang paling berkontribusi pada keadaan dasar? Pada keadaan tereksitasi pertama?

Gunakan variabel tereduksi  $x_r$  dan kotak  $-5 \leq x_r \leq 5$ . Basis  $\phi_j = (2/10)^{1/2} \sin[j\pi(x_r+5)/10]$ . Hitung  $T_{jk}$  dan  $V_{jk} = (1/2)x_r^2$  dalam satuan tereduksi, diagonal-kan, dan tambah jumlah basis sampai semua  $E_r < 5$  stabil tiga desimal. Energi target adalah 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5. Keadaan dasar terutama dari basis simetri genap terendah; keadaan tereksitasi pertama dari basis ganjil terendah.

### 8.64. Osilator kuartik dengan basis PIB

**Soal:** Revisi penyelesaian Soal 8.60 untuk menerapkan fungsi basis PIB pada osilator kuartik satu dimensi dengan  $V = cx^4$ . Lihat petunjuk Soal 8.63. Ambil kotak dari  $x_r = -3,5$  sampai  $3,5$ , dengan  $x_r$  seperti pada Soal 4.32. Tingkatkan jumlah fungsi basis PIB sampai tiga energi terendah stabil hingga tiga desimal. Bandingkan tiga energi terendah dengan hasil metode Numerov pada Soal 4.32. Periksa bentuk tiga fungsi variasi terendah. Ulangi untuk kotak dari  $x_r = -4,5$  sampai  $4,5$ . Untuk panjang kotak mana konvergensi menuju energi sejati lebih cepat?

Lakukan seperti 8.63 tetapi  $V=x_r^4$  dalam kotak  $-3,5..3,5$  lalu  $-4,5..4,5$ . Tambah basis hingga tiga energi terendah stabil tiga desimal. Kotak terlalu pendek memotong ekor fungsi gelombang; kotak terlalu panjang membutuhkan lebih banyak basis. Konvergensi tercepat diperoleh dari panjang kotak yang cukup memuat fungsi gelombang tetapi tidak terlalu besar.

#### 8.65. Persamaan radial hidrogen $l=0$ dengan basis PIB

**Soal:** Terapkan fungsi basis partikel-dalam-kotak pada persamaan radial atom hidrogen untuk keadaan  $l = 0$ . Ingat bahwa pada Bagian 6.9 faktor radial fungsi gelombang atom H ditulis  $R(r) = r^{-1}F(r)$ , dengan  $F(r) = 0$  pada  $r = 0$ . Fungsi variasi pada soal ini berbentuk  $f = r^{-1}F(r)Y_l^m(\theta, \varphi)$ ; ambil fungsi tak berdimensi  $F_r(r_r)$  sebagai kombinasi linear dari 28 fungsi basis PIB, dengan kotak dari  $r_r = 0$  sampai  $27$ . Susun bentuk yang benar untuk integral  $H_{jk}$  dan  $S_{jk}$ . Tentukan estimasi untuk tiga energi  $l = 0$  terendah. Untuk fungsi variasi keadaan dasar, berapa banyak fungsi basis PIB yang memiliki koefisien lebih besar daripada  $0,1$ ?

Tulis  $R(r)=F(r)/r$  dan gunakan basis PIB untuk  $F$  pada  $0 \leq r_r \leq 27$ . Untuk  $l=0$ , integral overlap menjadi  $S_{jk} = \int F_j F_k dr_r$ . Elemen  $H$  memuat bagian kinetik radial untuk  $F$  dan potensial Coulomb  $-2/r_r$  dalam satuan tereduksi yang sesuai. Diagonal-kan matriks  $28 \times 28$ . Tiga energi  $l=0$  terendah harus mendekati tingkat  $n=1,2,3$  hidrogen. Jumlah koefisien  $>0,1$  pada keadaan dasar menunjukkan berapa banyak basis PIB yang diperlukan untuk merepresentasikan bentuk eksponensial  $1s$ .

#### 8.66. Benar atau salah

**Soal:** Benar atau salah? (a) Transpos vektor kolom adalah vektor baris. (b) Hasil kali matriks  $bc$  dari vektor baris  $b$  dengan  $n$  elemen dan vektor kolom  $c$  dengan  $n$  elemen adalah skalar. (c) Elemen diagonal matriks Hermitian harus bilangan real. (d) Nilai eigen matriks diagonal sama dengan elemen diagonalnya. (e) Untuk matriks persegi yang semua elemennya di bawah diagonal utama nol, nilai eigennya sama dengan elemen diagonalnya; lihat Soal 8.20. (f) Setiap vektor kolom tak nol dengan  $n$  elemen adalah vektor eigen matriks satuan orde  $n$ . (g) Setiap kombinasi linear tak nol dari dua vektor eigen yang bersesuaian dengan nilai eigen yang sama dari suatu matriks adalah vektor eigen matriks tersebut. (h) Nol tidak diperbolehkan sebagai

nilai eigen matriks. (i) Vektor kolom nol tidak diperbolehkan sebagai vektor eigen matriks. (j) Setiap matriks persegi memiliki invers. (k) Jika  $AB = AC$ , maka matriks B dan C pasti sama. (l) Jika A matriks persegi orde n dan c vektor kolom dengan n elemen, maka  $Ac$  adalah vektor kolom dengan n elemen. (m) Setiap matriks real simetris adalah matriks Hermitian. (n) Jumlah nilai eigen matriks persegi selalu sama dengan trace matriks.

(a) Benar. (b) Benar. (c) Benar. (d) Benar. (e) Benar untuk matriks segitiga atas/bawah karena polinom karakteristik adalah produk elemen diagonal dikurangi  $\lambda$ . (f) Benar. (g) Benar jika kedua vektor memiliki nilai eigen yang sama. (h) Salah; nol boleh menjadi nilai eigen. (i) Benar; vektor eigen tidak boleh vektor nol. (j) Salah; matriks singular tidak memiliki invers. (k) Salah; jika A singular,  $AB=AC$  tidak harus  $B=C$ . (l) Benar. (m) Benar. (n) Benar untuk matriks persegi atas medan kompleks: jumlah nilai eigen dengan multiplicity sama dengan trace.

# BAB 9

## TEORI GANGGUAN

### Daftar Konsistensi Istilah Penting

Istilah sumber	Padanan Indonesia
Perturbation theory	teori gangguan
Hamiltonian operator	operator Hamiltonian
unperturbed system	sistem tak-terganggu
perturbed system	sistem terganggu
eigenfunction	fungsi eigen
eigenvalue	nilai eigen
stationary state	keadaan stasioner
nondegenerate	tak-terdegenerasi
degenerate	terdegenerasi
first-order correction	koreksi orde pertama
second-order correction	koreksi orde kedua
wave function	fungsi gelombang
energy correction	koreksi energi
secular equation	persamaan sekuler
variation method	metode variasi
transition dipole moment	momen dipol transisi

## 9.1 Teori Gangguan

Bab ini membahas metode aproksimasi kuantum-mekanik utama yang kedua, yaitu teori gangguan. Misalkan ada suatu sistem dengan operator Hamiltonian tak bergantung waktu  $H$  dan persamaan Schrodinger  $H \psi_n = E_n \psi_n$  tidak dapat diselesaikan secara eksak untuk fungsi

eigen dan nilai eigen keadaan stasioner terikatnya. Misalkan pula Hamiltonian  $H$  hanya sedikit berbeda dari Hamiltonian  $H^0$  milik sistem lain yang persamaan Schrodinger-nya dapat diselesaikan,  $H^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)}$ . Dalam keadaan seperti ini, sistem dengan  $H^0$  disebut sistem tak-terganggu, sedangkan sistem dengan  $H$  disebut sistem terganggu.

Contoh penting adalah osilator anarmonik satu dimensi. Hamiltonian osilator anarmonik dapat ditulis sebagai penjumlahan Hamiltonian osilator harmonik dan tambahan kecil berupa suku pangkat tiga serta pangkat empat terhadap koordinat. Bila konstanta pengali suku tambahan itu kecil, fungsi eigen dan energi sistem anarmonik diharapkan dekat dengan fungsi eigen dan energi osilator harmonik.

Perbedaan antara dua Hamiltonian disebut gangguan  $H'$ . Dengan demikian  $H' = H - H^0$  dan  $H = H^0 + H'$ . Tanda aksen pada  $H'$  bukan tanda diferensiasi. Untuk osilator anarmonik, gangguannya adalah  $H' = c x^3 + d x^4$ . Dalam persamaan sistem tak-terganggu,  $E_n^{(0)}$  dan  $\psi_n^{(0)}$  disebut energi tak-terganggu dan fungsi gelombang tak-terganggu untuk keadaan  $n$ . Indeks  $n$  menandai keadaan yang sedang dibahas; superskrip (0) menandai sistem tak-terganggu, bukan selalu keadaan dasar.

Agar hubungan antara sistem tak-terganggu dan terganggu dapat ditelusuri secara kontinu, diperkenalkan parameter  $\lambda$  sehingga  $H = H^0 + \lambda H'$ . Ketika  $\lambda = 0$ , sistem berada pada keadaan tak-terganggu; ketika  $\lambda = 1$ , gangguan telah sepenuhnya “dihidupkan”. Parameter ini akhirnya diset sama dengan 1 setelah rumus gangguan diperoleh.

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (9.1)$$

$$H^0 \psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \psi_n^{(0)} \quad (9.2)$$

$$H' = H - H^0 \quad (9.5)$$

$$H = H^0 + H' \quad (9.6)$$

$$H = H^0 + \lambda H' \quad (9.7)$$

## 9.2 Teori Gangguan Tak-Terdegenerasi

Perlakuan gangguan untuk tingkat energi tak-terdegenerasi berbeda dari tingkat energi terdegenerasi. Untuk suatu tingkat tak-terdegenerasi dengan fungsi gelombang tak-terganggu  $\psi_n^{(0)}$  dan energi  $E_n^{(0)}$ , fungsi gelombang terganggu  $\psi_n$  dan energi  $E_n$  bergantung pada parameter  $\lambda$ . Keduanya dikembangkan sebagai deret Taylor dalam pangkat  $\lambda$ .

Fungsi gelombang dan energi ditulis sebagai deret:  $\psi_n = \psi_n^{(0)} + \lambda\psi_n^{(1)} + \lambda^2\psi_n^{(2)} + \dots$  dan  $E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$ . Kuantitas  $\psi_n^{(k)}$  dan  $E_n^{(k)}$  disebut koreksi orde ke-k terhadap fungsi gelombang dan energi. Dalam praktik, beberapa suku awal sering memberikan aproksimasi yang berguna walaupun deret gangguan tidak selalu konvergen secara matematis.

Normalisasi antara yang digunakan adalah  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$ . Akibatnya, koreksi fungsi gelombang orde pertama dan seterusnya ortogonal terhadap fungsi gelombang tak-terganggu:  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0$ ,  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle = 0$ , dan seterusnya.

Dengan menyubstitusikan deret ke dalam persamaan Schrodinger terganggu dan menyamakan koefisien pangkat  $\lambda$  yang sama, diperoleh persamaan orde nol, orde pertama, orde kedua, dan seterusnya. Orde nol hanya mengembalikan persamaan sistem tak-terganggu. Dari orde pertama diperoleh rumus koreksi energi orde pertama. Jika operator  $H'$  dirata-ratakan terhadap fungsi gelombang tak-terganggu keadaan  $n$ , hasilnya adalah  $E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle$ . Jadi, koreksi energi orde pertama merupakan nilai harapan gangguan pada keadaan tak-terganggu.

Untuk osilator anarmonik dengan  $H' = c x^3 + d x^4$ , koreksi orde pertama keadaan dasar menggunakan fungsi osilator harmonik. Karena integral dari fungsi ganjil  $c x^3 \exp(-\alpha x^2)$  dari  $-\infty$  sampai  $\infty$  bernilai nol, kontribusi orde pertama berasal dari suku  $d x^4$ . Hasilnya  $E_0^{(1)} = 3d/(4\alpha^2)$ , atau dalam parameter buku setara dengan  $3d h^2/(64\pi^4 v^2 m^2)$ . Energi keadaan dasar teraproksimasi menjadi  $E_0 \approx 1/2 h\nu + E_0^{(1)}$ .

Koreksi fungsi gelombang orde pertama diperoleh dengan mengekspansi  $\psi_n^{(1)}$  dalam basis lengkap fungsi eigen tak-terganggu. Untuk  $m \neq n$ , koefisien campuran keadaan  $m$  adalah  $\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle / (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ . Maka  $\psi_n^{(1)}$  adalah jumlah atas semua keadaan  $m$  selain  $n$ . Bentuk ini memperlihatkan bahwa gangguan mencampurkan kontribusi keadaan lain ke dalam fungsi gelombang keadaan  $n$ . Keadaan yang paling dekat energinya memberi kontribusi besar karena penyebut energinya kecil.

Koreksi energi orde kedua dinyatakan oleh  $E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} |\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 / (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})$ . Untuk keadaan dasar, penyebut  $E_0^{(0)} - E_m^{(0)}$  biasanya negatif karena  $E_m^{(0)}$  lebih tinggi, sehingga koreksi orde kedua sering negatif. Apabila sistem tak-terganggu memiliki keadaan kontinu, penjumlahan atas keadaan diskret harus ditambah integral atas keadaan kontinu. Hal ini membuat perhitungan orde kedua dan lebih tinggi jauh lebih sulit.

Dibandingkan metode variasi, teori gangguan dapat diterapkan pada semua keadaan terikat, bukan hanya keadaan terendah simetri tertentu. Namun teori gangguan memerlukan elemen matriks dan penjumlahan tak hingga atas keadaan diskret maupun kontinu. Dalam banyak kasus, energi dapat dihitung jauh lebih akurat daripada fungsi gelombangnya.

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle \quad (9.22)$$

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} [\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle / (E_n^{(0)} - E_m^{(0)})] \psi_m^{(0)} \quad (9.27)$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} |\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2 / (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \quad (9.35)$$

## 9.3 Perlakuan Gangguan untuk Keadaan Dasar Atom Helium

Atom helium memiliki dua elektron dan inti bermuatan  $+2e$ . Dengan menganggap inti diam dan pusat koordinat berada pada inti, Hamiltonian mengandung energi kinetik kedua elektron, tarikan elektron-inti, dan tolakan antarelektron. Untuk ion mirip helium, muatan inti dapat ditulis  $+Ze$ .

Kesulitan utama berasal dari suku tolakan antarelektron  $e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12})$ . Karena suku ini bergantung pada jarak antara elektron 1 dan elektron 2, persamaan Schrodinger helium tidak dapat dipisahkan dalam sistem koordinat apa pun. Dalam pendekatan gangguan, Hamiltonian dipecah menjadi  $H^0$ , yaitu jumlah dua Hamiltonian mirip hidrogen independen, dan  $H' = e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12})$ , yaitu tolakan antarelektron.

Sistem tak-terganggu adalah atom helium hipotetik di mana kedua elektron tidak saling memberi gaya. Fungsi gelombang tak-terganggu berbentuk hasil kali fungsi satu-elektron:  $\psi^{(0)} = \Phi_1(r_1, \theta_1, \phi_1) \Phi_2(r_2, \theta_2, \phi_2)$ , dan energi totalnya  $E^{(0)} = E_1 + E_2$ . Karena tiap Hamiltonian satu-elektron mirip hidrogen, nilai energinya bergantung pada bilangan kuantum utama  $n_1$  dan  $n_2$ .

Keadaan dasar memiliki  $n_1 = 1$  dan  $n_2 = 1$ , sehingga fungsi gelombang orde nol adalah produk dua orbital  $1s$  mirip hidrogen:  $1s(1)1s(2)$ . Energi orde nol untuk helium adalah  $-108,83$  eV bila koreksi massa tereduksi digunakan. Energi keadaan dasar eksperimen helium, dengan nol energi pada atom terionisasi penuh, adalah  $-79,00$  eV. Jadi energi orde nol terlalu rendah sekitar 38%, karena gangguan tolakan antarelektron tidak benar-benar kecil.

Koreksi energi orde pertama adalah nilai harapan  $H'$  terhadap fungsi orde nol. Evaluasi integral enam dimensi menghasilkan  $E^{(1)} = (5Z/8)[e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)]$ . Untuk helium ( $Z = 2$ ), nilai ini  $34,01$  eV. Maka energi sampai orde pertama adalah  $-108,83$  eV +  $34,01$  eV =  $-74,82$  eV, dengan galat sekitar 5,3% terhadap nilai eksperimen.

Koreksi orde lebih tinggi memerlukan elemen matriks  $1/r_{12}$  antara keadaan dasar dan semua keadaan tereksitasi, termasuk keadaan kontinu. Secara fisik, koreksi fungsi gelombang

mencampurkan konfigurasi selain  $1s^2$ . Campuran konfigurasi ini disebut interaksi konfigurasi. Koreksi orde kedua untuk keadaan dasar helium adalah sekitar  $-4,29$  eV dan orde ketiga sekitar  $+0,12$  eV, sehingga sampai orde ketiga energi menjadi sekitar  $-78,99$  eV, sangat dekat dengan nilai eksperimen  $-79,00$  eV.

$$H' = e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12})$$

$$E^{(1)} = (5Z/8)[e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)]$$

*Gambar 9.1. Jarak antarpartikel dalam atom helium:  $r_1$  dan  $r_2$  adalah jarak elektron 1 dan 2 dari inti;  $r_{12}$  adalah jarak antarelekttron. Gambar asli dapat disisipkan pada posisi ini bila diperlukan untuk menjaga tampilan visual buku.*

## 9.4 Perlakuan Variasi untuk Keadaan Dasar Helium

Jika fungsi gelombang orde nol dari pendekatan gangguan digunakan sebagai fungsi coba dalam integral variasi, energi variasi yang diperoleh sama dengan hasil teori gangguan orde pertama. Untuk memperbaiki hasil, diperkenalkan parameter variasi  $\zeta$  yang menggantikan  $Z$  dalam fungsi  $1s$ . Secara fisik,  $\zeta$  adalah muatan inti efektif yang dirasakan elektron karena masing-masing elektron sebagian menapis inti dari elektron lain.

Fungsi coba ternormalisasi ditulis sebagai hasil kali dua orbital  $1s$  dengan muatan inti efektif  $\zeta$ . Dengan menulis ulang Hamiltonian agar mengandung Hamiltonian mirip hidrogen bermuatan  $\zeta$  dan suku koreksi, integral variasi menjadi fungsi  $\zeta$ . Setelah diminimumkan, diperoleh  $\zeta = Z - 5/16$ . Untuk helium,  $\zeta = 27/16$ . Energi variasi yang diperoleh adalah  $-77,48$  eV, lebih baik daripada hasil gangguan orde pertama  $-74,82$  eV, tetapi masih di atas energi sejati  $-79,00$  eV sesuai teorema variasi.

Keterbatasan fungsi hasil kali sederhana adalah ia tidak menggambarkan korelasi gerak kedua elektron. Karena Hamiltonian helium mengandung  $r_{12}$ , fungsi gelombang eksak tidak dapat ditulis sebagai produk fungsi elektron terpisah. Hylleraas memperbaiki pendekatan ini dengan memasukkan jarak antarelekttron  $r_{12}$  secara eksplisit dalam fungsi variasi. Bentuk seperti  $N \exp[-\zeta(r_1+r_2)/a_0](1 + b r_{12})$  menghasilkan energi jauh lebih baik karena elektron-elektron dijauhkan satu sama lain secara korelatif. Dengan fungsi Hylleraas yang makin lengkap, energi keadaan dasar helium dapat dihitung dengan akurasi sangat tinggi.

## 9.5 Teori Gangguan untuk Tingkat Energi Terdegenerasi

Jika tingkat energi tak-terganggu terdegenerasi, rumus tak-terdegenerasi tidak dapat langsung dipakai karena penyebut  $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$  dapat menjadi nol. Misalkan ada  $g$  fungsi gelombang tak-terganggu yang semuanya memiliki energi sama  $E_n^{(0)}$ . Fungsi gelombang orde nol yang benar untuk sistem terganggu bukan sembarang salah satu fungsi itu, melainkan kombinasi linear tertentu dari semua fungsi di ruang terdegenerasi.

Kombinasi linear ini ditulis  $\psi^{(0)} = \sum_i c_i \psi_i^{(0)}$ . Koefisien  $c_i$  dan koreksi energi orde pertama  $E^{(1)}$  diperoleh dari determinan sekuler. Bentuk determinan sekuler adalah  $\det(H'_{ij} - E^{(1)}\delta_{ij}) = 0$ , dengan  $H'_{ij} = \langle \psi_i^{(0)} | H' | \psi_j^{(0)} \rangle$ . Akar-akar persamaan sekuler memberi pecahan tingkat energi degenerat akibat gangguan, sedangkan vektor eigen memberi fungsi gelombang orde nol yang benar.

Untuk degenerasi dua kali, terdapat determinan  $2 \times 2$ . Jika elemen matriks diagonal berbeda atau elemen luar diagonal tidak nol, degenerasi dapat terpecah menjadi dua energi berbeda. Jika kedua akar tetap sama, degenerasi tidak terangkat pada orde pertama. Fungsi gelombang yang benar kemudian dibentuk dari koefisien yang memenuhi sistem persamaan linear serta syarat normalisasi.

$$\det(H'_{ij} - E^{(1)}\delta_{ij}) = 0$$

## 9.6 Penyederhanaan Persamaan Sekuler

Persamaan sekuler dapat disederhanakan bila operator gangguan memiliki simetri tertentu. Jika  $H'$  komutatif dengan operator yang juga komutatif dengan  $H^0$ , fungsi basis dapat dipilih sebagai fungsi eigen bersama. Elemen matriks antara fungsi yang memiliki nilai eigen berbeda terhadap operator simetri itu akan hilang. Dengan demikian determinan sekuler dapat dipecah menjadi blok-blok kecil.

Prinsip ini sangat berguna dalam atom dan molekul. Operator momentum sudut, paritas, dan simetri rotasi dapat menentukan elemen matriks mana yang nol tanpa perlu menghitung integral secara eksplisit. Dalam praktik, pemilihan basis yang sesuai dapat mengubah determinan besar menjadi beberapa determinan kecil yang lebih mudah diselesaikan.

## 9.7 Perlakuan Gangguan untuk Keadaan Tereksitasi Pertama Helium

Konfigurasi tereksitasi helium seperti  $1s2s$  dan  $1s2p$  memiliki degenerasi karena elektron-elektron dapat dipertukarkan antara orbital  $1s$  dan orbital tereksitasi. Karena elektron tidak dapat dibedakan, fungsi gelombang orde nol yang benar adalah kombinasi simetris dan antisimetri dari bentuk produk  $1s(1)2s(2)$  dan  $1s(2)2s(1)$ , atau analog untuk  $2p$ .

Untuk konfigurasi  $1s2s$ , dua kombinasi linear menghasilkan dua tingkat energi tak-terdegenerasi. Energi koreksi orde pertama mengandung integral Coulomb  $J$  dan integral pertukaran  $K$ . Kedua nilai energi berbeda sebesar kontribusi pertukaran. Untuk konfigurasi  $1s2p$ , terdapat dua tingkat yang masing-masing terdegenerasi tiga kali karena orientasi orbital  $p$ . Secara kualitatif, tingkat  $1s2s$  berada di bawah  $1s2p$  dalam pembahasan ini. Kesimpulan ini kemudian dimodifikasi setelah spin elektron dimasukkan pada bab berikutnya.

## 9.8 Teori Gangguan Bergantung Waktu

Bagian ini memperkenalkan gangguan yang bergantung waktu. Jika Hamiltonian ditulis  $H = H^0 + H'(t)$ , maka fungsi gelombang sistem dapat diekspansi sebagai kombinasi fungsi stasioner tak-terganggu dengan koefisien yang berubah terhadap waktu. Gangguan bergantung waktu dapat menyebabkan transisi dari satu keadaan stasioner ke keadaan lain.

Persamaan untuk koefisien amplitudo transisi menunjukkan bahwa probabilitas transisi bergantung pada elemen matriks gangguan antara keadaan awal dan akhir, serta pada kecocokan frekuensi gangguan dengan selisih energi dua keadaan. Untuk gangguan sinusoidal, peluang transisi menjadi besar bila frekuensi gangguan memenuhi kondisi resonansi  $\Delta E = h\nu$ . Inilah dasar teoritis serapan dan emisi radiasi oleh atom dan molekul.

## 9.9 Interaksi Radiasi dan Materi

Interaksi radiasi elektromagnetik dengan atom atau molekul dapat diperlakukan sebagai gangguan bergantung waktu. Bila sistem dalam keadaan stasioner dipaparkan pada radiasi frekuensi  $\nu$ , transisi antara keadaan  $m$  dan  $n$  dapat terjadi apabila beda energinya sama dengan  $h\nu$  dan momen dipol transisi  $\langle \psi_m^0 | M | \psi_n^0 \rangle$  tidak nol.

Syarat tidak nolnya momen dipol transisi menghasilkan aturan seleksi spektroskopi. Jika integral dipol transisi hilang karena simetri, transisi bersangkutan dilarang pada pendekatan

dipol listrik. Sebaliknya, bila integral tidak nol dan syarat energi terpenuhi, radiasi dapat diserap atau dipancarkan.

## Soal Bab 9

### Soal 9.1

Sistem satu partikel satu dimensi memiliki  $V = \infty$  untuk  $x < 0$  dan  $x > 1$ , serta  $V = C$  untuk  $0 \leq x \leq 1$ . (a) Sketsakan  $V$  untuk  $C > 0$ . (b) Perlakukan sistem sebagai partikel dalam kotak yang terganggu dan tentukan  $E_n^{(1)}$ .

### Soal 9.2

Untuk partikel dalam kotak terganggu pada Soal 9.1: (a) tentukan  $E_n^{(2)}$ ; (b) tentukan  $\psi_n^{(1)}$ ; (c) gunakan hasil Soal 4.52 untuk menjelaskan mengapa hasil tersebut masuk akal.

### Soal 9.3

Untuk osilator anarmonik dengan Hamiltonian (9.3), evaluasi  $E^{(1)}$  untuk keadaan tereksitasi pertama dengan sistem tak-terganggu osilator harmonik. Berapakah  $E^{(0)}$ ?

### Soal 9.4

Sistem satu partikel satu dimensi memiliki  $V = V_0$  untuk  $1/4 < x < 3/4$ ,  $V = 0$  untuk  $0 \leq x \leq 1/4$  dan  $3/4 \leq x \leq 1$ , serta  $V = \infty$  di tempat lain, dengan  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ . Perlakukan sebagai partikel dalam kotak terganggu. (a) Tentukan koreksi energi orde pertama untuk keadaan  $n$ . (b) Bandingkan  $E^{(0)} + E^{(1)}$  untuk  $n = 1$  dan  $n = 2$  dengan energi sejati  $5,750345 \hbar^2/(ml^2)$  dan  $20,23604 \hbar^2/(ml^2)$ .

### Soal 9.5

Untuk partikel terganggu pada Soal 9.4, jelaskan tanpa perhitungan mengapa  $E^{(1)}$  diperkirakan paling besar untuk  $n = 1$ .

### Soal 9.6

Untuk partikel terganggu pada Soal 9.4, tentukan koreksi orde pertama terhadap fungsi gelombang keadaan stasioner  $n$ .

### Soal 9.7

Untuk sistem Soal 9.4: (a) jelaskan mengapa elemen matriks  $\langle \psi_m^{(0)} | H' | \psi_1^{(0)} \rangle = 0$  bila  $m$  genap; (b) evaluasi  $E_1^{(2)}$  dengan menjumlahkan  $m$  ganjil dan bandingkan dengan energi dasar sejati.

Soal 9.8

Sistem satu partikel satu dimensi memiliki daerah gangguan  $V_0$  pada  $(0,25+c)l < x < (0,75+c)l$ , nol di bagian lain dalam kotak, dan tak hingga di luar kotak. Tentukan  $E^{(1)}$  sebagai fungsi  $V_0$  dan  $c$ , lalu plot  $E^{(1)}/V_0$  terhadap  $c$  untuk keadaan dasar.

Soal 9.9

Anggap muatan proton tersebar merata dalam bola berjari-jari  $10^{-13}$  cm. Gunakan teori gangguan untuk memperkirakan pergeseran energi keadaan dasar hidrogen akibat ukuran proton berhingga.

Soal 9.10

Benar atau salah: koreksi orde kedua  $E^{(2)}$  terhadap energi keadaan dasar tidak pernah positif.

Soal 9.11

Osilator anarmonik dengan  $H = -(\hbar^2/2m)d^2/dx^2 + (1/2)kx^2 + cx^3$  dan  $H' = cx^3$ . (a) Cari  $E_v^{(1)}$ . (b) Cari  $E_v^{(2)}$ . (c) Keadaan tak-terganggu mana yang berkontribusi pada  $\psi_v^{(1)}$ ?

Soal 9.12

Hitung energi keadaan dasar  $H^-$  yang diprediksi fungsi coba helium (9.56), bandingkan dengan energi  $H$  -13,60 eV, dan tunjukkan bahwa fungsi sederhana ini secara salah menunjukkan  $H^-$  tidak stabil.

Soal 9.13

Gunakan pembagian Hamiltonian helium dengan muatan efektif  $Z = 5/16$ . Tentukan fungsi gelombang tak-terganggu,  $E^{(0)}$ , dan  $E^{(1)}$  untuk keadaan dasar.

Soal 9.14

Gunakan ekspansi  $1/r_{12}$  dalam harmonik bola untuk menurunkan integral energi orde pertama helium dan tunjukkan hasilnya sama dengan persamaan (9.53).

Soal 9.15

Sebagian besar efek gerak inti helium dikoreksi dengan mengganti massa elektron oleh massa tereduksi. Energi helium sebanding pangkat berapa dari massa elektron? Faktor koreksi apa yang muncul?

Soal 9.16

Gunakan (9.53) untuk memperkirakan  $\langle 1/r_{12} \rangle^{-1}$  keadaan dasar helium.

Soal 9.17

Hitung  $\langle r_1 \rangle$  untuk fungsi coba helium (9.56).

Soal 9.18

Sistem tak-terganggu memiliki tingkat dua kali terdegenerasi dengan  $H'_{11} = 4b$ ,  $H'_{12} = 2b$ ,  $H'_{22} = 6b$ . Cari  $E^{(1)}$  dan fungsi orde nol benar yang ternormalisasi.

Soal 9.19

Jelaskan mengapa tanpa menyelesaikan Soal 9.18 jumlah kedua  $E^{(1)}$  pasti  $10b$ .

Soal 9.20

Tunjukkan bahwa persamaan sekuler (9.82) dapat ditulis dalam bentuk determinan yang melibatkan  $\langle \psi_m^{(0)} | H | \psi_i^{(0)} \rangle - (E_n^{(0)} + E_n^{(1)}) \delta_{mi}$ .

Soal 9.21

Verifikasi syarat normalisasi koefisien dalam fungsi gelombang orde nol yang benar.

Soal 9.22

Partikel dalam kotak persegi panjang sisi 1. (a) Tuliskan fungsi gelombang dan energi. (b) Untuk gangguan  $b$  di daerah tengah  $1/4 \leq x, y \leq 3/4$ , tentukan  $E^{(1)}$  keadaan dasar dan tingkat tereksitasi pertama beserta fungsi orde nol benar.

Soal 9.23

Atom hidrogen diganggu medan listrik seragam arah  $z$  dengan  $H' = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r \cos\theta$ . Untuk tingkat  $n = 2$  yang terdegenerasi empat kali, susun determinan sekuler, evaluasi integral tak nol, dan cari koreksi energi serta fungsi orde nol benar.

Soal 9.24

Untuk konfigurasi helium  $1s3s$ ,  $1s3p$ , dan  $1s3d$ , tuliskan fungsi orde nol benar, jumlah tingkat energi, degenerasinya, serta urutan energi relatif.

Soal 9.25

Perkirakan energi konfigurasi  $2s^2$  helium dari (9.48), bandingkan dengan energi  $\text{He}^+$ , dan jelaskan kestabilan terhadap ionisasi.

Soal 9.26

Tunjukkan bahwa penggunaan fungsi salah  $1s(1)2s(2)$  atau  $1s(2)2s(1)$  memberi  $J_{1s2s}$ , sedangkan fungsi benar memberi  $J_{1s2s} \pm K_{1s2s}$ .

Soal 9.27

Evaluasi  $\lim_{s \rightarrow 0} (e^{as} - 1)/s$ .

Soal 9.28

Evaluasi  $\langle \psi_m^0 | Qx | \psi_n^0 \rangle$  untuk partikel dalam kotak satu dimensi.

Soal 9.29

Tentukan aturan seleksi untuk partikel bermuatan dalam kotak tiga dimensi yang terkena radiasi tak-terpolarisasi.

Soal 9.30

(a) Buktikan aturan jumlah  $\sum_i \langle R|A|g_i \rangle \langle g_i|B|S \rangle = \langle R|AB|S \rangle$ . (b) Gunakan aturan itu untuk pendekatan  $E_n^{(2)}$  dengan penyebut energi rata-rata  $\Delta E$ .

Soal 9.31

Benar atau salah: (a) setiap kombinasi linear solusi persamaan Schrodinger bergantung waktu adalah solusi; (b) setiap kombinasi linear solusi persamaan Schrodinger tak-bergantung waktu adalah solusi; (c) rumus  $E^{(1)}$  tak-terdegenerasi hanya berlaku untuk keadaan dasar; (d) fungsi gelombang eksak keadaan dasar He berbentuk produk fungsi satu-elektron.

## Jawaban Lengkap dan Rinci Soal Bab 9

### Jawaban 9.1

(a) Sketsa: dinding tak hingga di  $x = 0$  dan  $x = 1$ , dengan dasar kotak dinaikkan konstan sebesar  $C$  di seluruh interval  $0 \leq x \leq 1$ . (b) Ambil  $H' = C$ . Fungsi tak-terganggu kotak adalah  $\psi_n^0 = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$ . Maka  $E_n^{(1)} = \int_0^1 \psi_n^0 C \psi_n^0 dx = C \int_0^1 |\psi_n^0|^2 dx = C$ . Jadi semua tingkat energi naik sama besar sebesar  $C$ .

### Jawaban 9.2

Karena  $H' = C$  adalah konstanta, elemen luar diagonal  $\langle m|H'|n \rangle = C \langle m|n \rangle = 0$  untuk  $m \neq n$ . Maka  $E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} |H'_{mn}|^2 / (E_n^0 - E_m^0) = 0$ . Koreksi fungsi gelombang juga nol:  $\psi_n^{(1)} = 0$ . Hasil ini masuk akal karena menambahkan konstanta pada energi potensial hanya menggeser semua energi sebesar  $C$  tanpa mengubah fungsi gelombang.

### Jawaban 9.3

Untuk keadaan tereksitasi pertama osilator harmonik,  $v = 1$ .  $H' = c x^3 + d x^4$ . Suku  $x^3$  ganjil terhadap fungsi densitas  $|\psi_1|^2$  yang genap, sehingga kontribusinya nol. Nilai harapan  $x^4$  untuk osilator harmonik adalah  $\langle x^4 \rangle_v = 3(2v^2 + 2v + 1)/(4\alpha^2)$ . Untuk  $v = 1$ ,  $\langle x^4 \rangle = 15/(4\alpha^2)$ . Jadi  $E_1^{(1)} = 15d/(4\alpha^2)$ . Energi orde nolnya  $E_1^{(0)} = (1 + 1/2)h\nu = 3h\nu/2$ .

### Jawaban 9.4

Dengan  $\psi_n^0 = (2/l)^{1/2} \sin(n\pi x/l)$ ,  $H' = V_0$  pada  $l/4 < x < 3l/4$ . Maka  $E_n^{(1)} = (2V_0/l) \int_{l/4}^{3l/4} \sin^2(n\pi x/l) dx = V_0 [1/2 - (\sin(3n\pi/2) - \sin(n\pi/2))/(2n\pi)]$ . Untuk  $n$  ganjil, ini menjadi  $V_0 [1/2 + (-1)^{(n-1)/2} / (n\pi)]$ ; untuk  $n$  genap menjadi  $V_0/2$ . Dengan  $V_0 = \hbar^2/(ml^2)$ ,  $E_1^0 = \pi^2 \hbar^2/(2ml^2)$ ,  $E_1^{(1)} = (1/2 + 1/\pi) \hbar^2/(ml^2)$ , sehingga total  $\approx 5,7535 \hbar^2/(ml^2)$ , sangat dekat dengan  $5,750345$ . Untuk  $n=2$ ,  $E_2^0 = 2\pi^2 \hbar^2/(ml^2)$ ,  $E_2^{(1)} = 0,5 \hbar^2/(ml^2)$ , total  $\approx 20,2392 \hbar^2/(ml^2)$ , dekat dengan  $20,23604$ . Kesamaan dengan metode variasi terjadi karena fungsi coba pada soal variasi adalah fungsi kotak tak-terganggu yang sama; integral variasi sama dengan  $E^0 + E^{(1)}$ .

### Jawaban 9.5

Keadaan dasar memiliki rapat probabilitas terbesar di tengah kotak, tepat di daerah gangguan  $V_0$ . Karena  $E^{(1)}$  adalah rata-rata  $H'$  terhadap  $|\psi|^2$ , tumpang tindih terbesar menghasilkan koreksi terbesar.

## Jawaban 9.6

Rumus umum:  $\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} [H'_{mn}/(E_n^0 - E_m^0)] \psi_m^0$ . Untuk soal ini  $H'_{mn} = (2V_0/l) \int_{1/4}^{3/4} \sin(m\pi x/l) \sin(n\pi x/l) dx$ . Integral dapat dihitung dengan identitas  $\sin A \sin B = 1/2 [\cos(A-B) - \cos(A+B)]$ . Jika  $m \neq n$ ,  $H'_{mn} = (V_0/l) \{ [\sin((m-n)\pi x/l)/((m-n)\pi/l) - \sin((m+n)\pi x/l)/((m+n)\pi/l)] \}$  dari  $x=1/4$  sampai  $3/4$ . Substitusi ini memberi koefisien setiap  $\psi_m^0$ .

## Jawaban 9.7

Untuk  $n=1$  dan  $m$  genap, fungsi  $\psi_1$  simetris terhadap pusat kotak, sedangkan  $\psi_m$  genap memiliki paritas berlawanan relatif terhadap pusat. Gangguan pada Soal 9.4 simetris terhadap pusat. Hasil kali integrandanya menjadi fungsi ganjil terhadap pusat, sehingga integral nol. Untuk bagian numerik,  $E_1^{(2)} = \sum_m \text{ganjil}, m \neq 1 |H'_{m1}|^2 / (E_1^0 - E_m^0)$ . Menjumlahkan suku ganjil menghasilkan koreksi negatif kecil; total  $E_1^0 + E_1^{(1)} + E_1^{(2)}$  mendekati  $5,750345 \hbar^2 / (ml^2)$ , lebih baik daripada orde pertama.

## Jawaban 9.8

Untuk keadaan  $n$ ,  $E_n^{(1)} = (2V_0/l) \int_{(0,25+c)l}^{(0,75+c)l} \sin^2(n\pi x/l) dx$ . Hasil umum:  $E_n^{(1)}/V_0 = 1/2 - [\sin(2n\pi(0,75+c)) - \sin(2n\pi(0,25+c))] / (2n\pi)$ . Untuk  $n=1$ , gunakan identitas trigonometrik sehingga kurva  $E_1^{(1)}/V_0$  berubah terhadap  $c$  dari maksimum pada  $c=0$  menuju nilai lebih kecil saat daerah gangguan bergeser dari pusat kotak.

## Jawaban 9.9

Untuk proton titik, potensial di dalam inti adalah  $-e^2/(4\pi\epsilon_0 r)$ . Jika muatan tersebar seragam,  $Q(r) = e(r^3/R^3)$ , sehingga potensial yang diberikan petunjuk menjadi  $-e^2 r^2/(4\pi\epsilon_0 R^3)$  di dalam inti. Gangguan adalah selisih antara potensial ukuran berhingga dan potensial titik di  $r < R$ . Dengan  $\psi_{1s}$  hampir konstan di dalam inti,  $\Delta E \approx |\psi_{1s}(0)|^2 \int_0^R 4\pi r^2 [e^2/(4\pi\epsilon_0)(1/r - r^2/R^3)] dr$ . Karena  $|\psi_{1s}(0)|^2 = 1/(\pi a_0^3)$ , diperoleh  $\Delta E \approx e^2/(4\pi\epsilon_0) \cdot 4/a_0^3 \cdot (R^2/2 - R^2/5) = (6/5)[e^2/(4\pi\epsilon_0)]R^2/a_0^3$ . Nilainya sangat kecil dan positif: tingkat 1s sedikit kurang terikat.

## Jawaban 9.10

Benar untuk keadaan dasar tak-terdegenerasi bila semua keadaan lain memiliki energi lebih tinggi dan  $H'$  Hermitian, karena setiap penyebut  $E_0^0 - E_m^0$  negatif sedangkan pembilang kuadrat modulus tidak negatif. Maka  $E_0^{(2)} \leq 0$ . Jika semua elemen nol, nilainya tepat nol.

### Jawaban 9.11

(a)  $E_v^{(1)} = c\langle v|x^3|v\rangle = 0$  karena  $x^3$  ganjil dan  $|\psi_v|^2$  genap. (b)  $E_v^{(2)} = \sum_{v' \neq v} |c\langle v'|x^3|v\rangle|^2 / (E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)})$ . Integral yang diberikan menunjukkan hanya  $v' = v \pm 1$  dan  $v \pm 3$  yang berkontribusi. Dengan  $E_v^{(0)} - E_{v'}^{(0)} = (v - v')hv$ , hasilnya diperoleh dengan memasukkan empat elemen matriks itu; suku dengan indeks negatif dihilangkan. (c) Keadaan yang berkontribusi pada  $\psi_v^{(1)}$  adalah  $v+1$ ,  $v-1$ ,  $v+3$ , dan  $v-3$  yang ada secara fisik.

### Jawaban 9.12

Untuk  $H^-$ ,  $Z=1$ . Dari hasil variasi (9.63), energi minimum =  $-(Z-5/16)^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0)$ . Dengan  $Z=1$ , faktornya  $(11/16)^2 = 121/256$ . Karena  $e^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0) = 27,208$  eV,  $E \approx -12,86$  eV. Energi ini lebih tinggi daripada  $H$  netral (-13,60 eV) plus elektron bebas (0), sehingga fungsi coba sederhana memprediksi  $H^-$  tidak stabil. Prediksi ini salah karena fungsi coba terlalu sederhana; fungsi variasi lebih baik memberi sekitar -14,35 eV.

### Jawaban 9.13

$H^0$  adalah jumlah dua Hamiltonian mirip hidrogen dengan muatan inti efektif  $\zeta = Z - 5/16$ . Fungsi tak-terganggu keadaan dasar adalah produk dua orbital  $1s$  bermuatan  $\zeta$ :  $\psi^0 = 1s_\zeta(1)1s_\zeta(2)$ . Energi orde nol adalah  $E^0 = -\zeta^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0)$ . Gangguan mencakup koreksi tarikan inti  $-5/16$  untuk masing-masing elektron dan tolakan antarelektron. Nilai harapan memberi  $E^0 + E^{(1)}$  sama dengan energi variasi pada  $\zeta = Z - 5/16$ ; karena  $\zeta$  dipilih optimum,  $E^{(1)}$  menyesuaikan sehingga total =  $-(Z-5/16)^2 e^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0)$ .

### Jawaban 9.14

Dalam ekspansi  $1/r_{12}$ , fungsi  $1s$  hanya mengandung harmonik bola  $Y_0^0$ . Ortonormalitas harmonik bola membuat semua suku  $l, m$  hilang kecuali  $l=0, m=0$ . Maka  $1/r_{12}$  efektif menjadi  $1/r_>$ , dengan  $r_>$  jarak yang lebih besar antara  $r_1$  dan  $r_2$ . Integral sudut menghasilkan faktor sederhana dan tersisa integral radial ganda:  $E^{(1)} = 16Z^6 e^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0^6) \int \int \exp[-2Z(r_1+r_2)/a_0] (1/r_>) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$ . Pemisahan daerah  $r_1 < r_2$  dan  $r_1 > r_2$  lalu memakai integral eksponensial memberi  $E^{(1)} = (5Z/8)e^2 / (4\pi\epsilon_0 a_0)$ .

### Jawaban 9.15

Energi hydrogenlike sebanding dengan massa yang muncul dalam  $a_0^{-1}$ , sehingga energi helium dalam pendekatan ini sebanding linear dengan massa elektron efektif. Mengganti  $m_e$  dengan

massa tereduksi  $\mu$  mengalikan energi berbasis inti tak hingga dengan faktor  $\mu/m_e = M/(M+m_e)$ , dengan  $M$  massa inti helium.

### Jawaban 9.16

Karena  $E^{(1)} = (e^2/4\pi\epsilon_0)\langle 1/r_{12} \rangle = (5Z/8)(e^2/4\pi\epsilon_0 a_0)$ , maka  $\langle 1/r_{12} \rangle = 5Z/(8a_0)$ . Untuk helium  $Z=2$ ,  $\langle 1/r_{12} \rangle = 5/(4a_0)$ , sehingga  $\langle 1/r_{12} \rangle^{-1} = 4a_0/5$ .

### Jawaban 9.17

Fungsi coba memakai orbital 1s hydrogenlike dengan muatan efektif  $\zeta$ . Untuk orbital 1s,  $\langle r \rangle = 3a_0/(2\zeta)$ . Maka  $\langle r_1 \rangle = 3a_0/(2\zeta)$ . Pada nilai optimum helium  $\zeta=27/16$ ,  $\langle r_1 \rangle = 3a_0/(54/16)=8a_0/9$ .

### Jawaban 9.18

Matriks gangguan adalah  $b[[4,2],[2,6]]$ . Persamaan karakteristik:  $|4b-E, 2b; 2b, 6b-E|=0$ , sehingga  $(4b-E)(6b-E)-4b^2=0$ . Dengan  $E=\lambda b$ ,  $\lambda^2-10\lambda+20=0$ ,  $\lambda=5\pm\sqrt{5}$ . Jadi  $E^{(1)}=(5\pm\sqrt{5})b$ . Untuk  $\lambda=5+\sqrt{5}$ , rasio koefisien dari  $(4-\lambda)c_1+2c_2=0$  adalah  $c_2/c_1=(1+\sqrt{5})/2$ . Untuk  $\lambda=5-\sqrt{5}$ ,  $c_2/c_1=(1-\sqrt{5})/2$ . Normalisasi memberi fungsi benar sebagai kombinasi dua basis dengan rasio tersebut.

### Jawaban 9.19

Jumlah akar matriks sama dengan jejak matriks. Jejak  $H'$  adalah  $4b+6b=10b$ . Karena akar persamaan sekuler adalah koreksi energi orde pertama, jumlah keduanya pasti  $10b$ .

### Jawaban 9.20

Mulai dari persamaan dalam ruang degenerat:  $\sum_i (H'_{mi}-E^{(1)}\delta_{mi})c_i=0$ . Karena  $H = H^0+H'$  dan  $H^0\psi_i^0=E_n^0\psi_i^0$  di subruang degenerat, maka  $\langle m|H|i \rangle = E_n^0\delta_{mi} + H'_{mi}$ . Substitusi menghasilkan  $\sum_i [(m|H|i)-(E_n^0+E^{(1)})\delta_{mi}]c_i=0$ . Agar solusi nontrivial ada, determinannya harus nol.

### Jawaban 9.21

Jika  $\psi^0 = \sum_i c_i\psi_i^0$  dan basis ortonormal, maka  $\langle \psi^0|\psi^0 \rangle = \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle \psi_i^0|\psi_j^0 \rangle = \sum_i |c_i|^2$ . Syarat normalisasi adalah  $\sum_i |c_i|^2 = 1$ , sesuai persamaan yang diminta.

### Jawaban 9.22

(a) Untuk kotak persegi 2D,  $\psi_{n_x n_y} = (2/l) \sin(n_x\pi x/l) \sin(n_y\pi y/l)$ ,  $E^0 = (\pi^2\hbar^2/2ml^2)(n_x^2+n_y^2)$ . (b) Keadaan dasar  $(1,1)$ :  $E^{(1)}=b[I_1]^2$ , dengan  $I_n=(2/l)\int_0^l \sin^2(n\pi x/l)dx$ .  $I_1=1/2+1/\pi$ , maka

$E^{(1)} = b(1/2 + 1/\pi)^2$ . Tingkat tereksitasi pertama terdiri dari (1,2) dan (2,1). Karena gangguan simetris x-y, elemen diagonal sama  $b I_1 I_2$  dengan  $I_2 = 1/2$ . Elemen luar diagonal adalah  $b K^2$ ,  $K = (2/l) \int \sin(\pi x/l) \sin(2\pi x/l) dx$ . Fungsi benar adalah kombinasi simetris dan antisimetri  $[(1,2) \pm (2,1)]/\sqrt{2}$  dengan koreksi energi  $b(I_1 I_2 \pm K^2)$ .

### Jawaban 9.23

Gunakan basis  $2s, 2p_0, 2p_1, 2p_{-1}$ . Karena  $z = r \cos\theta$  memiliki  $m=0$ , elemen dengan  $\Delta m \neq 0$  hilang. Paritas membuat  $\langle 2s|z|2s \rangle$  dan  $\langle 2p|z|2p \rangle$  nol. Elemen tak nol hanya antara  $2s$  dan  $2p_0$ . Integral radial-angular standar memberi  $\langle 2s|z|2p_0 \rangle = -3a_0$  (untuk hidrogen). Matriks blok  $2 \times 2$  memberi koreksi  $E^{(1)} = \pm 3e a_0 \mathcal{E}$ , sedangkan  $2p_1$  dan  $2p_{-1}$  tetap memiliki koreksi nol. Fungsi benar adalah  $(2s \pm 2p_0)/\sqrt{2}$  dengan tanda disesuaikan konvensi fase, serta  $2p_1$  dan  $2p_{-1}$ .

### Jawaban 9.24

Untuk  $1s3s$  terdapat dua fungsi:  $[1s(1)3s(2) \pm 1s(2)3s(1)]/\sqrt{2}$ , sehingga dua tingkat tak-terdegenerasi. Untuk  $1s3p$ , karena ada tiga orbital p, terdapat dua set kombinasi  $\pm$  untuk tiap orientasi p, total enam fungsi:  $[1s(1)3p_i(2) \pm 1s(2)3p_i(1)]/\sqrt{2}$ ,  $i=x,y,z$ ; masing-masing tingkat terdegenerasi tiga. Untuk  $1s3d$ , ada lima orbital d, sehingga sepuluh fungsi dan dua tingkat masing-masing terdegenerasi lima. Secara analog, tingkat dengan  $l$  lebih besar biasanya lebih rendah tolakan penetrasinya; urutan kasar dapat dibahas dari penetrasi orbital:  $3s$  paling menembus,  $3d$  paling kurang menembus.

### Jawaban 9.25

Dari (9.48) untuk  $Z=2$  dan  $n_1=n_2=2$ :  $E^0 = -Z^2(1/4 + 1/4)e^2/(8\pi\epsilon_0 a_0) = -2[e^2/(8\pi\epsilon_0 a_0)] = -27,2$  eV. Energi dasar  $\text{He}^+$  adalah  $-54,4$  eV. Karena  $-27,2$  eV lebih tinggi daripada  $\text{He}^+ +$  elektron bebas, konfigurasi  $2s^2$  tidak stabil terhadap ionisasi. Menambahkan koreksi orde pertama tolakan elektron-elektron akan menaikkan energi, sehingga kestabilan makin berkurang.

### Jawaban 9.26

Fungsi produk yang tidak disimetri memberi densitas sederhana  $|1s(1)|^2|2s(2)|^2$ , sehingga nilai harapan tolakan adalah integral Coulomb  $J_{1s2s}$ . Fungsi benar adalah kombinasi  $(1s(1)2s(2) \pm 1s(2)2s(1))/\sqrt{2}$ . Ketika nilai harapan dihitung, suku langsung memberi  $J_{1s2s}$  dan suku silang memberi integral pertukaran  $\pm K_{1s2s}$ . Jadi energi orde pertama adalah  $J_{1s2s} \pm K_{1s2s}$ ; kontribusi  $K$  muncul karena elektron tidak dapat dibedakan.

### Jawaban 9.27

Gunakan ekspansi  $e^{as} = 1 + as + (a^2s^2)/2 + \dots$ . Maka  $(e^{as} - 1)/s = a + (a^2s)/2 + \dots$  sehingga limit  $s \rightarrow 0$  adalah  $a$ .

### Jawaban 9.28

Untuk kotak  $0 \leq x \leq l$ , integralnya  $\int_0^l x \sin(m\pi x/l) \sin(n\pi x/l) dx$ . Untuk  $m=n$ , hasilnya  $Ql/2$ . Untuk  $m \neq n$ , hasilnya  $Ql/\pi^2 [((-1)^{\{m-n\}} - 1)/(m-n)^2 - ((-1)^{\{m+n\}} - 1)/(m+n)^2]$ . Integral nol bila  $m$  dan  $n$  memiliki paritas sama; tak nol bila paritas berbeda.

### Jawaban 9.29

Dalam kotak 3D, operator dipol adalah  $Q_x$ ,  $Q_y$ , atau  $Q_z$ . Radiasi tak-terpolarisasi memungkinkan ketiga komponen. Aturan seleksi: untuk komponen  $x$ ,  $n_x$  berubah ke bilangan dengan paritas berlawanan sedangkan  $n_y$  dan  $n_z$  tetap; untuk komponen  $y$ ,  $n_y$  berubah paritas dan yang lain tetap; untuk komponen  $z$ ,  $n_z$  berubah paritas dan yang lain tetap. Dengan kata lain, hanya satu bilangan kuantum berubah paritas pada satu komponen dipol, sementara dua lainnya tidak berubah.

### Jawaban 9.30

(a) Karena  $\{g_i\}$  lengkap,  $B|S\rangle = \sum_i |g_i\rangle \langle g_i|B|S\rangle$ . Mengoperasikan  $A$  dan mengalikan dengan  $\langle R|$  memberi  $\sum_i \langle R|A|g_i\rangle \langle g_i|B|S\rangle = \langle R|AB|S\rangle$ . (b) Jika  $E_n^0 - E_m^0$  diganti  $\Delta E$ , maka  $E_n^{(2)} \approx (1/\Delta E) \sum_{m \neq n} |\langle m|H'|n\rangle|^2$ . Jumlah atas semua  $m$  sama dengan  $\langle n|(H')^2|n\rangle$ ; suku  $m=n$  harus dikurangi, yaitu  $|\langle n|H'|n\rangle|^2$ . Jadi  $E_n^{(2)} \approx [\langle n|(H')^2|n\rangle - \langle n|H'|n\rangle^2]/\Delta E$ .

### Jawaban 9.31

(a) Benar, karena persamaan Schrodinger bergantung waktu linear. (b) Salah secara umum untuk energi berbeda: kombinasi linear fungsi eigen  $H$  dengan energi berbeda bukan fungsi eigen satu energi dari persamaan tak-bergantung waktu, meskipun tetap dapat menjadi keadaan. (c) Salah; rumus  $E^{(1)}$  tak-terdegenerasi berlaku untuk keadaan tak-terdegenerasi mana pun. (d) Salah; fungsi gelombang eksak helium bergantung pada korelasi  $r_{12}$  dan tidak dapat ditulis sebagai produk murni dua fungsi satu-elektron.

# BAB 10

## SPIN ELEKTRON DAN TEOREMA SPIN-STATISTIK

### Daftar Istilah Penting

Istilah sumber	Padanan Bahasa Indonesia
electron spin	spin elektron
spin angular momentum	momentum sudut spin
spin-statistics theorem	teorema spin-statistik
fermion	fermion
boson	boson
symmetric wave function	fungsi gelombang simetris
antisymmetric wave function	fungsi gelombang antisimetris
spin-orbital	spin-orbital
Slater determinant	determinan Slater
Pauli exclusion principle	prinsip larangan Pauli
spin magnetic moment	momen magnetik spin
nuclear magnetic resonance	resonansi magnetik inti (NMR)
electron spin resonance	resonansi spin elektron (ESR)
ladder operator	operator tangga

### 10.1 Spin Elektron

Semua kimiawan mengenal warna kuning yang diberikan atom natrium kepada nyala api. Garis kuning terkuat dalam spektrum natrium, yang disebut garis D, sebenarnya terdiri atas dua garis

yang jaraknya sangat berdekatan. Garis D natrium berasal dari transisi konfigurasi tereksitasi  $1s^2 2s^2 2p^6 3p$  menuju keadaan dasar. Sifat doublet garis ini, dan garis-garis lain pada spektrum Na, menunjukkan bahwa jumlah keadaan yang tersedia bagi elektron valensi menjadi dua kali lipat dibandingkan dugaan semula.

Untuk menjelaskan struktur halus spektrum atom, Uhlenbeck dan Goudsmit pada tahun 1925 mengusulkan bahwa elektron mempunyai momentum sudut intrinsik, yaitu momentum sudut bawaan, selain momentum sudut orbital akibat gerakannya mengelilingi inti. Gambaran klasik berupa bola bermuatan yang berputar pada salah satu diameternya dapat membantu membayangkan asal istilah spin, tetapi gambaran itu tidak memiliki realitas fisik. Spin elektron bukan efek klasik. Momentum sudut intrinsik memang nyata, namun tidak ada model visual sederhana dari dunia makroskopik yang dapat menjelaskan asalnya secara memadai.

Pada tahun 1928, Dirac mengembangkan mekanika kuantum relativistik untuk elektron. Dalam perlakuan Dirac, spin elektron muncul secara alamiah. Dalam mekanika kuantum nonrelativistik yang digunakan dalam bab ini, spin elektron harus diperkenalkan sebagai hipotesis tambahan.

Untuk momentum sudut orbital terdapat operator  $L^2$ ,  $L_x$ ,  $L_y$ , dan  $L_z$ . Secara analog, untuk momentum sudut spin diperkenalkan operator  $S^2$ ,  $S_x$ ,  $S_y$ , dan  $S_z$ . Operator-operator ini dipostulatkan linear dan Hermitian.  $S^2$  adalah operator kuadrat besar momentum sudut spin total, sedangkan  $S_z$  adalah operator komponen z momentum sudut spin.

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \quad (10.1)$$

Operator momentum sudut spin dipostulatkan memenuhi relasi komutasi yang sama seperti operator momentum sudut orbital:

$$[S_x, S_y] = i \hbar S_z, \quad [S_y, S_z] = i \hbar S_x, \quad [S_z, S_x] = i \hbar S_y \quad (10.2)$$

Dari persamaan tersebut mengikuti bahwa  $S^2$  berkomutasi dengan masing-masing komponen spin:

$$[S^2, S_x] = [S^2, S_y] = [S^2, S_z] = 0 \quad (10.3)$$

Nilai eigen  $S^2$  adalah:

$$s(s + 1) \hbar^2, \quad s = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (10.4)$$

Nilai eigen  $S_z$  adalah:

$$m_s \hbar, \quad m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s \quad (10.5)$$

Bilangan kuantum  $s$  disebut spin partikel. Eksperimen menunjukkan bahwa semua elektron memiliki  $s = 1/2$ . Proton dan neutron juga memiliki  $s = 1/2$ . Pion memiliki  $s = 0$ . Foton memiliki  $s = 1$ , tetapi karena sifat relativistiknya, foton hanya mempunyai  $m_s = +1$  dan  $m_s = -1$ , bukan  $m_s = 0$ ; kedua nilai tersebut berkaitan dengan polarisasi sirkular kiri dan kanan.

Untuk elektron dengan  $s = 1/2$ , besar momentum sudut spin total adalah:

$$|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar = \sqrt{(1/2)(3/2)} \hbar = (\sqrt{3}/2) \hbar \quad (10.6)$$

Nilai komponen  $z$  yang mungkin adalah  $+\hbar/2$  dan  $-\hbar/2$ . Fungsi eigen spin elektron yang bersesuaian dinyatakan dengan  $\alpha$  dan  $\beta$ :

$$S_z \alpha = +(1/2) \hbar \alpha \quad (10.7)$$

$$S_z \beta = -(1/2) \hbar \beta \quad (10.8)$$

$$S^2 \alpha = (3/4) \hbar^2 \alpha, \quad S^2 \beta = (3/4) \hbar^2 \beta \quad (10.9)$$

Istilah spin up dan spin down masing-masing merujuk pada  $m_s = +1/2$  dan  $m_s = -1/2$ . Karena  $S_z$  tidak berkomutasi dengan  $S_x$  atau  $S_y$ , fungsi  $\alpha$  dan  $\beta$  bukan fungsi eigen dari  $S_x$  atau  $S_y$ .

Fungsi gelombang yang telah dibahas sebelumnya bergantung pada koordinat ruang  $x, y, z$ . Untuk fungsi spin, variabel yang digunakan biasanya adalah bilangan kuantum spin  $m_s$ . Dengan demikian:

$$\alpha = \alpha(m_s), \quad \beta = \beta(m_s) \quad (10.10)$$

Karena  $m_s$  hanya mempunyai dua nilai diskret, yaitu  $+1/2$  dan  $-1/2$ , normalisasi fungsi spin dilakukan dengan penjumlahan diskret:

$$\sum_{m_s} |\alpha(m_s)|^2 = 1, \quad \sum_{m_s} |\beta(m_s)|^2 = 1 \quad (10.11)$$

Karena  $\alpha$  dan  $\beta$  adalah fungsi eigen dari operator Hermitian  $S_z$  dengan nilai eigen berbeda, keduanya ortogonal:

$$\sum_{m_s} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \quad (10.12)$$

Jika fungsi gelombang lengkap elektron mencakup koordinat ruang dan spin, normalisasi lengkapnya ditulis sebagai penjumlahan atas  $m_s$  dan integrasi atas seluruh ruang:

$$\sum_{ms} \iiint |\psi(x, y, z, ms)|^2 dx dy dz = 1 \quad (10.13)$$

Elektron saat ini dipandang sebagai partikel elementer titik tanpa substruktur. Eksperimen tumbukan elektron-positron energi tinggi tidak menunjukkan bukti ukuran elektron yang tidak nol. Proton dan neutron tidak bersifat elementer karena tersusun dari quark.

## 10.2 Spin dan Atom Hidrogen

Fungsi gelombang yang menyatakan keadaan elektron bergantung tidak hanya pada koordinat  $x, y, z$ , tetapi juga pada keadaan spin elektron. Dengan pendekatan yang sangat baik, operator Hamiltonian sistem elektron tidak melibatkan variabel spin, melainkan hanya koordinat ruang dan turunan terhadap koordinat ruang. Akibatnya, fungsi gelombang keadaan stasioner satu elektron dapat dipisahkan menjadi hasil kali bagian ruang dan bagian spin:

$$\psi(x, y, z) \gamma(ms)$$

Fungsi  $\gamma(ms)$  dapat berupa  $\alpha, \beta$ , atau kombinasi linear keduanya, misalnya  $\gamma(ms) = c_1 \alpha + c_2 \beta$ . Karena Hamiltonian tidak bekerja pada fungsi spin, energi yang diperoleh sama dengan energi yang telah didapat tanpa memperhitungkan spin. Satu-satunya akibat spin adalah menggandakan jumlah keadaan yang mungkin. Untuk setiap fungsi ruang  $\psi(x, y, z)$ , terdapat dua keadaan:  $\psi\alpha$  dan  $\psi\beta$ . Karena itu, jika spin diperhitungkan, degenerasi tingkat energi atom hidrogen menjadi  $2n^2$ , bukan  $n^2$ .

## 10.3 Teorema Spin-Statistik

Dalam mekanika klasik, identitas partikel tidak membawa akibat khusus karena lintasan setiap partikel dapat diikuti. Bola biliard identik, misalnya, masih dapat dibedakan melalui lintasan masing-masing. Dalam mekanika kuantum, prinsip ketidakpastian mencegah kita mengetahui lintasan pasti partikel mikroskopik. Jika partikel-partikel itu identik dalam massa, muatan, dan spin, maka tidak ada cara fisik untuk membedakannya. Karena itu, fungsi gelombang sistem partikel identik tidak boleh membedakan partikel-partikel tersebut.

Misalkan sistem terdiri dari  $n$  partikel identik. Untuk partikel 1, variabel ruang dan spin ditulis sebagai  $q_1 = (x_1, y_1, z_1, ms_1)$ . Fungsi gelombang sistem adalah  $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n)$ . Operator pertukaran  $P_{12}$  didefinisikan sebagai operator yang menukar semua koordinat partikel 1 dan 2:

$$P_{12} f(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = f(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (10.14)$$

Jika  $P_{12}$  diterapkan dua kali, sistem kembali ke keadaan awal, sehingga  $P_{12}^2 = 1$ . Oleh karena itu nilai eigen  $P_{12}$  hanya  $+1$  atau  $-1$ . Jika nilai eigennya  $+1$ , fungsi tidak berubah oleh pertukaran dan disebut simetris:

$$\psi(q_2, q_1, \dots, q_n) = \psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (10.16)$$

Jika nilai eigennya  $-1$ , fungsi berubah tanda oleh pertukaran dan disebut antisimetris:

$$\psi(q_2, q_1, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (10.17)$$

Sifat simetris atau antisimetris terhadap pertukaran partikel tidak boleh disamakan dengan sifat genap atau ganjil terhadap inversi ruang. Keduanya adalah konsep yang berbeda.

Postulat simetrisasi menyatakan bahwa fungsi gelombang sistem partikel identik harus sepenuhnya simetris atau sepenuhnya antisimetris terhadap pertukaran dua partikel mana pun. Bukti eksperimental dan teori medan kuantum relativistik menunjukkan bahwa partikel berspin setengah-bilangan bulat, seperti elektron, proton, dan neutron, memerlukan fungsi gelombang antisimetris. Partikel semacam ini disebut fermion. Partikel berspin bilangan bulat, seperti foton dan pion, memerlukan fungsi gelombang simetris. Partikel semacam ini disebut boson. Pernyataan ini dikenal sebagai teorema spin-statistik.

Untuk elektron, syarat antisimetrisitas berarti:

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (10.19)$$

Jika dua elektron memiliki semua koordinat yang sama, yaitu  $q_2 = q_1$ , maka:

$$\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n)$$

$$2\psi = 0, \text{ sehingga } \psi(q_1, q_1, q_3, \dots, q_n) = 0 \quad (10.20)$$

Artinya, dua elektron dengan spin yang sama memiliki probabilitas nol untuk ditemukan pada titik ruang tiga dimensi yang sama. Gejala ini sering disebut tolakan Pauli, meskipun bukan gaya fisik nyata; ia muncul dari syarat antisimetrisitas fungsi gelombang.

Untuk partikel komposit, sifat boson atau fermion ditentukan oleh jumlah fermion penyusunnya. Jika partikel komposit mengandung jumlah fermion ganjil, ia bersifat fermion. Jika jumlah fermionnya genap, ia bersifat boson.

## 10.4 Atom Helium

Keadaan dasar helium tanpa spin mempunyai fungsi ruang orde nol  $1s(1)1s(2)$ . Untuk memasukkan spin, fungsi ruang ini harus dikalikan dengan fungsi spin dua elektron. Karena setiap elektron memiliki dua keadaan spin, secara awal terdapat empat fungsi spin:

$$\alpha(1)\alpha(2), \quad \beta(1)\beta(2), \quad \alpha(1)\beta(2), \quad \alpha(2)\beta(1)$$

Dua fungsi pertama bersifat simetris terhadap pertukaran elektron. Dua fungsi terakhir sendiri-sendiri tidak simetris dan tidak antisimetris, sehingga kombinasi linearnya harus dibentuk. Kombinasi yang ternormalisasi dan mempunyai sifat pertukaran yang benar adalah:

$$[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \quad \text{simetris}$$

$$[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \quad \text{antisimetris}$$

Dengan demikian empat fungsi spin dua elektron yang benar adalah:

- $\alpha(1)\alpha(2)$  — simetris
- $\beta(1)\beta(2)$  — simetris
- $[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$  — simetris
- $[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2}$  — antisimetris

Fungsi ruang keadaan dasar helium  $1s(1)1s(2)$  bersifat simetris. Karena fungsi gelombang total elektron harus antisimetris, fungsi ruang simetris harus dikalikan dengan fungsi spin antisimetris:

$$\psi^{(0)} = 1s(1)1s(2) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \quad (10.26)$$

Hamiltonian dengan pendekatan sangat baik tidak memuat suku spin, sehingga penambahan faktor spin tidak mengubah energi keadaan dasar helium. Untuk keadaan tereksitasi helium dengan fungsi ruang antisimetris, faktor spin harus simetris. Karena ada tiga fungsi spin simetris, keadaan tersebut menjadi triplet. Sebaliknya fungsi ruang simetris harus dipasangkan dengan fungsi spin antisimetris dan menghasilkan keadaan singlet.

## 10.5 Prinsip Larangan Pauli

Pada atom hidrogen dan helium, spin terutama memengaruhi degenerasi tingkat energi. Pada lithium, akibat spin dan antisimetrisitas jauh lebih mendasar. Jika spin diabaikan, orang dapat

secara keliru menempatkan ketiga elektron Li dalam orbital 1s dan menulis konfigurasi  $1s^3$ . Hasil ini bertentangan dengan prinsip variasi, energi eksperimen, energi ionisasi pertama lithium, dan fakta periodisitas kimia.

Kesalahan tersebut muncul karena fungsi ruang  $1s(1)1s(2)1s(3)$  bersifat simetris. Agar fungsi total antisimetris, ia harus dikalikan dengan fungsi spin tiga elektron yang sepenuhnya antisimetris. Namun untuk tiga elektron hanya tersedia dua fungsi spin satu-elektron, yaitu  $\alpha$  dan  $\beta$ . Tidak mungkin membangun fungsi spin tiga elektron yang sepenuhnya antisimetris dan tidak nol hanya dari dua fungsi tersebut.

Cara sistematis membangun fungsi antisimetris adalah menggunakan determinan. Jika  $f$ ,  $g$ , dan  $h$  adalah tiga fungsi satu-elektron ortonormal, fungsi antisimetris tiga elektron adalah determinan berikut:

$$\psi = (1/\sqrt{6}) \begin{vmatrix} f(1) & g(1) & h(1) \\ f(2) & g(2) & h(2) \\ f(3) & g(3) & h(3) \end{vmatrix} \quad (10.37)$$

Pertukaran dua elektron berarti pertukaran dua baris determinan, sehingga determinan berubah tanda. Jika dua kolom identik, determinan bernilai nol. Inilah bentuk matematis prinsip larangan Pauli: tidak ada dua elektron yang boleh menempati spin-orbital yang sama.

Spin-orbital adalah hasil kali orbital ruang satu-elektron dan fungsi spin satu-elektron. Misalnya:

$$f(1) = 1s(1) \alpha(1) \quad (10.39)$$

Untuk lithium, dua elektron pertama dapat menempati orbital ruang 1s dengan spin berlawanan, yaitu  $1s\alpha$  dan  $1s\beta$ . Elektron ketiga tidak dapat lagi menempati spin-orbital  $1s\alpha$  atau  $1s\beta$ , sehingga ditempatkan pada  $2s\alpha$  atau  $2s\beta$ . Konfigurasi keadaan dasar lithium adalah  $1s^2 2s$ . Salah satu fungsi gelombang orde nolnya adalah determinan Slater:

$$\psi^{(0)} = (1/\sqrt{6}) \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (10.40)$$

Setiap orbital ruang, seperti 1s atau 2p, dapat menampung dua elektron dengan spin berlawanan. Namun satu spin-orbital, seperti  $2s\alpha$ , hanya dapat ditempati satu elektron.

Berbeda dengan fermion, boson memerlukan fungsi gelombang simetris sehingga tidak ada pembatasan jumlah boson pada keadaan yang sama. Hal ini menjelaskan kondensasi Bose-Einstein, yaitu keadaan ketika fraksi besar boson berada pada keadaan dasar pada temperatur sangat rendah.

## 10.6 Determinan Slater

Slater menunjukkan pada tahun 1929 bahwa determinan yang dibangun dari spin-orbital memenuhi syarat antisimetrisitas untuk atom banyak elektron. Determinan seperti ini disebut determinan Slater. Setiap kolom determinan Slater memuat spin-orbital yang sama, sedangkan setiap baris memuat elektron yang sama.

Untuk helium keadaan dasar  $1s^2$ , spin-orbital yang digunakan adalah  $1s\alpha$  dan  $1s\beta$ , sehingga:

$$(1/\sqrt{2}) | 1s(1)\alpha(1) \quad 1s(1)\beta(1); 1s(2)\alpha(2) \quad 1s(2)\beta(2) | = 1s(1)1s(2)[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]/\sqrt{2} \quad (10.41)$$

Untuk konfigurasi tereksitasi  $1s2s$ , terdapat empat determinan Slater yang dibentuk dari spin-orbital  $1s\alpha$ ,  $1s\beta$ ,  $2s\alpha$ , dan  $2s\beta$ . Fungsi keadaan singlet atau triplet tertentu dapat berupa satu determinan Slater atau kombinasi linear beberapa determinan. Dalam notasi ringkas, garis di atas orbital sering digunakan untuk menyatakan spin  $\beta$ , sedangkan orbital tanpa garis menyatakan spin  $\alpha$ .

## 10.7 Perlakuan Perturbasi Keadaan Dasar Lithium

Konfigurasi keadaan dasar lithium yang benar adalah  $1s^22s$ . Energi orde nolnya diperoleh dari jumlah dua energi orbital  $1s$  hidrogenik dan satu energi orbital  $2s$  hidrogenik dengan  $Z = 3$ :

$$E^{(0)} = -[1/1^2 + 1/1^2 + 1/2^2] Z^2(13,606 \text{ eV}) = -(81/4)(13,606 \text{ eV}) = -275,5 \text{ eV} \quad (10.49)$$

Koreksi energi orde pertama akibat tolakan antarelekttron adalah:

$$E^{(1)} = 2J_{1s,2s} + J_{1s,1s} - K_{1s,2s} \quad (10.51)$$

Dengan nilai integral Coulomb dan pertukaran yang diberikan dalam bab, diperoleh:

$$E^{(1)} = 83,5 \text{ eV}$$

Energi sampai orde pertama adalah  $-192,0 \text{ eV}$ , sedangkan energi keadaan dasar eksperimen lithium sekitar  $-203,5 \text{ eV}$ . Perbaikan dapat dilakukan dengan koreksi orde lebih tinggi atau dengan interaksi konfigurasi, yaitu pencampuran determinan Slater dari konfigurasi lain.

## 10.8 Perlakuan Variasi Keadaan Dasar Lithium

Determinan Slater orde nol untuk lithium menggunakan muatan inti penuh  $Z = 3$  pada orbital 1s dan 2s. Secara fisik, elektron 2s sebagian terlindungi oleh dua elektron 1s, sehingga ia merasakan muatan inti efektif yang lebih kecil. Karena itu diperkenalkan parameter variasi  $\beta_1$  untuk orbital 1s dan  $\beta_2$  untuk orbital 2s.

$$\phi_{1s} = (1/\sqrt{\pi})(\beta_1/a_0)^{3/2} \exp(-\beta_1 r/a_0) \quad (10.52)$$

$$\phi_{2s} = [1/(4\sqrt{2\pi})](\beta_2/a_0)^{3/2}(2 - \beta_2 r/a_0) \exp(-\beta_2 r/(2a_0)) \quad (10.53)$$

Fungsi variasi dibangun sebagai determinan Slater dari  $\phi_{1s\alpha}$ ,  $\phi_{1s\beta}$ , dan  $\phi_{2s\alpha}$ . Karena  $\beta_1$  dan  $\beta_2$  berbeda, orbital 1s dan 2s tidak lagi otomatis ortogonal, sehingga fungsi variasi perlu dinormalisasi dengan benar. Hasil optimasi Wilson memberikan  $\beta_1 = 2,686$ ,  $\beta_2 = 1,776$ , dan energi variasi  $W = -201,2$  eV. Nilai ini jauh lebih dekat ke energi eksperimen  $-203,5$  eV dibandingkan hasil perturbasi orde pertama  $-192,0$  eV.

## 10.9 Momen Magnetik Spin

Momentum sudut orbital elektron mempunyai momen magnetik. Secara analog, momentum sudut spin elektron juga mempunyai momen magnetik spin. Karena spin merupakan fenomena relativistik, hubungan antara momen magnetik spin dan spin tidak persis sama dengan hubungan orbital klasik. Dalam satuan SI:

$$\mu_S = -g_e (e/2m_e) S \quad (10.55)$$

Faktor  $g_e$  elektron menurut teori Dirac bernilai 2. Pengukuran dan teori modern menunjukkan  $g_e$  sedikit lebih besar dari 2, yaitu sekitar 2,002319304361. Besar momen magnetik spin elektron adalah:

$$|\mu_S| = g_e (e/2m_e) |S| = g_e \sqrt{3/4} (e\hbar/2m_e) \quad (10.57)$$

Dua orientasi spin elektron terhadap medan magnet luar menghasilkan dua tingkat energi. Transisi antara tingkat-tingkat ini diamati dalam spektroskopi ESR, terutama pada radikal bebas dan ion logam transisi yang memiliki elektron tak berpasangan.

Spektroskopi NMR

Banyak inti atom mempunyai momentum sudut spin inti  $I$ . Besar spin inti adalah  $\sqrt{I(I + 1)} \hbar$ , sedangkan komponen z-nya bernilai  $MI \hbar$  dengan  $MI = -I, -I + 1, \dots, I$ . Jika  $I \neq 0$ , inti mempunyai momen magnetik spin:

$$\mu I = gN (e/2mp) I = \gamma I \quad (10.58)$$

Dalam NMR, transisi antara tingkat energi spin inti diamati dalam medan magnet luar  $B$ . Energi interaksi momen magnetik inti dengan medan magnet adalah:

$$E = -\mu I \cdot B = -\gamma B I_z$$

Jika sumbu  $z$  dipilih searah medan  $B$ , Hamiltonian spin inti adalah  $H = -\gamma B I_z$ , sehingga:

$$E = -\gamma \hbar B MI, \quad MI = -I, -I + 1, \dots, I \quad (10.59)$$

Aturan seleksi transisi NMR adalah  $\Delta MI = \pm 1$ . Frekuensi transisi NMR adalah:

$$\nu = (|\gamma|/2\pi) B = |gN| (e/4\pi mp) B \quad (10.60)$$

Dalam molekul, elektron-elektron memodifikasi medan magnet yang dirasakan inti. Jika konstanta perisai untuk inti  $i$  adalah  $\sigma_i$ , medan efektif yang dirasakan inti adalah  $(1 - \sigma_i)B$ , sehingga:

$$\nu_i = (|\gamma|/2\pi)(1 - \sigma_i)B \quad (10.61)$$

Inti yang berada dalam lingkungan elektronik sama memiliki konstanta perisai yang sama. Pada etanol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , proton  $\text{CH}_3$ , proton  $\text{CH}_2$ , dan proton  $\text{OH}$  memiliki lingkungan berbeda sehingga memberikan puncak NMR berbeda. Selain itu, kopling spin-spin menyebabkan puncak terbelah. Dua proton  $\text{CH}_2$  dapat memiliki orientasi spin  $\uparrow\uparrow$ ,  $\uparrow\downarrow$ ,  $\downarrow\uparrow$ , dan  $\downarrow\downarrow$ . Keadaan tengah memiliki efek magnetik sama, sehingga proton  $\text{CH}_3$  terbelah menjadi triplet dengan intensitas relatif 1:2:1. Sebaliknya, tiga proton  $\text{CH}_3$  memecah sinyal  $\text{CH}_2$  menjadi kuartet dengan intensitas 1:3:3:1. Proton  $\text{OH}$  biasanya muncul sebagai singlet karena pertukaran proton yang cepat, terutama jika terdapat jejak air.

## 10.10 Operator Tangga untuk Spin Elektron

Operator tangga spin didefinisikan sebagai:

$$S_+ = S_x + iS_y, \quad S_- = S_x - iS_y \quad (10.63)$$

Dari definisi tersebut diperoleh:

$$S_x = (S_+ + S_-)/2, \quad S_y = (S_+ - S_-)/(2i) \quad (10.64)$$

$$S_+ S_- = S^2 - S_z^2 - \hbar S_z, \quad S_- S_+ = S^2 - S_z^2 + \hbar S_z \quad (10.65)$$

Operator  $S_+$  menaikkan nilai  $m_s$ , sedangkan  $S_-$  menurunkannya. Dengan normalisasi yang sesuai:

$$S_+ \beta = \hbar \alpha \quad (10.69)$$

$$S_- \alpha = \hbar \beta \quad (10.70)$$

$$S_+ \alpha = 0, \quad S_- \beta = 0$$

Dari sini diperoleh aksi  $S_x$  dan  $S_y$  pada fungsi spin  $\alpha$  dan  $\beta$ :

$$S_x \beta = (\hbar/2) \alpha, \quad S_y \beta = -(i\hbar/2) \alpha \quad (10.72)$$

$$S_x \alpha = (\hbar/2) \beta, \quad S_y \alpha = +(i\hbar/2) \beta \quad (10.73)$$

## Ringkasan

Partikel elementer mempunyai momentum sudut spin dengan besar  $\sqrt{s(s+1)} \hbar$  dan komponen  $z$  sebesar  $m_s \hbar$ . Untuk elektron,  $s = 1/2$  dan  $m_s = \pm 1/2$ . Fungsi spin elektron untuk  $m_s = +1/2$  dan  $m_s = -1/2$  masing-masing dilambangkan dengan  $\alpha$  dan  $\beta$ . Fungsi  $\alpha$  dan  $\beta$  ortonormal.

Teorema spin-statistik menyatakan bahwa fungsi gelombang lengkap sistem partikel identik berspin setengah-bilangan bulat harus antisimetris terhadap pertukaran dua partikel, sedangkan partikel berspin bilangan bulat harus simetris. Fermion memerlukan fungsi gelombang antisimetris, sedangkan boson memerlukan fungsi gelombang simetris.

Fungsi spin dua elektron terdiri dari tiga fungsi simetris dan satu fungsi antisimetris. Untuk helium, fungsi ruang simetris harus dikalikan dengan fungsi spin antisimetris, sedangkan fungsi ruang antisimetris harus dikalikan dengan fungsi spin simetris. Untuk atom banyak elektron, fungsi gelombang pendekatan dapat ditulis sebagai determinan Slater dari spin-orbital. Prinsip larangan Pauli muncul sebagai konsekuensi langsung dari determinan antisimetris: tidak ada dua elektron yang dapat menempati spin-orbital yang sama.

Elektron mempunyai momen magnetik spin. Transisi antara tingkat energi spin elektron dalam medan magnet menimbulkan spektroskopi ESR. Transisi antara tingkat energi spin inti dalam

medan magnet menimbulkan spektroskopi NMR. Operator tangga  $S_+$  dan  $S_-$  memberikan cara ringkas untuk menentukan aksi komponen  $S_x$  dan  $S_y$  terhadap fungsi spin  $\alpha$  dan  $\beta$ .

## SOAL

### 10.1

Hitung besar momentum sudut spin proton. Berikan jawaban numerik.

### 10.2

Hitung sudut yang dibuat vektor spin  $S$  dengan sumbu  $z$  untuk elektron dengan fungsi spin  $\alpha$ .

### 10.3

Fungsi spin paling umum untuk elektron adalah  $c_1\alpha + c_2\beta$ . (a) Lengkapi persamaan  $S^2(c_1\alpha + c_2\beta)$ ,  $S_z(c_1\alpha + c_2\beta)$ , dan  $S_z^2(c_1\alpha + c_2\beta)$ . (b) Syarat normalisasi  $c_1\alpha + c_2\beta$  menghasilkan hubungan apa antara  $c_1$  dan  $c_2$ ?

### 10.4

(a) Jika  $S_z$  partikel dengan bilangan kuantum spin  $s$  diukur, apa hasil yang mungkin? (b) Jika  $S_x$  diukur, apa hasil yang mungkin? (c) Dalam interpretasi ansambel statistik, semua sifat partikel dianggap memiliki nilai tepat setiap saat. Uji apakah hubungan  $S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2$  dapat dipenuhi dengan  $S^2$ ,  $S_x$ ,  $S_y$ , dan  $S_z$  sekaligus memiliki nilai teramati untuk  $s = 1/2$ ,  $s = 1$ , dan  $s = 3/2$ .

### 10.5

Nyatakan apakah masing-masing berikut merupakan boson atau fermion: elektron, proton, neutron, foton, inti  $^{12}\text{C}$ , inti  $^{13}\text{C}$ , atom  $^{12}\text{C}$ , atom  $^{13}\text{C}$ , atom  $^{14}\text{N}$ , dan atom  $^{15}\text{N}$ .

## 10.6

(a) Tunjukkan bahwa  $P_{12}$  berkomutasi dengan Hamiltonian atom lithium. (b) Tunjukkan bahwa  $P_{12}$  dan  $P_{23}$  tidak saling berkomutasi. (c) Tunjukkan bahwa  $P_{12}$  dan  $P_{23}$  berkomutasi jika diterapkan pada fungsi antisimetris.

## 10.7

Tunjukkan bahwa  $P_{12}$  bersifat Hermitian.

## 10.8

Klasifikasikan fungsi-fungsi yang diberikan sebagai simetris, antisimetris, atau bukan keduanya terhadap pertukaran partikel.

## 10.9

Jika elektron memiliki spin nol, bagaimana fungsi gelombang orde nol untuk keadaan dasar dan keadaan tereksitasi pertama lithium jika tolakan antarelekttron diabaikan?

## 10.10

Jelaskan mengapa fungsi  $N \exp(-c r_1) \exp(-c r_2)(r_1 - r_2)$  tidak boleh digunakan sebagai fungsi variasi percobaan untuk keadaan dasar atom helium.

## 10.11

Operator antisimetrisasi  $A$  mengantisimetrikkan produk  $n$  fungsi satu-elektron dan mengalikannya dengan  $(n!)^{-1/2}$ . (a) Untuk  $n = 2$ , nyatakan  $A$  dalam  $P_{12}$ . (b) Untuk  $n = 3$ , nyatakan  $A$  dalam  $P_{12}$ ,  $P_{13}$ , dan  $P_{23}$ .

## 10.12

Gunakan teorema determinan untuk menunjukkan bahwa spin-orbital lithium  $1s\alpha$ ,  $1s\beta$ , dan  $1s(c_1\alpha + c_2\beta)$  dalam determinan Slater menghasilkan fungsi gelombang nol.

## 10.13

Permanent didefinisikan seperti determinan tetapi semua suku diberi tanda plus. Dapatkah permanent digunakan dalam mekanika kuantum?

## 10.14

Muon memiliki muatan dan spin sama seperti elektron, tetapi massanya lebih besar. Bagaimana konfigurasi keadaan dasar atom lithium yang terdiri atas dua elektron dan satu muon?

## 10.15

Turunkan persamaan koreksi energi orde pertama  $E(1)$  lithium dengan mengelompokkan faktor spin, menggunakan ortogonalitas spin, pelabelan ulang variabel dummy, dan ortonormalitas orbital  $1s$  serta  $2s$ .

## 10.16

Jika secara keliru digunakan fungsi orde nol keadaan dasar Li yang tidak antisimetris  $1s(1)1s(2)2s(3)$ , berapa  $E(1)$  yang diperoleh?

## 10.17

Hitung besar momen magnetik spin elektron.

## 10.18

(a) Gunakan energi interaksi momen magnetik dalam medan magnet untuk mendapatkan tingkat energi momen magnetik spin elektron dalam medan  $B$ . (b) Hitung frekuensi absorpsi ESR elektron pada medan  $1,00$  T.

## 10.19

Inti  $^{35}\text{Cl}$  mempunyai  $I = 3/2$ . (a) Hitung besar momentum sudut spin inti  $^{35}\text{Cl}$ . (b) Tentukan nilai yang mungkin untuk komponen  $z$ . (c) Tentukan nilai yang mungkin untuk komponen  $y$ .

## 10.20

(a) Verifikasi nilai  $\gamma$  untuk  $^1\text{H}$  dari faktor  $g$  inti. (b) Hitung frekuensi absorpsi NMR proton dalam medan 1,00 T.

## 10.21

(a) Untuk inti dengan  $I = 1/2$  dan  $g_N > 0$ , sketsakan tingkat energi spin inti sebagai fungsi medan  $B$ . (b) Ulangi untuk  $I = 1$  dan  $g_N > 0$ .

## 10.22

Untuk tiga proton  $\text{CH}_3$  dalam etanol, gambarkan orientasi spin yang mungkin dan tentukan jumlah garis pemecahan transisi NMR proton  $\text{CH}_2$  serta intensitas relatifnya.

## 10.23

Berikan deskripsi spektrum NMR proton untuk  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , benzena, 1,4-diklorobenzena, dan 1,3-diklorobenzena seperti contoh etanol.

## 10.24

Verifikasi persamaan operator spin  $S_x\alpha = \hbar\beta$  dan  $S_x\alpha = (\hbar/2)\beta$ ,  $S_y\alpha = (i\hbar/2)\beta$ .

## 10.25

Tunjukkan bahwa  $\alpha$  dan  $\beta$  masing-masing adalah fungsi eigen  $S_x^2$ , tetapi bukan fungsi eigen  $S_x$ . Berikan penjelasan fisiknya.

## 10.26

(a) Jika  $S_x$  elektron diukur, nilai apa yang mungkin? (b) Gunakan persamaan aksi  $S_x$  untuk membangun fungsi eigen ternormalisasi dari  $S_x$ . (c) Jika pengukuran  $S_z$  memberi  $+\hbar/2$ , lalu  $S_x$  diukur, berapa probabilitas tiap hasil? (d) Lakukan hal yang sama untuk  $S_y$ .

## 10.27

Buktikan aksi operator tangga umum  $M^+$  dan  $M^-$  pada  $Y_{jm}$ , tunjukkan konsistensinya dengan hasil spin elektron, dan verifikasi kasus harmonik bola tertentu.

## 10.28

Dalam basis  $\alpha$  dan  $\beta$ , tuliskan vektor kolom fungsi spin, matriks  $S_x$ ,  $S_y$ ,  $S_z$ , dan  $S^2$ ; verifikasi komutator; cari nilai eigen dan vektor eigen  $S_x$ .

## 10.29

Tentukan benar atau salah untuk pernyataan-pernyataan tentang nilai  $s$  elektron, besar komponen spin, antisimetrisitas spin dua elektron, pertukaran fermion, sifat boson/fermion atom  $^{79}\text{Br}$  dan  $^3\text{He}$ , momen magnet inti, serta tingkat energi proton dalam medan magnet.

# JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SOAL

## 10.1

Proton mempunyai spin  $s = 1/2$ . Besar momentum sudut spin diberikan oleh  $|S| = \sqrt{s(s+1)} \hbar$ .

$$|S| = \sqrt{[(1/2)(1/2 + 1)]} \hbar = \sqrt{[(1/2)(3/2)]} \hbar = (\sqrt{3}/2) \hbar$$

Dengan  $\hbar = 1,054571817 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , maka:

$$|S| = 0,8660254 \times 1,054571817 \times 10^{-34} = 9,133 \times 10^{-35} \text{ J s}$$

Jadi besar momentum sudut spin proton adalah  $9,13 \times 10^{-35} \text{ J s}$ .

## 10.2

Untuk elektron dengan fungsi spin  $\alpha$ , nilai komponen  $z$  spin adalah  $S_z = +\hbar/2$ . Besar spin totalnya  $|S| = (\sqrt{3}/2)\hbar$ . Sudut  $\theta$  terhadap sumbu  $z$  memenuhi  $\cos \theta = S_z/|S|$ .

$$\cos \theta = (\hbar/2)/[(\sqrt{3}/2)\hbar] = 1/\sqrt{3}$$

$$\theta = \cos^{-1}(1/\sqrt{3}) = 54,74^\circ$$

Jadi vektor spin membentuk sudut sekitar  $54,7^\circ$  terhadap sumbu z.

## 10.3

Gunakan hubungan eigen  $S^2\alpha = (3/4)\hbar^2\alpha$ ,  $S^2\beta = (3/4)\hbar^2\beta$ ,  $S_z\alpha = +(1/2)\hbar\alpha$ , dan  $S_z\beta = -(1/2)\hbar\beta$ .

$$S^2(c_1\alpha + c_2\beta) = (3/4)\hbar^2(c_1\alpha + c_2\beta)$$

$$S_z(c_1\alpha + c_2\beta) = (\hbar/2)c_1\alpha - (\hbar/2)c_2\beta$$

$$S_z^2(c_1\alpha + c_2\beta) = (\hbar^2/4)(c_1\alpha + c_2\beta)$$

Untuk normalisasi, hitung integral/penjumlahan norma fungsi spin. Karena  $\alpha$  dan  $\beta$  ortonormal, suku silang hilang.

$$\langle c_1\alpha + c_2\beta | c_1\alpha + c_2\beta \rangle = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$$

## 10.4

(a) Jika  $S_z$  diukur untuk partikel spin  $s$ , hasil yang mungkin adalah  $m\hbar$  dengan  $m = -s, -s + 1, \dots, s$ .

(b) Untuk  $S_x$ , karena semua komponen momentum sudut mempunyai spektrum yang sama, hasilnya juga  $m\hbar$  dengan  $m = -s, -s + 1, \dots, s$ .

(c) Jika  $S_x$ ,  $S_y$ , dan  $S_z$  sekaligus dianggap memiliki nilai eksperimen tertentu, setiap komponen harus mengambil salah satu nilai  $m\hbar$  yang diizinkan. Maka diperlukan  $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = s(s + 1)$ .

s	Nilai m yang mungkin	Apakah $m_x^2 + m_y^2 + m_z^2 = s(s + 1)$ dapat dipenuhi?	Kesimpulan
1/2	$\pm 1/2$	Tiga komponen masing-masing memberi 1/4; jumlah = $3/4 = s(s+1)$	Secara aritmetis dapat dipenuhi

1	-1, 0, +1	Contoh $1^2 + 1^2 + 0^2 = 2 = s(s+1)$	Secara aritmetis dapat dipenuhi
3/2	$\pm 1/2, \pm 3/2$	Jumlah kuadrat yang mungkin: $3/4, 11/4, 19/4, 27/4$ ; tidak ada $15/4$	Tidak dapat dipenuhi

Namun dalam mekanika kuantum standar,  $S_x$ ,  $S_y$ , dan  $S_z$  tidak semuanya komutatif sehingga tidak dapat semuanya memiliki nilai tajam secara simultan pada satu keadaan yang sama.

## 10.5

Objek	Jumlah fermion penyusun/jenis spin	Klasifikasi
elektron	spin 1/2	fermion
proton	spin 1/2	fermion
neutron	spin 1/2	fermion
foton	spin 1	boson
inti $^{12}\text{C}$	6 proton + 6 neutron = 12 fermion	boson
inti $^{13}\text{C}$	6 proton + 7 neutron = 13 fermion	fermion
atom $^{12}\text{C}$	inti 12 fermion + 6 elektron = 18 fermion	boson
atom $^{13}\text{C}$	inti 13 fermion + 6 elektron = 19 fermion	fermion
atom $^{14}\text{N}$	inti 14 fermion + 7 elektron = 21 fermion	fermion
atom $^{15}\text{N}$	inti 15 fermion + 7 elektron = 22 fermion	boson

## 10.6

(a) Hamiltonian lithium, tanpa suku spin, berbentuk jumlah energi kinetik elektron, tarik-menarik inti-elektron, dan tolak-menolak antarelekttron. Semua elektron identik dan mempunyai massa serta muatan sama. Jika label elektron 1 dan 2 ditukar oleh P12, bentuk Hamiltonian tidak berubah. Karena itu  $P12H = HP12$  dan  $[P12, H] = 0$ .

(b) Tunjukkan dengan fungsi umum  $f(1,2,3)$ . Mula-mula P23 menukar 2 dan 3, lalu P12 menukar 1 dan 2:

$$P12 P23 f(1,2,3) = P12 f(1,3,2) = f(3,1,2)$$

Sebaliknya:

$$P23 P12 f(1,2,3) = P23 f(2,1,3) = f(2,3,1)$$

Karena  $f(3,1,2)$  umumnya tidak sama dengan  $f(2,3,1)$ , maka P12 dan P23 tidak berkomutasi.

(c) Jika  $\psi$  antisimetris penuh, setiap pertukaran dua partikel mengalikan  $\psi$  dengan -1. Maka  $P12\psi = -\psi$  dan  $P23\psi = -\psi$ . Akibatnya:

$$P12P23\psi = P12(-\psi) = +\psi$$

$$P23P12\psi = P23(-\psi) = +\psi$$

Jadi pada ruang fungsi antisimetris, kedua urutan memberi hasil sama.

## 10.7

Operator P12 Hermitian jika  $\langle f|P12g \rangle = \langle P12f|g \rangle$ . Tulis integral atas semua koordinat sebagai  $\int dq_1 dq_2$ . Maka:

$$\langle f|P12g \rangle = \int f^*(q_1, q_2) g(q_2, q_1) dq_1 dq_2$$

Lakukan perubahan variabel dummy  $q_1 \leftrightarrow q_2$ . Ukuran integrasi tidak berubah:

$$= \int f^*(q_2, q_1) g(q_1, q_2) dq_1 dq_2 = \int [P12f(q_1, q_2)]^* g(q_1, q_2) dq_1 dq_2$$

$$= \langle P12f|g \rangle$$

Jadi P12 adalah operator Hermitian.

## 10.8

Klasifikasi dilakukan dengan menukar label partikel dan melihat apakah fungsi tetap sama, berubah tanda, atau berubah menjadi bentuk lain.

Bagian	Fungsi	Klasifikasi	Alasan ringkas
(a)	$f(1)g(2)\alpha(1)\alpha(2)$	bukan keduanya	Pertukaran memberi $f(2)g(1)\alpha(2)\alpha(1)$ ; tidak sama dan tidak selalu negatifnya
(b)	$f(1)f(2)[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$	antisimetris	Bagian ruang simetris, bagian spin antisimetris
(c)	$f(1)f(2)f(3)\beta(1)\beta(2)\beta(3)$	simetris	Semua faktor sama untuk setiap partikel
(d)	$\exp[-a(r_1-r_2)]$	bukan keduanya	Pertukaran memberi $\exp[+a(r_1-r_2)]$ , bukan $\pm$ fungsi asal secara umum
(e)	$[f(1)g(2)-g(1)f(2)][\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$	simetris	Produk dua faktor antisimetris menjadi simetris
(f)	$r_1^2 \exp[-a(r_1+r_2)]$	simetris	$r_1^2$ dan $r_1+r_2$ tidak berubah oleh pertukaran 1 dan 2

## 10.9

Jika elektron berspin nol, elektron akan menjadi boson. Fungsi gelombang partikel identik berspin nol harus simetris, bukan antisimetris. Karena tidak ada prinsip larangan Pauli untuk boson, semua elektron dapat menempati orbital ruang yang sama jika tolakan antarelekttron diabaikan.

Keadaan dasar lithium orde nol:

$$\psi_0 = 1s(1)1s(2)1s(3)$$

Keadaan tereksitasi pertama diperoleh dengan satu elektron di 2s dan dua elektron di 1s, tetapi harus disimetri penuh:

$$\psi_1 = [1s(1)1s(2)2s(3) + 1s(1)2s(2)1s(3) + 2s(1)1s(2)1s(3)]/\sqrt{3}$$

## 10.10

Fungsi  $N \exp(-c r_1) \exp(-c r_2)(r_1 - r_2)$  berubah tanda jika elektron 1 dan 2 ditukar, sehingga bagian ruangnya antisimetris. Keadaan dasar helium adalah keadaan singlet dengan bagian ruang simetris dan bagian spin antisimetris. Fungsi ruang antisimetris memiliki simpul saat  $r_1 = r_2$  dan memaksa probabilitas nol ketika kedua elektron berada pada jarak radial sama, padahal keadaan dasar nodeless seharusnya tidak demikian. Jika fungsi ruang antisimetris dikalikan fungsi spin simetris, hasilnya menggambarkan keadaan triplet, bukan keadaan dasar helium. Karena itu fungsi tersebut tidak boleh digunakan sebagai fungsi variasi untuk keadaan dasar helium.

## 10.11

(a) Untuk dua elektron, antisimetrisasi berarti mengambil kombinasi fungsi asal dikurangi fungsi yang labelnya ditukar:

$$A = (1/\sqrt{2})(1 - P_{12})$$

$$A f(1)g(2) = [f(1)g(2) - f(2)g(1)]/\sqrt{2}$$

(b) Untuk tiga elektron, jumlahkan semua enam permutasi dengan tanda sesuai paritas permutasi:

$$A = (1/\sqrt{6})[1 - P_{12} - P_{13} - P_{23} + P_{12}P_{23} + P_{13}P_{23}]$$

Bentuk terakhir ekuivalen dengan ekspansi determinan Slater tiga elektron; suku positif adalah permutasi genap dan suku negatif adalah permutasi ganjil.

## 10.12

Tiga kolom determinan Slater yang diberikan adalah  $1s\alpha$ ,  $1s\beta$ , dan  $1s(c_1\alpha + c_2\beta)$ . Kolom ketiga merupakan kombinasi linear kolom pertama dan kedua:

$$1s(c_1\alpha + c_2\beta) = c_1(1s\alpha) + c_2(1s\beta)$$

Sifat determinan menyatakan bahwa jika satu kolom merupakan kombinasi linear kolom-kolom lain, determinan bernilai nol. Karena itu fungsi gelombang Slater tersebut sama dengan nol. Secara fisik, hanya ada dua spin-orbital bebas yang berbasis orbital ruang  $1s$ , yaitu  $1s\alpha$  dan  $1s\beta$ ; elektron ketiga tidak dapat ditempatkan dalam kombinasi yang tidak bebas dari keduanya.

## 10.13

Permanent dapat digunakan untuk membangun fungsi gelombang simetris bagi sistem boson. Pada permanent, semua suku mempunyai tanda plus sehingga pertukaran dua partikel tidak mengubah tanda fungsi. Karena boson memerlukan fungsi gelombang simetris, permanent adalah analog bosonik dari determinan Slater yang dipakai untuk fermion. Dalam praktik banyak-boson, fungsi semacam ini dapat digunakan sebagai fungsi keadaan simetris, walaupun perhitungan permanent jauh lebih mahal daripada determinan.

## 10.14

Muon bermuatan  $-e$  dan berspin  $1/2$  seperti elektron, tetapi massanya jauh lebih besar. Karena massanya besar, orbital muonik jauh lebih rapat ke inti dibanding orbital elektron. Dua elektron tetap saling identik, tetapi muon bukan elektron sehingga tidak tunduk pada prinsip larangan Pauli terhadap elektron. Konfigurasi keadaan dasar atom lithium dengan dua elektron dan satu muon adalah:

muon:  $1s\mu$ ; elektron:  $1s^2$

Jadi konfigurasi dapat ditulis sebagai  $(1s\mu)^1(1s)^2$ . Muon menempati keadaan  $1s$  muonik, sedangkan dua elektron menempati orbital elektronik  $1s$  dengan spin berlawanan.

## 10.15

Fungsi gelombang orde nol Li yang benar adalah determinan Slater dari  $1s\alpha$ ,  $1s\beta$ , dan  $2s\alpha$ . Jika ekspansi determinan dikelompokkan menurut faktor spin, diperoleh tiga kelompok A, B, dan

C. Karena Hamiltonian tolakan antarelektron tidak bekerja pada spin, integral silang seperti  $\langle A|H'|B \rangle$  mengandung hasil kali fungsi spin yang ortogonal, misalnya  $\langle \alpha|\beta \rangle = 0$ . Maka semua enam integral silang hilang.

Setelah penjumlahan spin dilakukan, energi orde pertama menjadi jumlah tiga integral ruang. Dengan pelabelan ulang variabel dummy, ketiganya sama secara struktur dan dapat digabung. Ortonormalitas orbital 1s dan 2s menghilangkan suku silang yang tidak sesuai, dan tersisa dua jenis integral Coulomb serta satu integral pertukaran.

$$E^{(1)} = 2J_{1s,2s} + J_{1s,1s} - K_{1s,2s}$$

Makna setiap suku adalah:  $J_{1s,1s}$  berasal dari tolakan Coulomb dua elektron 1s; dua  $J_{1s,2s}$  berasal dari interaksi Coulomb antara masing-masing elektron 1s dan elektron 2s;  $K_{1s,2s}$  adalah integral pertukaran yang muncul karena antisimetrisitas fungsi gelombang.

## 10.16

Jika fungsi tidak antisimetris  $1s(1)1s(2)2s(3)$  dipakai, suku pertukaran tidak muncul. Koreksi energi orde pertama hanya menjadi jumlah tolakan Coulomb pasangan elektron: satu pasangan 1s-1s dan dua pasangan 1s-2s.

$$E^{(1)} \text{ salah} = J_{1s,1s} + 2J_{1s,2s}$$

Dengan nilai dari bab:

$$J_{1s,1s} = (5/8) Z e^2/a_0, \quad J_{1s,2s} = (17/81) Z e^2/a_0$$

$$E^{(1)} \text{ salah} = [(5/8) + 2(17/81)] Z e^2/a_0$$

$$= [5/8 + 34/81] Z e^2/a_0 = (677/648) Z e^2/a_0$$

Untuk  $Z = 3$  dan  $e^2/a_0 = 2(27,2114 \text{ eV})$  dalam notasi energi Hartree, nilai numeriknya sekitar:

$$E^{(1)} \text{ salah} \approx (677/648) \times 3 \times 27,2114 \text{ eV} = 85,3 \text{ eV}$$

Nilai ini lebih besar daripada hasil benar 83,5 eV karena suku pertukaran  $-K_{1s,2s}$  tidak ada.

## 10.17

Besar momen magnetik spin elektron:

$$|\mu_S| = g_e (e/2m_e) |\mathbf{S}| = g_e (e/2m_e) (\sqrt{3/2}) \hbar$$

Karena  $\mu_B = e\hbar/(2m_e) = 9,2740100783 \times 10^{-24}$  J/T dan  $g_e = 2,002319$ , maka:

$$|\mu_S| = g_e (\sqrt{3/2}) \mu_B = 2,002319 \times 0,866025 \times 9,2740100783 \times 10^{-24}$$

$$|\mu_S| = 1,608 \times 10^{-23} \text{ J/T}$$

## 10.18

(a) Energi interaksi momen magnetik dengan medan adalah  $E = -\mu_S \cdot \mathbf{B}$ . Untuk  $\mathbf{B}$  searah  $z$  dan  $\mu_S = -g_e(e/2m_e)\mathbf{S}$ , diperoleh:

$$E = g_e(e/2m_e) B S_z = g_e \mu_B B m_s$$

Untuk elektron  $m_s = \pm 1/2$ , tingkat energinya:

$$E(m_s=+1/2) = +(g_e \mu_B B)/2$$

$$E(m_s=-1/2) = -(g_e \mu_B B)/2$$

$$\Delta E = g_e \mu_B B$$

(b) Frekuensi ESR memenuhi  $h\nu = \Delta E$ , sehingga:

$$\nu = g_e \mu_B B / h$$

$$\nu = 2,002319 \times (9,2740100783 \times 10^{-24} \text{ J/T}) \times 1,00 \text{ T} / (6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})$$

$$\nu = 2,8025 \times 10^{10} \text{ Hz} = 28,0 \text{ GHz}$$

## 10.19

Untuk inti  $^{35}\text{Cl}$ ,  $I = 3/2$ .

$$|\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)} \hbar = \sqrt{[(3/2)(5/2)]} \hbar = (\sqrt{15/2}) \hbar$$

$$|\mathbf{I}| = 1,9365 \hbar = 2,043 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Komponen  $z$  yang mungkin adalah  $M_I \hbar$  dengan  $M_I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ :

$$I_z = -3\hbar/2, -\hbar/2, +\hbar/2, +3\hbar/2$$

Karena semua komponen momentum sudut mempunyai spektrum yang sama, pengukuran  $I_y$  juga memberi:

$$I_y = -3\hbar/2, -\hbar/2, +\hbar/2, +3\hbar/2$$

## 10.20

(a) Untuk  $^1\text{H}$ ,  $g_N = 5,58569$ . Rasio magnetogirik adalah:

$$\gamma = g_N e / (2m_p)$$

Dengan  $e = 1,602176634 \times 10^{-19}$  C dan  $m_p = 1,67262192369 \times 10^{-27}$  kg:

$$\gamma = 5,58569 \times 1,602176634 \times 10^{-19} / [2(1,67262192369 \times 10^{-27})]$$

$$\gamma = 2,67522 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

$$\gamma / (2\pi) = 42,577 \text{ MHz/T}$$

Jika tabel menuliskan  $\gamma$  dalam satuan  $\text{rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ , nilainya setara  $267,522 \times 10^6 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ .

(b) Frekuensi absorpsi NMR proton pada  $B = 1,00$  T adalah:

$$\nu = \gamma B / (2\pi) = 42,577 \text{ MHz}$$

## 10.21

Energi tingkat spin inti adalah  $E = -\gamma\hbar B m_I$ . Untuk  $g_N > 0$ ,  $\gamma > 0$ , sehingga  $m_I$  positif mempunyai energi lebih rendah dan  $m_I$  negatif mempunyai energi lebih tinggi.

(a) Untuk  $I = 1/2$ , ada dua garis tingkat energi:

$$m_I = +1/2: E = -(\gamma\hbar B)/2, \text{ turun linear saat } B \text{ naik}$$

$$m_I = -1/2: E = +(\gamma\hbar B)/2, \text{ naik linear saat } B \text{ naik}$$

(b) Untuk  $I = 1$ , ada tiga garis tingkat energi:

$$m_I = +1: E = -\gamma\hbar B$$

$$M_I = 0: E = 0$$

$$M_I = -1: E = +\gamma\hbar B$$

Pada  $B = 0$  semua tingkat degenerat; ketika  $B$  meningkat, tingkat-tingkat terpisah secara linear.

## 10.22

Tiga proton  $\text{CH}_3$  masing-masing memiliki dua orientasi spin, sehingga ada  $2^3 = 8$  kombinasi:

↑↑↑

↑↑↓, ↑↓↑, ↓↑↑

↑↓↓, ↓↑↓, ↓↓↑

↓↓↓

Keempat kelompok medan efektif terhadap proton  $\text{CH}_2$  ditentukan oleh jumlah spin naik dikurangi turun. Jumlah keadaan untuk tiap kelompok adalah 1, 3, 3, dan 1. Karena itu transisi proton  $\text{CH}_2$  terbelah menjadi empat garis, yaitu kuartet, dengan intensitas relatif:

$$1 : 3 : 3 : 1$$

## 10.23

(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Kelompok proton:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , dan  $\text{CO}_2\text{H}$ .  $\text{CH}_3$  berdekatan dengan  $\text{CH}_2$  sehingga menjadi triplet 1:2:1.  $\text{CH}_2$  berdekatan dengan  $\text{CH}_3$  sehingga menjadi kuartet 1:3:3:1. Proton asam  $\text{CO}_2\text{H}$  biasanya singlet lebar karena pertukaran cepat. Rasio integral total 3:2:1.

(b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  (dietil eter). Dua gugus etil ekuivalen. Proton  $\text{CH}_3$  total 6H dan proton  $\text{CH}_2$  total 4H.  $\text{CH}_3$  terbelah oleh  $\text{CH}_2$  menjadi triplet 1:2:1.  $\text{CH}_2$  terbelah oleh  $\text{CH}_3$  menjadi kuartet 1:3:3:1. Rasio integral 6:4 = 3:2.

(c) Benzena. Keenam proton ekuivalen secara simetri, sehingga satu singlet dengan integral 6H.

(d) 1,4-diklorobenzena. Molekul para-disubstitusi simetris. Ada dua set proton aromatik ekuivalen, masing-masing 2H, biasanya muncul sebagai dua doublet dengan rasio integral 2:2 = 1:1.

(e) 1,3-diklorobenzena. Simetri lebih rendah. Proton aromatik tidak semuanya ekuivalen; spektrum menampilkan beberapa multiplet aromatik dengan total integral 4H. Secara sederhana: empat proton aromatik terbagi menjadi tiga atau empat lingkungan kimia, bergantung resolusi, dengan pemecahan kopling orto/meta yang lebih kompleks daripada pola para.

## 10.24

Dari operator tangga,  $S-\alpha = \hbar\beta$  dan  $S+\beta = \hbar\alpha$ , sedangkan  $S+\alpha = 0$  dan  $S-\beta = 0$ . Maka:

$$S_x = (S_+ + S_-)/2$$

$$S_x\alpha = (S_+\alpha + S_-\alpha)/2 = (0 + \hbar\beta)/2 = (\hbar/2)\beta$$

$$S_y = (S_+ - S_-)/(2i)$$

$$S_y\alpha = (S_+\alpha - S_-\alpha)/(2i) = (0 - \hbar\beta)/(2i) = (i\hbar/2)\beta$$

Jadi persamaan (10.70) dan (10.73) terverifikasi.

## 10.25

Gunakan  $S_x\alpha = (\hbar/2)\beta$  dan  $S_x\beta = (\hbar/2)\alpha$ . Terapkan  $S_x$  sekali lagi:

$$S_x^2\alpha = S_x[(\hbar/2)\beta] = (\hbar/2)(\hbar/2)\alpha = (\hbar^2/4)\alpha$$

$$S_x^2\beta = S_x[(\hbar/2)\alpha] = (\hbar/2)(\hbar/2)\beta = (\hbar^2/4)\beta$$

Jadi  $\alpha$  dan  $\beta$  adalah fungsi eigen  $S_x^2$  dengan nilai eigen  $\hbar^2/4$ . Namun  $\alpha$  bukan fungsi eigen  $S_x$  karena  $S_x\alpha$  menghasilkan  $\beta$ , bukan konstanta kali  $\alpha$ . Demikian pula  $\beta$  bukan fungsi eigen  $S_x$  karena  $S_x\beta$  menghasilkan  $\alpha$ . Secara fisik, keadaan dengan  $S_z$  tertentu tidak mempunyai  $S_x$  tertentu, tetapi pengukuran  $S_x$  selalu memberi besar kuadrat yang sama, yaitu  $(\hbar/2)^2$ .

## 10.26

(a) Untuk elektron spin 1/2, hasil pengukuran  $S_x$  adalah  $+\hbar/2$  atau  $-\hbar/2$ .

(b) Misalkan fungsi eigen  $S_x$  berbentuk  $\chi = c_1\alpha + c_2\beta$ . Karena  $S_x\alpha = (\hbar/2)\beta$  dan  $S_x\beta = (\hbar/2)\alpha$ :

$$S_x\chi = (\hbar/2)(c_2\alpha + c_1\beta)$$

Untuk nilai eigen  $+\hbar/2$ , diperlukan  $c_2 = c_1$ . Normalisasi memberi  $c_1 = c_2 = 1/\sqrt{2}$ :

$$\chi_{x+} = (\alpha + \beta)/\sqrt{2}$$

Untuk nilai eigen  $-\hbar/2$ , diperlukan  $c_2 = -c_1$ :

$$\chi_{x-} = (\alpha - \beta)/\sqrt{2}$$

(c) Jika pengukuran  $S_z$  memberi  $+\hbar/2$ , keadaan setelah pengukuran adalah  $\alpha$ . Tulis  $\alpha$  dalam basis  $S_x$ :

$$\alpha = (\chi_{x+} + \chi_{x-})/\sqrt{2}$$

Amplitudo untuk  $+\hbar/2$  adalah  $1/\sqrt{2}$  dan untuk  $-\hbar/2$  juga  $1/\sqrt{2}$ . Probabilitas masing-masing adalah  $1/2$ .

(d) Untuk  $S_y$ , gunakan  $S_y\alpha = (i\hbar/2)\beta$  dan  $S_y\beta = -(i\hbar/2)\alpha$ . Fungsi eigen ternormalisasi dapat dipilih:

$$\chi_{y+} = (\alpha + i\beta)/\sqrt{2}$$

$$\chi_{y-} = (\alpha - i\beta)/\sqrt{2}$$

Jika keadaan awal  $\alpha$ , maka probabilitas hasil  $S_y = +\hbar/2$  dan  $S_y = -\hbar/2$  masing-masing juga  $1/2$ .

## 10.27

(a) Untuk operator tangga umum,  $M^+Y_{jm} = A Y_{j,m+1}$ . Normanya dihitung dari:

$$|A|^2 = \langle Y_{jm} | M^- M^+ | Y_{jm} \rangle$$

$$M^- M^+ = M^2 - M_z^2 - \hbar M_z$$

$$|A|^2 = [j(j+1) - m(m+1)] \hbar^2$$

Dengan fase dipilih positif:

$$M^+Y_{jm} = \sqrt{[j(j+1) - m(m+1)]} \hbar Y_{j,m+1}$$

Dengan cara sama:

$$M^- Y_{jm} = \sqrt{[j(j+1) - m(m-1)]} \hbar Y_{j,m-1}$$

(b) Untuk spin elektron,  $j = 1/2$ . Jika  $m = -1/2$ , maka koefisien  $M^+$  adalah  $\sqrt{[(1/2)(3/2) - (-1/2)(1/2)]} \hbar = \hbar$ , sehingga  $S^+ \beta = \hbar \alpha$ . Jika  $m = +1/2$ , operator  $M^-$  memberi  $S^- \alpha = \hbar \beta$ . Ini konsisten dengan persamaan spin elektron.

(c) Untuk L dan harmonik bola  $l = 2$ ,  $m = -1$ , rumus memberi koefisien:

$$\sqrt{[l(l+1) - m(m+1)]} \hbar = \sqrt{[2(3) - (-1)(0)]} \hbar = \sqrt{6} \hbar$$

Jadi  $L^+ Y_{2,-1} = \sqrt{6} \hbar Y_{2,0}$ , sesuai aksi operator tangga pada harmonik bola dengan konvensi fase yang konsisten.

## 10.28

(a) Dalam basis  $\{\alpha, \beta\}$ :

$$\alpha = [1; 0], \quad \beta = [0; 1], \quad c_1 \alpha + c_2 \beta = [c_1; c_2]$$

(b) Matriks operator spin adalah:

$$S_x = (\hbar/2) \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_y = (\hbar/2) \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$S_z = (\hbar/2) \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$S^2 = (\hbar^2/4) \begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$$

(c) Hitung  $S_x S_y$  dan  $S_y S_x$ . Matriks Pauli memenuhi  $\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x = 2i \sigma_z$ . Karena  $S_x = (\hbar/2) \sigma_x$  dan  $S_y = (\hbar/2) \sigma_y$ :

$$S_x S_y - S_y S_x = (\hbar^2/4)(2i \sigma_z) = i \hbar (\hbar/2 \sigma_z) = i \hbar S_z$$

(d) Untuk  $S_x$ , nilai eigen matriks  $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$  adalah  $+1$  dan  $-1$ , sehingga nilai eigen  $S_x$  adalah  $+\hbar/2$  dan  $-\hbar/2$ . Vektor eigen ternormalisasi:

$$+\hbar/2: (1/\sqrt{2}) [1; 1] = (\alpha + \beta)/\sqrt{2}$$

$$-\hbar/2: (1/\sqrt{2}) [1; -1] = (\alpha - \beta)/\sqrt{2}$$

Hasil ini sama dengan jawaban soal 10.26.

## 10.29

Pernyataan	Benar/Salah	Penjelasan
(a) Nilai $s$ elektron adalah $-1/2$ dan $+1/2$ .	Salah	$s$ elektron tetap $1/2$ ; yang bernilai $\pm 1/2$ adalah $m_s$ .
(b) Besar $S_z$ selalu lebih kecil daripada $ S $ untuk partikel berspin tak nol.	Benar	$ S  = \sqrt{s(s+1)}\hbar$ selalu lebih besar daripada nilai maksimum $ S_z  = s\hbar$ .
(c) Untuk setiap sistem dua elektron, faktor spin harus antisimetris.	Salah	Fungsi total harus antisimetris; faktor spin bisa simetris jika faktor ruang antisimetris.
(d) Untuk sistem beberapa fermion identik, pertukaran dua fermion mengalikan fungsi gelombang dengan $-1$ .	Benar	Ini adalah syarat antisimetrisitas fermion identik.
(e) Atom $^{79}\text{Br}$ adalah boson.	Benar	Jumlah fermion total = $A + Z = 79 + 35 = 114$ genap, sehingga atom $^{79}\text{Br}$ adalah boson.
(f) Atom $^3\text{He}$ adalah fermion.	Benar	Jumlah fermion total = $A + Z = 3 + 2 = 5$ ganjil.
(g) Momen magnetik inti jauh lebih kecil daripada momen magnetik elektron.	Benar	Magneton inti memakai massa proton yang jauh lebih besar daripada massa elektron.
(h) Untuk proton dalam medan $+z$ , keadaan $M_I = -1/2$ lebih tinggi energinya daripada $M_I = +1/2$ .	Benar	Untuk proton $\gamma > 0$ , $E = -\gamma\hbar M_I$ , sehingga $M_I$ positif lebih rendah.

# BAB 11

## ATOM BANYAK ELEKTRON

### Daftar Konsistensi Istilah

Istilah sumber	Padanan Indonesia
Many-electron atoms	atom banyak elektron
Hartree-Fock self-consistent-field method	metode medan konsisten-diri Hartree-Fock
orbital	orbital
spin-orbital	spin-orbital
Slater determinant	determinan Slater
Coulomb integral	integral Coulomb
exchange integral	integral pertukaran
electron correlation	korelasi elektron
configuration interaction	interaksi konfigurasi
term	term
level	tingkat
state	keadaan
spin-orbit interaction	interaksi spin-orbit
Russell-Saunders coupling	kopling Russell-Saunders atau kopling L-S
j-j coupling	kopling j-j

### 11.1 Metode Medan Konsisten-Diri Hartree-Fock

Untuk atom hidrogen, fungsi gelombang eksak diketahui. Untuk helium dan litium, fungsi gelombang yang sangat teliti dapat dihitung dengan memasukkan jarak antarelekttron ke dalam fungsi variasi. Untuk atom dengan nomor atom lebih besar, salah satu cara memperoleh fungsi gelombang yang akurat ialah mula-mula mencari fungsi gelombang pendekatan dengan prosedur Hartree-Fock. Metode Hartree-Fock menjadi dasar pemakaian orbital atom dan orbital molekul dalam sistem banyak elektron.

Operator Hamiltonian untuk atom n-elektron, dengan inti titik bermassa tak hingga dan tanpa koreksi spin-orbit, memuat tiga bagian: jumlah operator energi kinetik semua elektron, jumlah energi tarik elektron-inti bermuatan  $Ze$ , dan jumlah energi tolak antarelekttron. Secara simbolik:  $H_n = -(\hbar^2/2m_e) \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i Ze^2/(4\pi \epsilon_0 r_i) + \sum_{i<j} e^2/(4\pi \epsilon_0 r_{ij})$ . Pembatasan  $i < j$  menghindari perhitungan ganda terhadap tolakan elektron-elektron.

Karena terdapat suku tolakan  $e^2/(4\pi \epsilon_0 r_{ij})$ , persamaan Schrodinger atom banyak elektron tidak dapat dipisahkan secara eksak menjadi persamaan satu-elektron. Jika tolakan antarelekttron diabaikan, fungsi gelombang orde nol dapat ditulis sebagai hasil kali orbital-orbital seperti hidrogen. Untuk keadaan dasar, dua elektron dengan spin berlawanan diisikan ke setiap orbital terendah sesuai prinsip eksklusi Pauli. Pendekatan ini berguna secara kualitatif, tetapi kurang akurat secara kuantitatif karena semua orbital masih merasakan muatan inti penuh  $Z$ .

Dalam prosedur Hartree, fungsi gelombang dicari sebagai hasil kali fungsi satu-elektron yang belum dibatasi harus berbentuk orbital hidrogen. Setiap elektron dipandang bergerak dalam medan rata-rata yang ditimbulkan oleh inti dan awan muatan elektron-elektron lain. Untuk elektron 1, elektron lain dianggap menyebar sebagai distribusi muatan tetap dengan rapat peluang  $|s_j|^2$ . Dari distribusi ini diperoleh energi potensial efektif  $V_1(r_1, \theta_1, \phi_1)$ , lalu dengan pendekatan medan pusat energi potensial tersebut dirata-ratakan terhadap sudut sehingga menjadi fungsi  $r$  saja.

Persamaan satu-elektron yang diselesaikan adalah  $[-\hbar^2/(2m_e) \nabla_1^2 + V_1(r_1)] t_1(1) = \epsilon_1 t_1(1)$ . Solusinya memberi orbital yang lebih baik untuk elektron pertama. Prosedur yang sama dilakukan untuk elektron kedua, ketiga, dan seterusnya; kemudian seluruh proses diulang sampai orbital-orbital tidak lagi berubah dari satu iterasi ke iterasi berikutnya. Keadaan ini disebut medan konsisten-diri atau self-consistent field (SCF).

Energi total atom dalam pendekatan Hartree tidak sama dengan jumlah energi orbital. Jika semua  $\epsilon_i$  dijumlahkan, setiap tolakan antarelekttron dihitung dua kali. Oleh karena itu, energi total harus dikoreksi dengan mengurangkan integral-integral Coulomb rata-rata:  $E = \sum_i \epsilon_i - \sum_{i<j} J_{ij}$ . Di sini  $J_{ij}$  menyatakan energi tolakan rata-rata antara elektron pada orbital  $i$  dan  $j$ .

Metode Hartree masih belum memenuhi syarat antisimetrisitas fungsi gelombang terhadap pertukaran elektron. Hartree-Fock memperbaiki hal ini dengan menggunakan spin-orbital dan determinan Slater. Determinan Slater menjamin bahwa fungsi gelombang berubah tanda bila dua elektron dipertukarkan dan lenyap bila dua elektron memiliki spin-orbital yang sama.

Persamaan Hartree-Fock dapat ditulis  $F u_i = \epsilon_i u_i$ . Operator Fock  $F$  merupakan Hamiltonian efektif satu-elektron yang mengandung kontribusi Coulomb dan pertukaran. Energi orbital  $\epsilon_i$

dalam Hartree-Fock merupakan pendekatan yang baik bagi negatif energi ionisasi dari spin-orbital tersebut untuk atom kulit tertutup, sebagaimana dinyatakan oleh teorema Koopmans.

Roothaan mengusulkan agar orbital Hartree-Fock dinyatakan sebagai kombinasi linear fungsi basis. Untuk litium, misalnya, orbital 1s dan 2s dapat ditulis sebagai kombinasi linear fungsi basis  $\chi_i$ . Prosedur ini mengubah masalah diferensial menjadi masalah aljabar matriks sehingga cocok untuk komputer. Fungsi basis yang sering digunakan untuk atom adalah orbital tipe Slater (STO), yang memiliki bentuk umum  $r^{(n-1)} \exp(-\zeta r/a_0) Y_l^m(\theta, \phi)$  dengan  $\zeta$  sebagai eksponen orbital.

Contoh perhitungan Clementi dan Roetti menunjukkan bahwa energi Hartree-Fock helium sekitar -77,9 eV, sedangkan energi nonrelativistik eksak sekitar -79,0 eV. Untuk litium, energi Hartree-Fock sekitar -202,3 eV dibandingkan energi eksak -203,5 eV. Kerapatan elektron hasil Hartree-Fock umumnya sangat baik dan mampu menggambarkan struktur kulit atom.

## 11.2 Orbital dan Tabel Periodik

Konsep orbital dan prinsip eksklusi Pauli memungkinkan penjelasan sistematis terhadap tabel periodik. Orbital adalah fungsi gelombang spasial satu-elektron. Dalam pendekatan paling kasar, tolakan antarelekttron diabaikan sehingga diperoleh orbital seperti hidrogen. Dalam pendekatan terbaik berbasis orbital tunggal, orbital diperoleh dari metode Hartree-Fock SCF.

Energi orbital berubah dengan nomor atom  $Z$ . Ketika  $Z$  bertambah, energi orbital menurun karena tarikan inti terhadap elektron semakin kuat. Penurunan ini paling cepat untuk orbital bagian dalam karena orbital tersebut kurang terlindung dari inti.

Untuk  $Z$  lebih besar dari 1, orbital dengan  $n$  sama tetapi  $l$  berbeda tidak lagi degenerat. Misalnya energi orbital 3s lebih rendah daripada 3p, dan 3p lebih rendah daripada 3d. Pemisahan ini muncul dari tolakan antarelekttron. Pada batas  $Z$  sangat besar, tolakan antarelekttron menjadi relatif kecil dibandingkan tarikan inti sehingga degenerasi orbital dengan  $n$  sama cenderung kembali.

Posisi relatif orbital tertentu berubah terhadap  $Z$ . Pada hidrogen, orbital 3d terletak di bawah 4s; tetapi untuk rentang  $Z$  tertentu, terutama sekitar unsur kalium dan kalsium, 4s berada di bawah 3d. Setelah 3d mulai terisi, energi 3d turun tajam. Hal ini menjelaskan mengapa konfigurasi keadaan dasar unsur transisi tidak selalu dapat dipahami hanya dari urutan energi orbital sederhana.

Untuk unsur transisi, orbital 4s lebih menyebar daripada 3d. Tolakan yang melibatkan elektron 4s lebih kecil daripada tolakan yang melibatkan elektron 3d. Karena itu, walaupun dalam suatu konfigurasi tertentu  $\epsilon_{3d}$  dapat lebih rendah daripada  $\epsilon_{4s}$ , pemindahan elektron 4s ke 3d dapat meningkatkan jumlah energi orbital dan tolakan antarelekttron. Untuk ion +2 logam transisi, pengurangan efek penjarangan membuat orbital 3d lebih stabil sehingga elektron 4s biasanya hilang lebih dahulu.

Pemisahan energi antara ns dan np jauh lebih kecil daripada pemisahan antara np dan nd. Hal ini berkaitan dengan kestabilan oktet  $ns^2 np^6$ . Meskipun orbital sangat berguna dalam kimia kualitatif, penggunaan orbital tetap merupakan pendekatan; fungsi gelombang eksak atom banyak elektron melampaui satu determinan Slater.

## 11.3 Korelasi Elektron

Energi yang dihitung dengan metode Hartree-Fock umumnya masih memiliki galat sekitar setengah persen untuk atom ringan. Secara absolut angka ini tampak kecil, tetapi dalam kimia sangat besar karena energi ikatan kimia tunggal umumnya hanya beberapa elektronvolt.

Fungsi gelombang Hartree-Fock memperhitungkan interaksi elektron secara rata-rata. Dalam kenyataan, interaksi elektron bersifat sesaat. Karena saling tolak, elektron cenderung menghindari satu sama lain. Daerah di sekitar elektron tempat peluang menemukan elektron lain menjadi kecil disebut lubang Coulomb. Keterkaitan gerak elektron ini disebut korelasi elektron.

Hartree-Fock sudah memuat sebagian korelasi untuk elektron spin sama karena fungsi gelombang antisimetris lenyap bila dua elektron spin sama berada pada koordinat spasial yang sama. Daerah peluang kecil untuk elektron spin sama disebut lubang Fermi. Namun korelasi penuh, terutama antara elektron spin berlawanan, belum tercakup secara memadai.

Energi korelasi didefinisikan sebagai  $E_{\text{corr}} = E_{\text{nonrel}} - E_{\text{HF}}$ . Untuk helium, energi korelasi sekitar -1,14 eV. Untuk atom netral keadaan dasar, besar energi korelasi meningkat kira-kira linear terhadap jumlah elektron, tetapi persentasenya terhadap energi total menurun ketika nomor atom meningkat.

Dua strategi penting untuk memasukkan korelasi elektron adalah memasukkan jarak antarelekttron  $r_{ij}$  langsung ke fungsi gelombang dan menggunakan interaksi konfigurasi (configuration interaction, CI). Dalam CI, fungsi gelombang ditulis sebagai kombinasi linear fungsi-fungsi konfigurasi:  $\psi = \sum_i c_i \Phi_i$ . Koefisien  $c_i$  ditentukan dengan metode variasi.

Dengan basis satu-elektron lengkap dan semua konfigurasi yang mungkin, CI dapat memberikan fungsi gelombang eksak nonrelativistik untuk keadaan yang dipertimbangkan. Dalam praktik, basis selalu terbatas dan konfigurasi yang dipakai harus dipilih dengan cermat. Karena jumlah konfigurasi sangat besar, CI untuk sistem banyak elektron memerlukan komputasi berat.

## 11.4 Penjumlahan Momentum Sudut

Pada atom banyak elektron, operator momentum sudut individual elektron tidak selalu komutatif dengan Hamiltonian, tetapi jumlahnya dapat komutatif. Karena itu diperlukan aturan penjumlahan momentum sudut.

Jika sistem mempunyai dua vektor momentum sudut  $M_1$  dan  $M_2$ , momentum sudut total didefinisikan sebagai  $M = M_1 + M_2$ . Komponen-komponennya adalah  $M_x = M_{1x} + M_{2x}$ ,  $M_y = M_{1y} + M_{2y}$ , dan  $M_z = M_{1z} + M_{2z}$ . Besaran kuadratnya memenuhi  $M^2 = M_1^2 + M_2^2 + 2 M_1 \cdot M_2$ .

Bilangan kuantum momentum sudut total  $J$  yang dihasilkan dari  $j_1$  dan  $j_2$  mengambil nilai  $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ . Untuk tiga momentum sudut, penjumlahan dilakukan bertahap: dua momentum sudut dijumlahkan dahulu, lalu hasilnya dijumlahkan dengan momentum sudut ketiga.

Fungsi eigen momentum sudut gabungan dapat dinyatakan sebagai kombinasi linear fungsi eigen tidak terganggu. Koefisien dalam kombinasi ini dikenal sebagai koefisien Clebsch-Gordan. Syarat pentingnya adalah  $M_J = m_1 + m_2$ .

## 11.5 Momentum Sudut dalam Atom Banyak Elektron

Untuk atom banyak elektron, momentum sudut orbital total  $L$  diperoleh dari penjumlahan momentum sudut orbital elektron-elektron, sedangkan momentum sudut spin total  $S$  diperoleh dari penjumlahan spin elektron-elektron. Kulit tertutup tidak menyumbang  $L$  maupun  $S$  total karena semua  $m_l$  dan  $m_s$  saling berpasangan.

Untuk elektron nonekuivalen, nilai  $L$  yang mungkin diperoleh dengan aturan penjumlahan momentum sudut. Untuk elektron ekuivalen, prinsip Pauli membatasi kombinasi yang diperbolehkan sehingga tabel term ekuivalen seperti  $p^2, p^3, d^2, d^3$ , dan seterusnya diperlukan.

Term atom dilambangkan  $^{2S+1}L$ , dengan  $2S + 1$  sebagai multiplisitas spin dan  $L$  dinyatakan dengan huruf S, P, D, F, G, dan seterusnya untuk  $L = 0, 1, 2, 3, 4$ , dan seterusnya. Degenerasi term tanpa spin-orbit adalah  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

Aturan Hund menyatakan bahwa untuk konfigurasi tertentu, term dengan multiplisitas spin terbesar biasanya paling rendah energinya. Jika multiplisitas sama, term dengan  $L$  terbesar biasanya lebih rendah. Untuk kulit kurang dari setengah terisi, tingkat dengan  $J$  terkecil biasanya paling rendah; untuk kulit lebih dari setengah terisi, tingkat dengan  $J$  terbesar biasanya paling rendah.

Paritas konfigurasi ditentukan oleh  $(-1)^{(\sum l_i)}$ . Jika jumlah  $l_i$  genap, paritasnya genap; jika ganjil, paritasnya ganjil. Paritas penting dalam aturan seleksi transisi spektral.

## 11.6 Interaksi Spin-Orbit

Interaksi spin-orbit muncul karena gerak elektron dalam medan listrik inti setara dengan elektron mengalami medan magnet dalam kerangka geraknya. Medan ini berinteraksi dengan momen magnetik spin elektron. Efeknya memecah satu term menjadi beberapa tingkat dengan nilai  $J$  berbeda.

Untuk term dengan  $L$  dan  $S$  tertentu, nilai  $J$  yang mungkin adalah  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$ . Simbol tingkat ditulis  $^{2S+1}L_J$ . Setiap tingkat memiliki degenerasi  $2J + 1$  yang berkaitan dengan nilai  $M_J$ .

Pola tingkat dapat disebut regular atau inverted bergantung pada urutan energi terhadap  $J$ . Aturan umum untuk kulit kurang dari setengah terisi berbeda dari kulit lebih dari setengah terisi, sebagaimana dipahami melalui perubahan tanda konstanta spin-orbit efektif.

## 11.7 Hamiltonian Atom

Hamiltonian atom yang lebih lengkap terdiri atas Hamiltonian nonrelativistik utama  $H_0$ , tolakan antarelektroon  $H_{rep}$ , interaksi spin-orbit  $H_{S.O.}$ , serta koreksi kecil lain seperti efek ukuran inti, gerak inti, interaksi spin-spin, dan efek relativistik tambahan. Urutan penambahan suku-suku ini menghasilkan urutan: konfigurasi, term, tingkat, dan keadaan.

Dalam medan magnet luar  $B$ , muncul efek Zeeman. Energi interaksi medan lemah adalah  $E_B = \mu_B g B M_J$ , dengan  $g$  sebagai faktor Lande. Faktor Lande diberikan oleh  $g = 1 + [J(J + 1)]$

$-L(L+1) + S(S+1)/[2J(J+1)]$ . Medan magnet memecah tiap tingkat  $J$  menjadi  $2J + 1$  keadaan berbeda.

Skema kopling Russell-Saunders atau L-S cocok ketika interaksi spin-orbit kecil dibandingkan tolakan antarelektron. Untuk atom sangat berat, interaksi spin-orbit dapat lebih besar sehingga lebih tepat memakai kopling j-j: setiap elektron membentuk  $j_i = l_i + s_i$ , lalu semua  $j_i$  dijumlahkan menjadi  $J$ .

## 11.8 Aturan Condon-Slater

Aturan Condon-Slater menyederhanakan perhitungan integral  $n$ -elektron yang melibatkan determinan Slater. Operator yang sering ditemui berbentuk  $B = \sum_i f_i + \sum_{i<j} g_{ij}$ , yaitu jumlah operator satu-elektron dan dua-elektron.

Jika dua determinan Slater dibangun dari spin-orbital ortonormal, elemen matriks  $\langle D'|B|D\rangle$  dapat direduksi menjadi jumlah integral satu-elektron dan dua-elektron. Bila operator tidak bergantung pada spin, hasilnya mengandung integral Coulomb  $J_{ij}$  dan integral pertukaran  $K_{ij}$ .

Untuk satu determinan  $D$ , energi SCF dapat ditulis sebagai  $\langle D|H|D\rangle = \sum_i \langle u_i|f|u_i\rangle + \sum_{i<j} (J_{ij} - \delta_{ms_i,ms_j} K_{ij})$ . Integral pertukaran hanya muncul untuk spin-orbital dengan spin sama. Untuk konfigurasi kulit tertutup, rumus energi dapat ditulis dalam orbital spasial dengan faktor okupansi dua elektron per orbital.

### Ringkasan

Metode Hartree mendekati fungsi gelombang atom sebagai hasil kali orbital spasial satu-elektron, sedangkan Hartree-Fock menggantikannya dengan determinan Slater spin-orbital sehingga memenuhi antisimetrisitas. Metode SCF mencari orbital terbaik melalui iterasi medan rata-rata.

Konsep orbital menjelaskan tabel periodik, tetapi urutan orbital bergantung pada  $Z$  dan pada konfigurasi yang ditempati. Korelasi elektron menjelaskan perbedaan antara energi Hartree-Fock dan energi nonrelativistik eksak. Interaksi konfigurasi adalah salah satu cara sistematis memperbaiki fungsi gelombang.

Penjumlahan momentum sudut menghasilkan term dan tingkat atom. Tanpa spin-orbit, keadaan dengan  $L$  dan  $S$  sama membentuk term. Dengan spin-orbit, term terpecah menjadi tingkat  $J$ .

Medan magnet luar selanjutnya memecah tingkat menjadi keadaan  $M_J$ . Aturan Condon-Slater menyediakan alat untuk menghitung elemen matriks berbasis determinan Slater.

## Terjemahan Soal dan Jawaban Lengkap

Catatan: simbol  $\hbar$  digunakan untuk  $hbar$ , dan satuan energi mengikuti konteks soal. Untuk soal yang mensyaratkan data eksternal, data yang dipakai dituliskan eksplisit dan diberi catatan sumber/ketelitian.

### 11.1

Berapa banyak elektron yang dapat ditempatkan dalam: (a) kulit dengan bilangan kuantum utama  $n$ ; (b) subkulit dengan bilangan kuantum  $n$  dan  $l$ ; (c) orbital; (d) spin-orbital?

Jawaban:

(a) Untuk kulit dengan bilangan kuantum utama  $n$ , jumlah orbital adalah  $n^2$ . Setiap orbital dapat menampung 2 elektron dengan spin berlawanan. Jadi kapasitas kulit =  $2n^2$  elektron.

(b) Untuk subkulit dengan bilangan kuantum  $l$ , nilai  $m_l$  ada sebanyak  $2l + 1$ . Setiap orbital  $m_l$  menampung 2 elektron. Jadi kapasitas subkulit =  $2(2l + 1)$  elektron.

(c) Satu orbital spasial menampung maksimum 2 elektron, yaitu satu spin alfa dan satu spin beta.

(d) Satu spin-orbital sudah memuat orbital spasial dan fungsi spin tertentu, sehingga hanya dapat ditempati 1 elektron.

### 11.2

Tanpa melihat teks, tuliskan operator Hamiltonian atom litium tanpa simbol penjumlahan. Anggap inti bermassa tak hingga dan abaikan interaksi spin-orbit.

Jawaban:

Litium mempunyai  $Z = 3$  dan tiga elektron. Hamiltonian nonrelativistiknya adalah:

$$H = -\hbar^2/(2m_e)(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2) - 3e^2/(4\pi \epsilon_0 r_1) - 3e^2/(4\pi \epsilon_0 r_2) - 3e^2/(4\pi \epsilon_0 r_3) + e^2/(4\pi \epsilon_0 r_{12}) + e^2/(4\pi \epsilon_0 r_{13}) + e^2/(4\pi \epsilon_0 r_{23}).$$

Tiga suku pertama adalah energi kinetik elektron. Tiga suku berikutnya adalah tarikan elektron-inti. Tiga suku terakhir adalah tolakan antarelekttron.

## 11.3

Jika  $R(r_1)$  adalah faktor radial dalam fungsi  $\psi_1$  pada persamaan diferensial Hartree (11.9), tuliskan persamaan diferensial yang dipenuhi  $R$ .

Jawaban:

Karena potensial efektif Hartree  $V_1(r)$  bersimetri bola,  $\psi_1$  dapat ditulis sebagai  $R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$ . Substitusi ke persamaan satu-elektron memberi persamaan radial:

$$[-\hbar^2/(2m_e) \{1/r^2 d/dr(r^2 dR/dr) - l(l+1)R/r^2\} + V_1(r)R] = \epsilon R.$$

Bentuk ekuivalen untuk  $u(r) = rR(r)$  adalah:

$$[-\hbar^2/(2m_e) d^2u/dr^2 + \{V_1(r) + \hbar^2 l(l+1)/(2m_e r^2)\}u] = \epsilon u.$$

Bentuk kedua sering lebih nyaman karena menyerupai persamaan Schrodinger satu dimensi.

## 11.4

STO mana yang mempunyai bentuk sama dengan orbital atom seperti hidrogen?

Jawaban:

Orbital tipe Slater (STO) berbentuk  $r^{n-1} \exp(-\zeta r/a_0) Y_{l,m}$ . Orbital hidrogenik memiliki faktor eksponensial, harmonik bola, dan polinomial Laguerre. Bentuknya sama persis dengan STO tunggal hanya bila polinomial radial hidrogenik tidak memiliki jumlah suku lebih dari satu, yaitu untuk orbital tanpa simpul radial dengan  $n = l + 1$ . Contohnya 1s, 2p, 3d, 4f, dan seterusnya. Untuk 2s, 3s, 3p, dan orbital lain yang mempunyai simpul radial, satu STO tidak sama bentuknya karena STO tunggal tidak memuat polinomial bersimpul radial.

## 11.5

Perkirakan energi orbital 1s nonrelativistik dalam Ar. Periksa dengan Gambar 11.2.

Jawaban:

Pendekatan kasar untuk orbital dalam adalah seperti hidrogen dengan muatan efektif mendekati  $Z$  karena penyarungan terhadap elektron 1s kecil. Untuk Ar,  $Z = 18$ . Energi hidrogenik 1s

adalah  $E = -Z_{\text{eff}}^2 \times 13,6 \text{ eV}$ . Jika  $Z_{\text{eff}} \approx 18$ ,  $E \approx -18^2 \times 13,6 \text{ eV} = -4406 \text{ eV}$ . Jika penyarungan kecil oleh elektron 1s lain diperhitungkan,  $Z_{\text{eff}}$  sedikit lebih kecil, misalnya sekitar 17 sampai 17,7, sehingga  $E$  kira-kira -3900 sampai -4260 eV. Gambar 11.2 pada skala  $E/E_H$  menempatkan 1s Ar pada orde ratusan kali energi hidrogen, sehingga kisaran beberapa keV ini konsisten secara orde besar.

## 11.6

Pada nomor atom berapa terjadi perpotongan kedua energi orbital 3d dan 4s pada Gambar 11.2?

Jawaban:

Dari Gambar 11.2, perpotongan pertama terjadi pada  $Z$  kecil ketika 4s turun di bawah 3d. Perpotongan kedua terjadi ketika 3d kembali turun di bawah 4s. Dengan memperhatikan skala logaritmik, titik tersebut berada sekitar  $Z = 20$ -21. Data spektral atom menunjukkan bahwa perpotongan nyata terjadi antara  $Z = 20$  dan  $Z = 21$ . Jadi jawabannya: sekitar  $Z \approx 20,5$ , atau antara Ca (20) dan Sc (21).

## 11.7

(a) Gunakan rumus Clementi-Corongiu untuk memperkirakan energi korelasi helium dan bandingkan dengan nilai sejati. (b) Gunakan rumus yang sama untuk nitrogen dan hitung persentasenya terhadap energi total.

Jawaban:

Rumusnya:  $E_{\text{corr}} \approx -0,0170 n^{1,31} \times 27,2 \text{ eV}$ .

(a) Untuk He,  $n = 2$ . Maka  $E_{\text{corr}} \approx -0,0170 \times 2^{1,31} \times 27,2 \text{ eV} = -1,15 \text{ eV}$ . Nilai sejati yang diberikan dalam bab adalah sekitar -1,14 eV. Jadi rumus empiris sangat baik untuk helium.

(b) Untuk N,  $n = 7$ .  $E_{\text{corr}} \approx -0,0170 \times 7^{1,31} \times 27,2 \text{ eV} = -5,92 \text{ eV}$ . Energi keadaan dasar eksperimental N dapat diperkirakan dari negatif jumlah semua energi ionisasi. Dengan data ionisasi berturut-turut sekitar 14,534; 29,601; 47,448; 77,474; 97,890; 552,067; 667,046 eV, jumlahnya 1486,06 eV, sehingga  $E \approx -1486,06 \text{ eV}$ . Persentase korelasi =  $5,92/1486,06 \times 100\% = 0,40\%$ .

## 11.8

Berikan nilai  $J$  yang mungkin dari penjumlahan momentum sudut: (a)  $3/2$  dan  $4$ ; (b)  $2$ ,  $3$ , dan  $1/2$ .

Jawaban:

(a) Nilai  $J$  berjalan dari  $j_1 + j_2$  sampai  $|j_1 - j_2|$  dalam langkah  $1$ . Jadi  $J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2$ .

(b) Jumlahkan  $2$  dan  $3$  dahulu:  $j_{12} = 5, 4, 3, 2, 1$ . Kemudian tambahkan  $1/2$ . Dari  $j_{12} = 5$  diperoleh  $11/2$  dan  $9/2$ ; dari  $4$  diperoleh  $9/2$  dan  $7/2$ ; dari  $3$  diperoleh  $7/2$  dan  $5/2$ ; dari  $2$  diperoleh  $5/2$  dan  $3/2$ ; dari  $1$  diperoleh  $3/2$  dan  $1/2$ . Gabungan nilai uniknyanya adalah  $J = 11/2, 9/2, 7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ .

## 11.9

Benar atau salah? Aturan penjumlahan momentum sudut menunjukkan bahwa jumlah nilai  $J$  dari penjumlahan  $j_1$  dan  $j_2$  selalu  $2j_{<} + 1$ , dengan  $j_{<}$  yang lebih kecil.

Jawaban:

Benar. Jika  $j_2 \geq j_1$ , nilai  $J$  adalah  $j_2 + j_1, j_2 + j_1 - 1, \dots, j_2 - j_1$ . Jumlah nilai dalam deret ini adalah  $(j_2 + j_1 - (j_2 - j_1)) + 1 = 2j_1 + 1$ . Karena  $j_1$  adalah yang lebih kecil, jumlahnya  $2j_{<} + 1$ . Jika  $j_1 = j_2$ , jumlahnya  $2j_1 + 1$ .

## 11.10

Verifikasikan relasi komutasi momentum sudut total (11.32).

Jawaban:

Misalkan  $M = M_1 + M_2$ . Komponen-komponennya  $M_x = M_{1x} + M_{2x}$  dan  $M_y = M_{1y} + M_{2y}$ . Maka  $[M_x, M_y] = [M_{1x} + M_{2x}, M_{1y} + M_{2y}] = [M_{1x}, M_{1y}] + [M_{1x}, M_{2y}] + [M_{2x}, M_{1y}] + [M_{2x}, M_{2y}]$ . Operator yang bekerja pada bagian berbeda saling komutatif, sehingga dua suku silang nol. Tersisa  $i\hbar M_{1z} + i\hbar M_{2z} = i\hbar(M_{1z} + M_{2z}) = i\hbar M_z$ . Dengan cara sama diperoleh  $[M_y, M_z] = i\hbar M_x$  dan  $[M_z, M_x] = i\hbar M_y$ .

## 11.11

Buktikan  $m_1 + m_2 = M_J$ .

Jawaban:

Fungsi gabungan dapat ditulis sebagai kombinasi linear fungsi tidak terganggu:  $|j_1 j_2 M_J\rangle = \sum c_{\{m_1 m_2\}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ . Operator  $M_z = M_{1z} + M_{2z}$ . Jika diterapkan pada ruas kanan, setiap suku memberi  $(m_1 \hbar + m_2 \hbar) c_{\{m_1 m_2\}} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ . Karena ruas kiri adalah eigenfungsi  $M_z$  dengan eigenvalue  $M_J \hbar$ , diperoleh  $M_J \hbar c_{\{m_1 m_2\}} = (m_1 + m_2) \hbar c_{\{m_1 m_2\}}$  untuk setiap koefisien tak nol. Jadi  $m_1 + m_2 = M_J$ .

## 11.12

Tunjukkan bahwa  $[M^2, M_{1z}] = 2i\hbar(M_{1x}M_{2y} - M_{1y}M_{2x})$ , dengan  $M = M_1 + M_2$ .

Jawaban:

Gunakan  $M^2 = M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 \cdot M_2$ . Karena  $M_1^2$  komutatif dengan  $M_{1z}$  dan semua komponen  $M_2$  komutatif dengan  $M_{1z}$ , maka hanya suku  $2M_1 \cdot M_2$  yang berkontribusi.  $[M_1 \cdot M_2, M_{1z}] = [M_{1x}M_{2x} + M_{1y}M_{2y} + M_{1z}M_{2z}, M_{1z}]$ . Suku  $z$  nol. Untuk suku  $x$ :  $[M_{1x}, M_{1z}]M_{2x} = -i\hbar M_{1y}M_{2x}$ . Untuk suku  $y$ :  $[M_{1y}, M_{1z}]M_{2y} = i\hbar M_{1x}M_{2y}$ . Dikalikan 2 diperoleh  $2i\hbar(M_{1x}M_{2y} - M_{1y}M_{2x})$ .

## 11.13

Benar atau salah? (a) Term dari  $1s^2 2s^2 2p^3 p$  sama dengan term dari  $1s^2 2s^2 2p^2$ . (b) Term dari  $3d^3$  sama dengan term dari  $3d^7$ .

Jawaban:

(a) Salah. Konfigurasi  $2p^3 p$  mempunyai dua elektron  $p$  nonekuivalen, sedangkan  $2p^2$  mempunyai dua elektron  $p$  ekuivalen. Elektron ekuivalen dibatasi lebih kuat oleh prinsip Pauli, sehingga himpunan termnya tidak sama.

(b) Benar. Konfigurasi  $d^3$  dan  $d^7$  berhubungan sebagai partikel-lubang pada subkulit  $d$  yang berkapasitas 10. Term untuk  $d^n$  sama dengan term untuk  $d^{(10-n)}$ . Jadi  $d^3$  dan  $d^7$  mempunyai himpunan term yang sama, meskipun urutan tingkat energinya dapat berbeda.

## 11.14

Verifikasikan term dalam Tabel 11.2b.

Jawaban:

Verifikasi dilakukan dengan aturan lubang partikel. Subkulit penuh mempunyai jumlah keadaan  $2(2l + 1)$ . Untuk p, kapasitasnya 6; untuk d, kapasitasnya 10; untuk f, kapasitasnya 14. Term konfigurasi  $l^n$  sama dengan term konfigurasi  $l^{(kapasitas-n)}$ . Karena itu  $p^4$  sama dengan  $p^2$ ,  $p^5$  sama dengan  $p^1$ ,  $d^8$  sama dengan  $d^2$ ,  $d^7$  sama dengan  $d^3$ , dan seterusnya. Dengan menyusun semua pasangan  $M_L$  dan  $M_S$  yang diizinkan oleh Pauli, lalu mengelompokkan multiplet dari nilai  $M_L$  dan  $M_S$  terbesar ke bawah, diperoleh daftar term Tabel 11.2b. Inti verifikasinya ialah jumlah degenerasi semua term harus sama dengan jumlah mikro-keadaan  $C[2(2l+1), n]$ .

## 11.15

Tentukan term yang muncul dari konfigurasi: (a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 g$ ; (b)  $1s^2 2s^2 2p^3 3p^3 d$ ; (c)  $1s^2 2s^2 2p^4 d$ .

Jawaban:

Kulit tertutup diabaikan.

(a) Tersisa  $3p^1$  dan  $5g^1$ . Untuk p,  $l = 1$ ; untuk g,  $l = 4$ . Maka  $L = 5, 4, 3$ , yaitu H, G, F. Dua elektron spin  $1/2$  memberi  $S = 1$  atau 0. Jadi term:  $^1H, ^3H, ^1G, ^3G, ^1F, ^3F$ .

(b) Elektron 2p dan 3p nonekuivalen:  $p+p$  memberi  $L = 2, 1, 0$  (D, P, S) dan  $S = 1$  atau 0. Kemudian gabungkan dengan d ( $l=2, s=1/2$ ). Cara lengkap menghasilkan banyak term. Secara sistematis, dari setiap  $L_{12}$  dan  $S_{12}$ , tambahkan  $l=2$  dan  $s=1/2$ . Untuk  $S_{12}=0$  diperoleh  $S=1/2$ ; untuk  $S_{12}=1$  diperoleh  $S=3/2$  dan  $1/2$ . Nilai L akhir dari  $L_{12}$  dengan 2 adalah:  $D(2)+d(2) \rightarrow G, F, D, P, S$ ;  $P(1)+d(2) \rightarrow F, D, P$ ;  $S(0)+d(2) \rightarrow D$ . Jadi term mencakup  $^2S, ^2P, ^2D, ^2F, ^2G$  dan  $^4S, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G$ , dengan beberapa kemunculan berulang yang dalam tabel term dibedakan sebagai term berbeda dengan simbol sama.

(c)  $2p^4$  ekuivalen setara dengan  $p^2$ , sehingga term  $p^4$  adalah  $^3P, ^1D, ^1S$ . Tambahkan elektron 4d ( $l=2, s=1/2$ ). Dari  $^3P$  ( $L=1, S=1$ ) dengan d diperoleh  $L=3, 2, 1$  dan  $S=3/2$  atau  $1/2$ :  $^4F, ^4D, ^4P, ^2F, ^2D, ^2P$ . Dari  $^1D$  diperoleh  $L=4, 3, 2, 1, 0$  dan  $S=1/2$ :  $^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$ . Dari  $^1S$  diperoleh  $L=2$  dan  $S=1/2$ :  $^2D$ . Gabungan termnya adalah  $^4F, ^4D, ^4P, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P, ^2S$  dengan beberapa  $^2D, ^2F$ , dan  $^2P$  dapat muncul lebih dari sekali.

## 11.16

Konfigurasi mana yang menyumbang fungsi konfigurasi pada CI keadaan dasar He:  $1s2s$ ,  $1s2p$ ,  $2s^2$ ,  $2s2p$ ,  $2p^2$ ,  $3d^2$ ?

Jawaban:

Keadaan dasar He adalah  $^1S$  dengan paritas genap. Hanya fungsi konfigurasi dengan  $L = 0$ ,  $S = 0$ , dan paritas genap yang dapat bercampur.

- (a)  $1s2s$  dapat menghasilkan  $^1S$  genap, jadi dapat menyumbang.
- (b)  $1s2p$  menghasilkan P ganjil, tidak menyumbang untuk  $^1S$  genap.
- (c)  $2s^2$  menghasilkan  $^1S$  genap, menyumbang.
- (d)  $2s2p$  menghasilkan P ganjil, tidak menyumbang.
- (e)  $2p^2$  dapat menghasilkan  $^1S$  genap, menyumbang.
- (f)  $3d^2$  dapat menghasilkan  $^1S$  genap, menyumbang.

## 11.17

Verifikasikan persamaan eigenfungsi spin (11.52)-(11.54), (11.56), dan tiga persamaan setelah (11.56).

Jawaban:

Untuk dua elektron spin  $1/2$ , basisnya adalah  $\alpha(1)\alpha(2)$ ,  $\alpha(1)\beta(2)$ ,  $\beta(1)\alpha(2)$ ,  $\beta(1)\beta(2)$ . Operator  $S_z = S_{1z} + S_{2z}$  memberi nilai  $M_S$ . Maka  $\alpha\alpha$  mempunyai  $M_S = 1$ ,  $\beta\beta$  mempunyai  $M_S = -1$ , dan kombinasi  $\alpha\beta$  serta  $\beta\alpha$  mempunyai  $M_S = 0$ . Operator  $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_{1z} \cdot S_{2z}$ . Kombinasi simetris  $[\alpha\beta + \beta\alpha]/\sqrt{2}$  adalah triplet dengan  $S = 1$ ,  $M_S = 0$ , sedangkan kombinasi antisimetris  $[\alpha\beta - \beta\alpha]/\sqrt{2}$  adalah singlet dengan  $S = 0$ ,  $M_S = 0$ . Dengan operator tangga  $S_{\pm}$ ,  $\alpha\alpha$  diturunkan menjadi kombinasi simetris, lalu menjadi  $\beta\beta$ ; ini memverifikasi tiga komponen triplet. Kombinasi antisimetris hilang oleh  $S_{\pm}$  dan mempunyai eigenvalue  $S^2 = 0$ .

## 11.18

(a) Hitung sudut antara sumbu z dan S untuk  $\alpha(1)\alpha(2)$ . (b) Hitung sudut antara  $S_1$  dan  $S_2$  untuk fungsi (11.57)-(11.60). (c) Tentukan sudut proyeksi  $S_1$  dan  $S_2$  pada bidang xy untuk  $\alpha\alpha$ .

Jawaban:

(a) Untuk  $\alpha\alpha$ ,  $S = 1$  dan  $M_S = 1$ . Besar S adalah  $\sqrt{[S(S+1)]}\hbar = \sqrt{2}\hbar$ , sedangkan komponen z adalah  $\hbar$ . Jadi  $\cos \theta = S_z/|S| = 1/\sqrt{2}$ , sehingga  $\theta = 45^\circ$ .

(b) Gunakan  $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1 \cdot S_2$ . Karena  $S_1^2 = S_2^2 = s(s+1)\hbar^2 = 3\hbar^2/4$ . Untuk triplet  $S=1$ ,  $S^2=2\hbar^2$ , sehingga  $S_1 \cdot S_2 = [2 - 3/4 - 3/4]\hbar^2/2 = \hbar^2/4$ . Besar  $S_1$  dan  $S_2$  masing-masing  $\sqrt{3}\hbar/2$ , sehingga  $\cos \gamma = (\hbar^2/4)/(3\hbar^2/4) = 1/3$ ;  $\gamma = 70,5^\circ$ . Untuk singlet  $S=0$ ,  $S_1 \cdot S_2 = [0 - 3/4 - 3/4]\hbar^2/2 = -3\hbar^2/4$ , sehingga  $\cos \gamma = -1$ ;  $\gamma = 180^\circ$ . Jadi tiga fungsi triplet memiliki sudut  $70,5^\circ$ , sedangkan fungsi singlet memiliki sudut  $180^\circ$ .

(c) Komponen proyeksi vektor A pada bidang xy adalah  $(A_x, A_y, 0)$ . Untuk  $\alpha\alpha$ , proyeksi S total pada xy harus saling menjumlah sehingga memberi proyeksi total yang konsisten dengan geometri. Karena komponen z tiap spin adalah  $\hbar/2$  dan besar tiap spin  $\sqrt{3}\hbar/2$ , besar proyeksi tiap spin adalah  $\sqrt{[(3/4 - 1/4)\hbar^2]} = \hbar/\sqrt{2}$ . Dari hasil triplet  $\gamma$  dengan  $\cos \gamma = 1/3$ , diperoleh sudut antara proyeksi xy adalah  $120^\circ$ .

## 11.19

(a) Jika  $S^2 = (S_1 + S_2 + \dots) \cdot (S_1 + S_2 + \dots)$ , tunjukkan  $[S^2, P_{ik}] = 0$ . (b) Tunjukkan  $[L^2, P_{ik}] = 0$ .

Jawaban:

Operator pertukaran  $P_{ik}$  hanya menukar label elektron i dan k. Operator  $S^2$  adalah jumlah simetris semua operator spin satu-elektron dan pasangan dot product spin. Karena setiap suku dalam  $S^2$  tetap ada setelah label i dan k ditukar,  $P_{ik} S^2 P_{ik}^{-1} = S^2$ . Maka  $S^2 P_{ik} = P_{ik} S^2$  dan  $[S^2, P_{ik}] = 0$ . Argumen yang sama berlaku untuk  $L^2$  karena  $L^2$  juga dibangun dari jumlah simetris operator orbital semua elektron. Jadi  $[L^2, P_{ik}] = 0$ .

## 11.20

Dari atom dengan  $Z \leq 10$ , atom mana yang mempunyai keadaan dasar berparitas ganjil?

Jawaban:

Paritas konfigurasi adalah  $(-1)^{(\sum l_i)}$ . Konfigurasi dasar: H  $1s^1$  genap, He  $1s^2$  genap, Li  $1s^2 2s^1$  genap, Be genap, B  $2p^1$  ganjil, C  $2p^2$  genap, N  $2p^3$  ganjil, O  $2p^4$  genap, F  $2p^5$  ganjil, Ne  $2p^6$  genap. Jadi yang berparitas ganjil adalah B, N, dan F.

## 11.21

Berikan jumlah keadaan yang termasuk dalam term: (a)  $^4F$ ; (b)  $^1S$ ; (c)  $^3P$ ; (d)  $^2D$ .

Jawaban:

Jumlah keadaan term adalah  $(2L + 1)(2S + 1)$ .

(a)  $^4F$ :  $S = 3/2$ ,  $L = 3$ , sehingga jumlah =  $4 \times 7 = 28$ .

(b)  $^1S$ :  $S = 0$ ,  $L = 0$ , jumlah =  $1 \times 1 = 1$ .

(c)  $^3P$ :  $S = 1$ ,  $L = 1$ , jumlah =  $3 \times 3 = 9$ .

(d)  $^2D$ :  $S = 1/2$ ,  $L = 2$ , jumlah =  $2 \times 5 = 10$ .

## 11.22

Berapa banyak keadaan dalam konfigurasi karbon: (a)  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; (b)  $1s^2 2s^2 2p 3p$ ?

Jawaban:

Kulit tertutup  $1s^2 2s^2$  tidak dihitung.

(a) Subkulit  $2p$  memiliki 6 spin-orbital. Menempatkan 2 elektron memberi  $C(6,2)=15$  keadaan mikro.

(b) Elektron  $2p$  dan  $3p$  nonekuivalen. Masing-masing mempunyai 6 spin-orbital. Satu elektron di  $2p$  dan satu di  $3p$  memberi  $6 \times 6 = 36$  keadaan mikro.

## 11.23

Berikan kemungkinan multiplisitas spin dari term yang muncul pada:  $f$ ,  $f^2$ ,  $f^3$ ,  $f^7$ ,  $f^{12}$ ,  $f^{13}$ .

Jawaban:

Subkulit f mempunyai 7 orbital spasial dan kapasitas 14 elektron.

- (a)  $f^1$ :  $S = 1/2 \rightarrow$  multiplisitas 2.
- (b)  $f^2$ :  $S = 1$  atau  $0 \rightarrow$  multiplisitas 3 dan 1.
- (c)  $f^3$ :  $S = 3/2$  atau  $1/2 \rightarrow$  multiplisitas 4 dan 2.
- (d)  $f^7$  setengah penuh:  $S$  dapat  $7/2, 5/2, 3/2, 1/2 \rightarrow$  multiplisitas 8, 6, 4, 2.
- (e)  $f^2$  setara lubang  $f^2$ , sehingga multiplisitas 3 dan 1.
- (f)  $f^3$  setara lubang  $f^1$ , sehingga multiplisitas 2.

## 11.24

Berikan tingkat yang muncul dari term berikut dan degenerasi tiap tingkat:  $^1S, ^2S, ^3F, ^4D$ .

Jawaban:

Aturan:  $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$  dan degenerasi tingkat  $= 2J + 1$ .

- (a)  $^1S$ :  $L=0, S=0 \rightarrow J=0$ , degenerasi 1.
- (b)  $^2S$ :  $L=0, S=1/2 \rightarrow J=1/2$ , degenerasi 2.
- (c)  $^3F$ :  $L=3, S=1 \rightarrow J=4, 3, 2$ ; degenerasi berturut-turut 9, 7, 5.
- (d)  $^4D$ :  $L=2, S=3/2 \rightarrow J=7/2, 5/2, 3/2, 1/2$ ; degenerasi 8, 6, 4, 2.

## 11.25

Untuk keadaan  $^3D_3$ , berikan besar (a) momentum sudut orbital total; (b) spin total; (c) momentum sudut elektronik total.

Jawaban:

Untuk  $^3D_3$ :  $L = 2, S = 1, J = 3$ .

(a)  $|L| = \sqrt{L(L+1)}\hbar = \sqrt{6} \hbar$ .

(b)  $|S| = \sqrt{S(S+1)}\hbar = \sqrt{2} \hbar$ .

(c)  $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar = \sqrt{12} \hbar = 2\sqrt{3} \hbar$ .

## 11.26

Berikan simbol tingkat dasar untuk atom  $Z \leq 10$ .

Jawaban:

H:  $^2S_{1/2}$ . He:  $^1S_0$ . Li:  $^2S_{1/2}$ . Be:  $^1S_0$ . B:  $^2P_{1/2}$ . C:  $^3P_0$ . N:  $^4S_{3/2}$ . O:  $^3P_2$ . F:  $^2P_{3/2}$ . Ne:  $^1S_0$ . Urutan J mengikuti aturan Hund ketiga: kurang dari setengah terisi memilih J terkecil, lebih dari setengah terisi memilih J terbesar, dan setengah penuh seperti  $p^3$  menghasilkan  $L = 0$  sehingga hanya satu J.

## 11.27

Berikan simbol tingkat dasar untuk atom  $21 \leq Z \leq 30$ . Atom mana yang tingkat dasarnya paling degenerat?

Jawaban:

Sc:  $^2D_{3/2}$ . Ti:  $^3F_2$ . V:  $^4F_{3/2}$ . Cr:  $^7S_3$ . Mn:  $^6S_{5/2}$ . Fe:  $^5D_4$ . Co:  $^4F_{9/2}$ . Ni:  $^3F_4$ . Cu:  $^2S_{1/2}$ . Zn:  $^1S_0$ . Degenerasi tingkat adalah  $2J+1$ . Co dengan  $J=9/2$  mempunyai degenerasi 10, paling besar di antara daftar ini.

## 11.28

(a) Gunakan diagram seperti (11.48) untuk menunjukkan term terendah konfigurasi subkulit setengah penuh mempunyai  $L = 0$ . (b) Berapa tingkat muncul dari term dengan  $L = 0$ ?

Jawaban:

(a) Pada subkulit setengah penuh, setiap orbital  $m_l$  terisi satu elektron dengan spin sejajar menurut aturan Hund. Nilai  $m_l$  terisi lengkap dan simetris:  $-l, \dots, 0, \dots, +l$ . Jumlah semua  $m_l = 0$  sehingga  $M_L$  maksimum yang konsisten dengan spin maksimum adalah 0; akibatnya  $L = 0$ .

(b) Jika  $L = 0$ , maka  $J$  hanya sama dengan  $S$ . Jadi hanya ada satu tingkat. Karena hanya satu tingkat, tidak diperlukan aturan tambahan untuk memilih tingkat terendah.

## 11.29

Verifikasikan bahwa jika  $E = 1 \text{ eV}$ , maka  $E/hc = 8065,54 \text{ cm}^{-1}$ .

Jawaban:

Gunakan  $E = 1 \text{ eV} = 1,602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ , dan  $c = 2,99792458 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ . Maka  $E/hc = (1,602176634 \times 10^{-19}) / (6,62607015 \times 10^{-34} \times 2,99792458 \times 10^{10}) \text{ cm}^{-1} = 8065,54 \text{ cm}^{-1}$ .

## 11.30

Carilah setidaknya tiga konfigurasi elektron atom karbon netral yang aturan Hund tidak memprediksi term terendah dengan benar.

Jawaban:

Soal ini bergantung pada tabel tingkat energi Moore. Contoh yang sering muncul pada konfigurasi tereksitasi karbon adalah konfigurasi dengan pencampuran konfigurasi kuat, sehingga term dengan multiplisitas terbesar tidak selalu menjadi terendah. Cara menjawabnya: ambil konfigurasi netral C dari tabel Moore, catat semua termnya, lalu bandingkan term energi terendah aktual dengan prediksi Hund. Jika term aktual bukan term dengan  $S$  terbesar dan  $L$  terbesar yang diizinkan, konfigurasi itu menjadi contoh. Karena data tabel Moore tidak tercantum lengkap dalam PDF bab ini, hasil numerik spesifik perlu diverifikasi dari tabel Moore/NIST sebelum dijadikan daftar final.

## 11.31

Gunakan aturan seleksi untuk menemukan bilangan gelombang semua transisi yang diizinkan antara 15 tingkat karbon yang diberikan.

Jawaban:

Aturan seleksi:  $\Delta S=0$ ,  $\Delta L=0,\pm 1$ ,  $\Delta J=0,\pm 1$  kecuali  $J=0$  ke  $J=0$ , dan perubahan konfigurasi harus mengubah jumlah  $l$  sebesar  $\pm 1$ . Dengan energi tingkat yang diberikan, bilangan gelombang transisi adalah selisih energi atas dan bawah. Transisi yang diizinkan adalah:

$${}^3D_3 \rightarrow {}^3P_2: 64043.5 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 156.14 \text{ nm}$$

$${}^3D_1 \rightarrow {}^3P_0: 64089.8 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 156.03 \text{ nm}$$

$${}^3D_1 \rightarrow {}^3P_1: 64073.4 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 156.07 \text{ nm}$$

$${}^3D_1 \rightarrow {}^3P_2: 64046.4 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 156.14 \text{ nm}$$

$${}^3D_2 \rightarrow {}^3P_1: 64074.5 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 156.07 \text{ nm}$$

$${}^3D_2 \rightarrow {}^3P_2: 64047.5 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 156.13 \text{ nm}$$

$${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_0: 75254.0 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 132.88 \text{ nm}$$

$${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_1: 75237.6 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 132.91 \text{ nm}$$

$${}^3P_1 \rightarrow {}^3P_2: 75210.6 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 132.96 \text{ nm}$$

$${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_1: 75238.9 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 132.91 \text{ nm}$$

$${}^3P_2 \rightarrow {}^3P_2: 75211.9 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 132.96 \text{ nm}$$

$${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1: 75239.7 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 132.91 \text{ nm}$$

$${}^1D_2 \rightarrow {}^1D_2: 87685.4 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 114.04 \text{ nm}$$

$${}^3S_1 \rightarrow {}^3P_0: 105798.7 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 94.52 \text{ nm}$$

$${}^3S_1 \rightarrow {}^3P_1: 105782.3 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 94.53 \text{ nm}$$

$${}^3S_1 \rightarrow {}^3P_2: 105755.3 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 94.56 \text{ nm}$$

$${}^1P_1 \rightarrow {}^1D_2: 109685.4 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 91.17 \text{ nm}$$

$${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0: 98230.0 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 101.80 \text{ nm}$$

Perhitungan contoh: untuk  ${}^3D_3 \rightarrow {}^3P_2$ ,  $\nu \sim = 64086,9 - 43,4 = 64043,5 \text{ cm}^{-1}$ .

## 11.32

Gunakan data NIST untuk konfigurasi  $2s^22p^3$  C dan aturan seleksi untuk menghitung bilangan gelombang dan panjang gelombang transisi yang diizinkan ke  $2s^22p^2$ .

Jawaban:

Data NIST yang digunakan:  $2s^22p3s$   $^3P^{\circ}_0 = 60333,43 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^3P^{\circ}_1 = 60352,64 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^3P^{\circ}_2 = 60393,15 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1P^{\circ}_1 = 61981,82 \text{ cm}^{-1}$ . Dengan tingkat bawah dari soal 11.31, transisi yang diizinkan adalah:

$$^3P^{\circ}_0 \rightarrow ^3P_1: 60317.03 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 165.79 \text{ nm}$$

$$^3P^{\circ}_1 \rightarrow ^3P_0: 60352.64 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 165.69 \text{ nm}$$

$$^3P^{\circ}_1 \rightarrow ^3P_1: 60336.24 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 165.74 \text{ nm}$$

$$^3P^{\circ}_1 \rightarrow ^3P_2: 60309.24 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 165.81 \text{ nm}$$

$$^3P^{\circ}_2 \rightarrow ^3P_1: 60376.75 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 165.63 \text{ nm}$$

$$^3P^{\circ}_2 \rightarrow ^3P_2: 60349.75 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 165.70 \text{ nm}$$

$$^1P^{\circ}_1 \rightarrow ^1D_2: 51789.22 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 193.09 \text{ nm}$$

$$^1P^{\circ}_1 \rightarrow ^1S_0: 40333.82 \text{ cm}^{-1}; \lambda = 247.93 \text{ nm}$$

Rumus panjang gelombang:  $\lambda(\text{nm}) = 10^7/v\sim(\text{cm}^{-1})$ .

## 11.33

Gunakan persamaan (11.66) untuk menghitung pemisahan antara tingkat  $^2P_{3/2}$  dan  $^2P_{1/2}$  konfigurasi 2p atom hidrogen.

Jawaban:

Untuk hidrogen 2p,  $L = 1$  dan  $S = 1/2$ . Nilai faktor  $[J(J+1)-L(L+1)-S(S+1)]/2$  adalah  $+1/2$  untuk  $J=3/2$  dan  $-1$  untuk  $J=1/2$ . Selisih faktor =  $3/2$ . Dengan bentuk standar interaksi spin-orbit hidrogenik untuk 2p, pemisahan orde besarnya adalah  $\Delta E \approx 4,5 \times 10^{-5} \text{ eV}$ , atau  $\Delta E/hc \approx 0,365 \text{ cm}^{-1}$ . Hasil ini tidak tepat sama dengan eksperimen karena efek relativistik lain dan Lamb shift juga berkontribusi.

## 11.34

Apakah Gambar 11.6 mengandung pelanggaran terhadap aturan regular/inverted multiplet?

Jawaban:

Tidak. Gambar 11.6 memperlihatkan konfigurasi helium  $1s2p$  dengan term  $^3P$  yang terpecah menjadi  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ , dan  $^3P_2$ . Untuk konfigurasi ini, urutan tingkat yang ditampilkan sesuai dengan tanda konstanta spin-orbit efektif dan aturan yang dibahas. Jika tampak berbeda dari aturan sederhana, penyebabnya adalah konfigurasi helium memiliki elektron nonekuivalen dan perlu mempertimbangkan detail interaksi; bukan pelanggaran aturan dalam konteks yang tepat.

## 11.35

Gambarlah diagram seperti Gambar 11.6 untuk konfigurasi karbon  $1s^22s^22p^2$ . Term  $^1S$  adalah yang tertinggi.

Jawaban:

Urutan konseptualnya: konfigurasi  $1s^22s^22p^2$  mula-mula terpecah oleh tolakan antarelekttron menjadi term  $^3P$ ,  $^1D$ , dan  $^1S$ . Karena  $2p^2$  kurang dari setengah penuh, aturan Hund memberi term dasar  $^3P$ . Term  $^3P$  kemudian terpecah oleh spin-orbit menjadi tingkat  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ , dan  $^3P_2$ , dengan  $^3P_0$  terendah. Term  $^1D$  hanya mempunyai tingkat  $^1D_2$ . Term  $^1S$  hanya mempunyai tingkat  $^1S_0$  dan merupakan yang tertinggi. Dengan medan magnet luar, setiap tingkat  $J$  terpecah menjadi  $2J+1$  keadaan  $M_J$ .

## 11.36

Gunakan persamaan (11.74) untuk menghitung pemisahan energi antara  $M_J = 1/2$  dan  $M_J = -1/2$  pada tingkat  $2p \ ^2P_{1/2}$  hidrogen jika medan magnet 0,200 T diterapkan.

Jawaban:

Untuk  $^2P_{1/2}$ :  $L=1$ ,  $S=1/2$ ,  $J=1/2$ . Faktor Lande:

$$g = 1 + [J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)] / [2J(J+1)] = 1 + [(3/4) - 2 + (3/4)] / [2(3/4)] = 1 - 1/3 = 2/3.$$

Pemisahan untuk  $\Delta M_J = 1$  adalah  $\Delta E = \mu_B g B$ . Dengan  $\mu_B = 5,7883818 \times 10^{-5}$  eV/T dan  $B = 0,200$  T, diperoleh  $\Delta E = 5,7883818 \times 10^{-5} \times (2/3) \times 0,200$  eV =  $7,72 \times 10^{-6}$  eV. Dalam  $\text{cm}^{-1}$ , nilai ini sekitar  $0,0623 \text{ cm}^{-1}$ .

## 11.37

(a) Turunkan persamaan (11.78). (b) Turunkan persamaan (11.79).

Jawaban:

(a) Untuk determinan Slater  $D$  dari spin-orbital ortonormal, operator satu-elektron  $\sum f_i$  hanya dapat menghubungkan spin-orbital yang sama ketika  $D$  diapit dengan dirinya sendiri. Semua integral silang hilang karena ortonormalitas. Maka nilai harapnya adalah jumlah integral satu-elektron:  $\langle D | \sum f_i | D \rangle = \sum_i \langle u_i(1) | f_i | u_i(1) \rangle$ . Jika  $f$  tidak bergantung spin, penjumlahan spin memberi satu karena fungsi spin ternormalisasi.

(b) Untuk operator dua-elektron  $\sum g_{ij}$ , terdapat dua kontribusi: kontribusi langsung ketika elektron tetap berada pada orbital masing-masing dan kontribusi pertukaran akibat antisimetrisitas determinan. Kontribusi langsung adalah integral Coulomb  $\langle u_i(1)u_j(2) | g_{12} | u_i(1)u_j(2) \rangle$ . Kontribusi pertukaran adalah  $-\langle u_i(1)u_j(2) | g_{12} | u_j(1)u_i(2) \rangle$ . Jika operator tidak bergantung spin, integral pertukaran hanya tidak nol bila fungsi spin kedua spin-orbital sama; karena itu muncul faktor delta Kronecker  $\delta_{m_s, i, m_s, j}$ . Hasilnya adalah persamaan (11.79).

## 11.38

Untuk konfigurasi kulit tertutup: (a) tunjukkan bentuk jumlah ganda pada (11.80); (b) gunakan (11.84) untuk menurunkan (11.83).

Jawaban:

Dalam kulit tertutup, setiap orbital spasial  $f_i$  ditempati dua spin-orbital:  $f_{i\alpha}$  dan  $f_{i\beta}$ . Untuk pasangan elektron pada orbital spasial sama, hanya ada satu interaksi Coulomb bersih  $J_{ii}$  karena pertukaran antara spin berlawanan nol. Untuk dua orbital spasial berbeda  $i$  dan  $j$ , terdapat empat pasangan spin:  $\alpha\alpha$ ,  $\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha$ ,  $\beta\beta$ . Empat pasangan memberi  $4J_{ij}$ ; tetapi hanya  $\alpha\alpha$  dan  $\beta\beta$  yang memberi pertukaran, sehingga dikurangi  $2K_{ij}$ . Maka jumlah ganda dapat ditulis sebagai  $\sum_{\{j>i\}} (4J_{ij} - 2K_{ij}) + \sum_i J_{ii}$ . Karena  $J_{ii} = K_{ii}$ ,  $J_{ij} = J_{ji}$ , dan  $K_{ij} = K_{ji}$ , bentuk ini ekuivalen dengan  $\sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij})$  pada semua orbital spasial terisi. Menambahkan bagian satu-elektron  $2\sum_i \langle f_i | f_i | f_i \rangle$  menghasilkan persamaan (11.83).

## 11.39

Gunakan aturan Condon-Slater untuk membuktikan ortonormalitas dua determinan Slater  $n$ -elektron dari spin-orbital ortonormal.

Jawaban:

Ambil operator identitas sebagai operator nol-elektron. Aturan Condon-Slater menyatakan bahwa tumpang tindih dua determinan adalah determinan matriks tumpang tindih spin-orbital penyusunnya. Jika spin-orbital ortonormal, matriks tumpang tindih sama dengan matriks identitas bila kedua determinan memiliki daftar spin-orbital yang sama, sehingga determinannya 1. Jika setidaknya satu spin-orbital berbeda, terdapat baris atau kolom yang ortogonal terhadap pasangannya sehingga determinan tumpang tindih nol. Jadi  $\langle D'|D \rangle = \delta_{D'D}$ .

## 11.40

Mengapa salah menghitung energi dasar eksperimen litium sebagai  $-(E_{2s} + 2E_{1s})$ ?

Jawaban:

Energi ionisasi eksperimen bergantung pada keadaan sistem setelah elektron dilepaskan.  $E_{2s}$  adalah energi untuk melepas elektron valensi dari Li netral, menghasilkan  $\text{Li}^+$ . Energi melepas elektron  $1s$  dari Li netral tidak sama dengan energi rata-rata orbital  $1s$  dalam atom netral maupun energi melepas dua elektron  $1s$  secara independen, karena setelah satu elektron dilepaskan, muatan efektif, relaksasi orbital, dan tolakan elektron berubah. Jumlah energi orbital juga bukan energi total karena tolakan antarelektron akan dihitung ganda. Energi total atom harus diperoleh dari proses ionisasi berurutan yang benar atau dari perhitungan Hamiltonian total, bukan dari penjumlahan langsung energi pelepasan orbital yang tidak berada pada keadaan awal sama.

## 11.41

Momen magnetik total atom memiliki kontribusi dari  $\mu_L$ ,  $\mu_S$ , dan  $\mu_I$ . (a) Untuk atom dengan  $L$ ,  $S$ , dan  $I$  semuanya tidak nol, kontribusi mana paling kecil? (b) Untuk keadaan elektronik dasar  $^{87}\text{Rb}$ , kontribusi mana nol?

Jawaban:

(a) Kontribusi momen magnetik inti  $\mu_I$  jauh lebih kecil daripada  $\mu_L$  dan  $\mu_S$  karena magneton nuklir sekitar  $1/1836$  magneton Bohr. Jadi  $\mu_I$  paling kecil.

(b) Keadaan elektronik dasar  $^{87}\text{Rb}$  adalah  $5s^2S_{1/2}$ . Karena orbital s memiliki  $L = 0$ , kontribusi orbital elektronik  $\mu_L$  bernilai nol. Spin elektronik dan spin inti tidak nol.

## 11.42

Benar atau salah? (a) Multiplisitas spin setiap term atom dengan jumlah elektron ganjil harus genap. (b) Multiplisitas spin setiap term atom dengan jumlah elektron genap harus ganjil. (c) Multiplisitas spin selalu sama dengan jumlah tingkat term. (d) Dalam metode Hartree SCF, energi atom sama dengan jumlah energi orbital. (e) Hartree-Fock mampu memberi energi nonrelativistik eksak atom banyak elektron.

Jawaban:

(a) Benar. Jumlah elektron ganjil memberi spin total setengah-bulat, sehingga  $2S+1$  genap.

(b) Benar. Jumlah elektron genap memberi spin total bulat, sehingga  $2S+1$  ganjil.

(c) Salah. Jumlah tingkat dari term adalah banyaknya nilai  $J$ , tidak selalu sama dengan  $2S+1$ . Misalnya  $^3F$  memiliki tiga tingkat, sama secara kebetulan dengan multiplisitas 3, tetapi  $^2D$  memiliki dua tingkat dan multiplisitas 2, sedangkan beberapa kasus lain perlu dilihat dari rentang  $J$ ; kesamaan bukan aturan umum untuk semua term terutama ketika  $L < S$ .

(d) Salah. Jumlah energi orbital menghitung tolakan antarelektron dua kali; energi total memerlukan koreksi integral Coulomb/pertukaran.

(e) Salah. Hartree-Fock menggunakan satu determinan terbaik dan tidak memuat korelasi elektron penuh. Energi eksak nonrelativistik memerlukan korelasi penuh, misalnya melalui CI lengkap dengan basis lengkap.

# BAB 12

## SIMETRI MOLEKUL

### TERJEMAHAN DOKUMEN KE BAHASA INDONESIA

## 12.1 Unsur dan Operasi Simetri

Informasi kualitatif mengenai fungsi gelombang molekul dan sifat-sifat molekul sering dapat diperoleh dari simetri molekul. Yang dimaksud dengan simetri molekul adalah simetri kerangka yang dibentuk oleh inti-inti atom yang dianggap tetap pada posisi kesetimbangannya. Dalam mekanika kuantum molekul, titik awal yang lazim dipakai adalah pendekatan Born-Oppenheimer, yaitu inti dianggap tetap ketika fungsi gelombang elektron diselesaikan. Simetri suatu molekul dapat berbeda pada keadaan elektronik yang berbeda. Misalnya HCN berbentuk linear pada keadaan elektronik dasar, tetapi dapat menjadi tak linear pada keadaan tereksitasi tertentu. Kecuali dinyatakan lain, pembahasan ini memakai simetri keadaan elektronik dasar.

### Unsur Simetri dan Operasi Simetri

Operasi simetri adalah transformasi suatu benda sehingga posisi akhirnya secara fisik tidak dapat dibedakan dari posisi semula, dan jarak antara semua pasangan titik di dalam benda tetap dipertahankan. Sebagai contoh, molekul BF<sub>3</sub> berbentuk trigonal planar. Jika molekul itu diputar berlawanan arah jarum jam sebesar 120° pada sumbu yang melalui atom boron dan tegak lurus bidang molekul, posisi barunya tidak dapat dibedakan dari posisi awal karena atom-atom fluor identik. Operasi tersebut adalah operasi simetri.

Sumbu tempat rotasi dilakukan merupakan unsur simetri. Unsur simetri dan operasi simetri berhubungan erat, tetapi bukan hal yang sama. Unsur simetri adalah entitas geometri berupa titik, garis, atau bidang terhadap mana operasi simetri dilakukan.

Suatu benda mempunyai sumbu simetri lipat- $n$ , juga disebut sumbu rotasi sejati lipat- $n$  atau sumbu rotasi lipat- $n$ , jika rotasi sebesar  $360/n$  derajat terhadap sumbu tersebut menghasilkan konfigurasi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal. Bilangan  $n$  disebut orde sumbu. Simbol untuk sumbu rotasi lipat- $n$  adalah C $n$ . Dalam BF<sub>3</sub> terdapat sumbu C<sub>3</sub> yang tegak lurus bidang molekul. Operasi rotasi berlawanan arah jarum jam sebesar  $360/n$  derajat dilambangkan dengan C $n$  bertopi. Tanda topi membedakan operasi simetri dari unsur simetri. BF<sub>3</sub> juga memiliki tiga sumbu rotasi tambahan; setiap ikatan B-F merupakan sumbu simetri lipat-dua C<sub>2</sub>.

Gambar 12.1. (a) Molekul BF<sub>3</sub>. (b) BF<sub>3</sub> setelah rotasi 120° terhadap sumbu melalui B dan tegak lurus bidang molekul.

Gambar 12.2. Sumbu C<sub>2</sub> pada BF<sub>3</sub>.

Jenis unsur simetri kedua adalah bidang simetri. Molekul memiliki bidang simetri jika pencerminan semua inti melalui bidang tersebut menghasilkan konfigurasi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal. Simbol bidang simetri adalah  $\sigma$ . Simbol operasi pencerminan adalah  $\sigma$  bertopi. BF<sub>3</sub> memiliki empat bidang simetri. Bidang molekul itu sendiri adalah bidang simetri karena inti yang terletak pada bidang pantul tidak berpindah ketika pencerminan dilakukan. Bidang yang melalui inti B dan F1 serta tegak lurus bidang molekul juga bidang simetri, karena pencerminan pada bidang ini hanya mempertukarkan F2 dan F3.

Pencerminan tersebut bukan operasi yang sama dengan rotasi 180° terhadap sumbu C<sub>2</sub> yang melalui B dan F1, walaupun keduanya mempertukarkan F2 dan F3. Pencerminan membawa titik di atas bidang molekul tetap berada di atas bidang molekul, sedangkan rotasi C<sub>2</sub> membawa titik di atas bidang molekul ke bawah bidang molekul. Dua operasi simetri sama hanya jika keduanya merepresentasikan transformasi ruang tiga dimensi yang sama.

Jenis unsur simetri ketiga adalah pusat simetri, dilambangkan dengan *i*. Molekul mempunyai pusat simetri jika operasi inversi semua inti melalui pusat menghasilkan konfigurasi yang tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal. Dalam sistem koordinat Kartesius, inversi melalui origin membawa inti pada (x, y, z) menjadi (-x, -y, -z). BF<sub>3</sub> tidak mempunyai pusat simetri, sedangkan SF<sub>6</sub> mempunyai pusat simetri pada atom sulfur. Suatu operasi seperti inversi atau rotasi C<sub>n</sub> dapat menjadi operasi simetri pada satu molekul, tetapi bukan operasi simetri pada molekul lain.

Gambar 12.3. Pengaruh inversi pada BF<sub>3</sub>. Gambar 12.4. Pengaruh inversi pada SF<sub>6</sub>.

Jenis unsur simetri keempat adalah sumbu rotasi-pencerminan lipat-n, juga disebut sumbu tak sejati atau sumbu alternasi, dilambangkan S<sub>n</sub>. Suatu benda mempunyai sumbu S<sub>n</sub> jika rotasi sebesar 360/n derajat terhadap sumbu, diikuti pencerminan pada bidang yang tegak lurus sumbu tersebut, membawa benda ke posisi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari posisi asal. Jika suatu benda mempunyai sumbu C<sub>n</sub> dan juga bidang simetri yang tegak lurus sumbu tersebut, maka sumbu C<sub>n</sub> itu sekaligus sumbu S<sub>n</sub>. Dengan demikian, sumbu C<sub>3</sub> pada BF<sub>3</sub> juga merupakan sumbu S<sub>3</sub>.

Sumbu S<sub>n</sub> dapat ada walaupun sumbu C<sub>n</sub> yang bersesuaian tidak ada. Contohnya CH<sub>4</sub>. Rotasi sejati 90° terhadap sumbu yang merupakan S<sub>4</sub> tidak menghasilkan konfigurasi ekuivalen.

Namun jika rotasi itu diikuti pencerminan pada bidang yang tegak lurus sumbu dan melalui atom karbon, diperoleh konfigurasi yang tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal. Karena itu  $\text{CH}_4$  mempunyai sumbu  $S_4$ . Sumbu  $S_4$  itu bukan sumbu  $C_4$ , walaupun sekaligus merupakan sumbu  $C_2$ . Ada dua sumbu  $S_4$  lain pada metana, masing-masing tegak lurus terhadap sepasang muka kubus tempat molekul tetrahedral itu dapat dibayangkan terinskripsi.

Operasi rotasi berlawanan arah jarum jam sebesar  $360/n$  derajat terhadap suatu sumbu, diikuti pencerminan pada bidang tegak lurus sumbu, dilambangkan dengan operasi  $S_n$ . Operasi  $S_1$  setara dengan pencerminan pada bidang, sebab rotasi  $360^\circ$  mengembalikan benda ke posisi asal. Jadi  $S_1 = \sigma$ . Operasi  $S_2$  setara dengan inversi. Jika sumbu  $S_2$  adalah sumbu  $z$ , rotasi  $180^\circ$  mengubah  $(x, y, z)$  menjadi  $(-x, -y, z)$ , lalu pencerminan pada bidang  $xy$  mengubahnya menjadi  $(-x, -y, -z)$ . Maka  $S_2 = i$ .

Gambar 12.5. Sumbu  $S_4$  pada  $\text{CH}_4$ . Gambar 12.6. Operasi  $S_2$ .

Operasi  $S_n$  mungkin tampak dibuat-buat, tetapi harus dimasukkan sebagai salah satu jenis operasi simetri. Transformasi dari konfigurasi pertama ke konfigurasi ketiga  $\text{CH}_4$  pada Gambar 12.5 jelas memenuhi definisi operasi simetri, tetapi bukan rotasi sejati, bukan pencerminan, dan bukan inversi.

Ketika suatu operasi simetri dilakukan pada molekul, konfigurasi inti yang dihasilkan tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal. Karena itu pusat massa harus tetap berada pada posisi yang sama sebelum dan sesudah operasi simetri. Sumbu  $C_n$  harus melalui pusat massa molekul. Demikian pula pusat simetri harus berimpit dengan pusat massa; bidang simetri dan sumbu  $S_n$  juga harus melalui pusat massa. Pusat massa adalah titik perpotongan bersama semua unsur simetri molekul.

Dalam membahas simetri molekul, molekul sering ditempatkan dalam sistem koordinat Kartesius dengan pusat massa di origin. Sumbu rotasi dengan orde tertinggi dijadikan sumbu  $z$ . Bidang simetri yang memuat sumbu ini disebut  $\sigma_v$  atau bidang vertikal, sedangkan bidang simetri yang tegak lurus sumbu ini disebut  $\sigma_h$  atau bidang horizontal.

### Hasil Kali Operasi Simetri

Operasi simetri adalah operator yang mentransformasi ruang tiga dimensi. Hasil kali dua operator simetri didefinisikan sebagai penerapan berurutan kedua operator tersebut; operator di sebelah kanan diterapkan lebih dahulu. Hasil kali dua operasi simetri suatu molekul harus merupakan operasi simetri molekul itu.

Pada BF<sub>3</sub>, hasil kali operasi C<sub>3</sub> dengan dirinya sendiri menghasilkan rotasi 240° berlawanan arah jarum jam, yaitu C<sub>3</sub><sup>2</sup>. Jika operasi C<sub>3</sub> dilakukan tiga kali, terjadi rotasi 360° yang mengembalikan molekul ke posisi asal. Operasi identitas E didefinisikan sebagai operasi yang tidak melakukan apa pun. Maka C<sub>3</sub><sup>3</sup> = E.

Pada molekul dengan sumbu simetri lipat-enam, misalnya benzena C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, operasi C<sub>6</sub> adalah rotasi 60°, C<sub>6</sub><sup>2</sup> adalah rotasi 120° dan setara dengan C<sub>3</sub>, sedangkan C<sub>6</sub><sup>3</sup> setara dengan C<sub>2</sub>. Karena itu sumbu C<sub>6</sub> sekaligus merupakan sumbu C<sub>3</sub> dan C<sub>2</sub>. Dua pencerminan berturut-turut pada bidang yang sama mengembalikan semua inti ke posisi semula, sehingga  $\sigma^2 = E$ . Demikian pula  $i^2 = E$ .

Operator simetri tidak selalu komutatif. Pada SF<sub>6</sub>, hasil kali rotasi C<sub>4</sub> terhadap sumbu z dan rotasi C<sub>2</sub> terhadap sumbu x bergantung pada urutan penerapan. Jadi C<sub>4</sub>(z)C<sub>2</sub>(x) tidak selalu sama dengan C<sub>2</sub>(x)C<sub>4</sub>(z). Operasi simetri selalu dijelaskan terhadap sistem koordinat tetap yang tidak ikut bergerak bersama molekul.

Gambar 12.7. Hasil kali dua operasi simetri pada SF<sub>6</sub>.

### Simetri dan Momen Dipol

Karena operasi simetri menghasilkan konfigurasi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal, arah vektor momen dipol harus tetap tidak berubah setelah operasi simetri. Jika molekul mempunyai sumbu C<sub>n</sub>, momen dipol harus terletak sepanjang sumbu tersebut. Jika ada dua atau lebih sumbu simetri yang tidak berimpit, molekul tidak dapat mempunyai momen dipol, karena momen dipol tidak mungkin sekaligus berada pada dua sumbu berbeda.

CH<sub>4</sub> mempunyai empat sumbu C<sub>3</sub> yang tidak berimpit, sehingga tidak mempunyai momen dipol. Jika ada bidang simetri, momen dipol harus terletak di dalam bidang tersebut. Jika ada beberapa bidang simetri, momen dipol harus terletak pada garis perpotongan bidang-bidang itu. Pada H<sub>2</sub>O, momen dipol terletak pada sumbu C<sub>2</sub> yang juga merupakan garis perpotongan dua bidang simetri. Molekul yang memiliki pusat simetri tidak dapat mempunyai momen dipol karena inversi membalik arah suatu vektor. Atom monoatomik memiliki pusat simetri, sehingga atom tidak mempunyai momen dipol, dengan pengecualian khusus yang dibahas di soal lain.

## Simetri dan Aktivitas Optik

Molekul tertentu dapat memutar bidang polarisasi cahaya terpolarisasi bidang. Bukti eksperimen dan perlakuan mekanika kuantum menunjukkan bahwa daya putar optik dua molekul yang merupakan bayangan cermin satu sama lain bernilai sama besar tetapi berlawanan tanda. Jika suatu molekul identik dengan bayangan cerminnya sendiri, molekul itu tidak aktif optik.

Operasi  $S_n$  terdiri atas rotasi  $C_n$  dan pencerminan  $\sigma$ . Bagian pencerminan mengubah molekul menjadi bayangan cerminnya. Jika operasi  $S_n$  merupakan operasi simetri molekul, maka rotasi  $C_n$  dapat menumpangtindihkan molekul dengan bayangan cerminnya. Akibatnya molekul yang mempunyai sumbu  $S_n$  tidak aktif optik. Karena  $S_1 = \sigma$  dan  $S_2 = i$ , molekul yang mempunyai bidang simetri atau pusat simetri tidak aktif optik. Namun sumbu  $S_n$  dengan orde berapa pun juga meniadakan aktivitas optik. Molekul dapat mempunyai unsur simetri dan tetap aktif optik jika unsur itu hanya berupa sumbu  $C_n$  tanpa sumbu  $S_n$ .

## Operasi Simetri dan Mekanika Kuantum

Dalam mekanika kuantum, keadaan sistem diklasifikasikan dengan operator yang komut dengan operator Hamiltonian dan satu sama lain. Operasi simetri yang dibahas di sini bekerja pada titik-titik ruang tiga dimensi. Untuk setiap operasi simetri  $R$  yang membawa titik  $(x, y, z)$  ke  $(x', y', z')$ , didefinisikan operator  $O_R$  yang bekerja pada fungsi dengan syarat bahwa fungsi  $O_R f$  di titik baru mempunyai nilai yang sama dengan fungsi  $f$  di titik asal:

$$R(x, y, z) \rightarrow (x', y', z')$$

$$O_R f(x', y', z') = f(x, y, z)$$

Sebagai contoh, rotasi  $C_4(z)$  sebesar  $90^\circ$  berlawanan arah jarum jam membawa  $(x, y, z)$  menjadi  $(-y, x, z)$ . Jika fungsi  $f$  adalah orbital hidrogen  $2p_x$ , operator tersebut mengubah  $2p_x$  menjadi  $2p_y$ . Untuk operasi inversi, titik  $(x, y, z)$  menjadi  $(-x, -y, -z)$ , sehingga operator yang bersesuaian adalah operator paritas.

Untuk sistem  $n$  partikel, fungsi gelombang bergantung pada koordinat ruang dan spin. Operator simetri ruang tidak memengaruhi koordinat spin. Jika kerangka inti suatu molekul mempunyai operasi simetri tertentu, operator-operator simetri yang bersesuaian komut dengan Hamiltonian gerak elektronik. Jika semua operator simetri itu juga saling komut, fungsi gelombang molekul dapat dipilih sebagai fungsi eigen operator-operator tersebut. Simetri juga berkaitan erat dengan tetapan gerak. Jika Hamiltonian invarian terhadap translasi, momentum linear dapat ditentukan.

Jika Hamiltonian invarian terhadap rotasi, momentum sudut dapat ditentukan. Molekul linear hanya mempunyai simetri aksial, sehingga hanya komponen aksial momentum sudut yang dapat dispesifikasikan.

Gambar 12.9. Rotasi  $C_4(z)$  mengubah titik  $(x, y)$  menjadi  $(x', y')$  dengan  $x' = -y$  dan  $y' = x$ .

Gambar 12.10. Pengaruh operator  $C_4(z)$  pada orbital  $p_x$ .

## Matriks dan Operasi Simetri

Operasi simetri  $R$  membawa titik  $(x, y, z)$  ke lokasi baru  $(x', y', z')$ , dengan setiap koordinat baru berupa kombinasi linear dari  $x, y$ , dan  $z$ :

$$x' = r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z$$

$$y' = r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z$$

$$z' = r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z$$

Dengan demikian operasi simetri  $R$  direpresentasikan oleh matriks  $3 \times 3$  yang unsur-unsurnya  $r_{11}$  sampai  $r_{33}$ . Himpunan fungsi  $x, y, z$  yang transformasinya dijelaskan oleh matriks tersebut disebut basis representasi. Untuk operasi  $C_4(z)$ ,  $x' = -y$ ,  $y' = x$ ,  $z' = z$ . Untuk inversi,  $x' = -x$ ,  $y' = -y$ ,  $z' = -z$ . Jika hasil kali dua operasi simetri  $R$  dan  $S$  adalah  $T$ , maka matriksnya juga memenuhi  $RS = T$  dalam basis yang sama.

## 12.2 Kelompok Titik Simetri

Kombinasi unsur simetri pada molekul tidak dapat sembarang. Misalnya, jika molekul mempunyai satu dan hanya satu sumbu  $C_3$ , setiap operasi simetri harus membawa sumbu ini ke dirinya sendiri. Karena itu bidang simetri tidak dapat berada pada sudut sembarang terhadap sumbu  $C_3$ ; bidang tersebut harus memuat sumbu atau tegak lurus terhadapnya. Jika terdapat sumbu  $C_2$  yang tidak berimpit dengan sumbu  $C_3$ , sumbu  $C_2$  itu harus tegak lurus terhadap sumbu  $C_3$ . Jika satu sumbu  $C_2$  seperti itu ada, maka karena operasi  $C_3$  dan  $C_3^2$  juga operasi simetri, akan ada total tiga sumbu  $C_2$  semacam itu.

Himpunan semua operasi simetri suatu molekul membentuk kelompok matematika. Kelompok adalah himpunan entitas yang disebut unsur atau anggota kelompok, bersama aturan penggabungan dua anggota untuk membentuk hasil kali, dengan syarat penutupan, identitas, invers, dan asosiativitas. Jumlah anggota kelompok disebut orde kelompok. Jika hasil kali setiap pasangan anggota komutatif, kelompok itu disebut komutatif atau Abelian.

Contoh kelompok adalah semua bilangan bulat dengan operasi penjumlahan. Penjumlahan dua bilangan bulat menghasilkan bilangan bulat, identitasnya 0, invers  $n$  adalah  $-n$ , dan penjumlahan asosiatif. Kelompok ini berorde tak hingga dan Abelian.

Himpunan semua operasi simetri benda tiga dimensi, dengan aturan penggabungan berupa pelaksanaan berurutan operasi, membentuk kelompok. Identitasnya adalah operasi  $E$ . Invers suatu operasi simetri adalah operasi yang membatalkan efek operasi itu. Sebagai contoh, invers dari inversi adalah inversi itu sendiri karena  $ii = E$ . Invers rotasi  $C_3$  sebesar  $120^\circ$  berlawanan arah jarum jam adalah rotasi  $120^\circ$  searah jarum jam, yang sama dengan rotasi  $240^\circ$  berlawanan arah jarum jam, yaitu  $C_3^2$ .

Karena untuk setiap operasi simetri molekul pusat massa tetap, kelompok simetri molekul terisolasi disebut kelompok titik. Pada kristal tak hingga dapat ada operasi simetri seperti translasi yang tidak mempertahankan satu titik tetap; hal ini menghasilkan kelompok ruang, tetapi tidak dibahas di sini.

## Daftar Kelompok Titik Molekul

Setiap molekul termasuk salah satu kelompok titik berikut.

### I. Kelompok tanpa sumbu $C_n$ : $C_1$ , $C_s$ , $C_i$

$C_1$ : molekul tanpa unsur simetri selain identitas  $E$ . Contoh:  $\text{CHFCIBr}$ .  $C_s$ : molekul dengan satu-satunya unsur simetri berupa bidang simetri; operasi simetrinya  $E$  dan  $\sigma$ . Contoh:  $\text{HOCl}$ .  $C_i$ : molekul dengan satu-satunya unsur simetri berupa pusat simetri; operasinya  $E$  dan  $i$ .

Gambar 12.11. Contoh molekul tanpa sumbu  $C_n$ .

### II. Kelompok dengan satu sumbu $C_n$ : $C_n$ , $C_{nh}$ , $C_{nv}$ , $S_{2n}$

$C_n$ : molekul yang hanya memiliki sumbu  $C_n$ . Operasi simetrinya adalah  $E$ ,  $C_n$ ,  $C_n^2$ , dan seterusnya.  $C_{nh}$ : molekul dengan sumbu  $C_n$  dan bidang  $\sigma_h$  tegak lurus sumbu itu; sumbu  $C_n$  juga menjadi sumbu  $S_n$ . Jika  $n$  genap, molekul  $C_{nh}$  mempunyai pusat simetri.  $C_{nv}$ : molekul dengan sumbu  $C_n$  dan  $n$  bidang simetri vertikal. Contoh  $\text{H}_2\text{O}$  termasuk  $C_{2v}$  dan  $\text{NH}_3$  termasuk  $C_{3v}$ .  $S_{2n}$ : kelompok yang berasosiasi dengan sumbu tak sejati  $S_{2n}$ ; untuk beberapa nilai  $n$  tertentu kelompok ini baru dan berbeda dari  $C_{nh}$  atau  $C_i$ .

Gambar 12.12. Molekul dengan satu sumbu  $C_n$ .

### III. Kelompok dengan satu sumbu $C_n$ dan $n$ sumbu $C_2$ : $D_n$ , $D_{nh}$ , $D_{nd}$

$D_n$ : molekul dengan sumbu  $C_n$  dan  $n$  sumbu  $C_2$  yang tegak lurus terhadap sumbu  $C_n$ , tanpa bidang simetri.  $D_{nh}$ : molekul dengan sumbu  $C_n$ ,  $n$  sumbu  $C_2$ , dan bidang  $\sigma_h$  tegak lurus sumbu  $C_n$ . Molekul  $D_{nh}$  juga mempunyai  $n$  bidang simetri vertikal. Contoh:  $BF_3$  adalah  $D_{3h}$ ,  $PtCl_4^{2-}$  adalah  $D_{4h}$ , dan benzena adalah  $D_{6h}$ .  $D_{nd}$ : molekul dengan sumbu  $C_n$ ,  $n$  sumbu  $C_2$ , dan  $n$  bidang simetri vertikal diagonal  $\sigma_d$  yang membagi dua sudut antara sumbu-sumbu  $C_2$  yang berdekatan. Konformasi staggered etana adalah  $D_{3d}$ .

Gambar 12.13. Molekul dengan sumbu  $C_n$  dan  $n$  sumbu  $C_2$ .

IV. Kelompok dengan lebih dari satu sumbu  $C_n$ ,  $n > 2$ :  $T_d$ ,  $T$ ,  $Th$ ,  $Oh$ ,  $O$ ,  $Ih$ ,  $I$ ,  $Kh$

Kelompok ini berkaitan dengan simetri padatan Platonik.  $T_d$  adalah kelompok simetri tetrahedron beraturan; contoh utama  $CH_4$ . Unsur simetri metana meliputi empat sumbu  $C_3$ , tiga sumbu  $S_4$  yang juga sumbu  $C_2$ , dan enam bidang simetri.  $O_h$  adalah kelompok simetri kubus atau oktahedron beraturan; contoh molekul oktahedral  $SF_6$ .  $I_h$  adalah kelompok simetri dodekahedron pentagonal atau ikosahedron beraturan; contoh ion  $B_{12}H_{12}^{2-}$  dan molekul  $C_{60}$ .  $Kh$  adalah kelompok simetri bola; atom termasuk kelompok ini.

Gambar 12.14. Molekul dengan lebih dari satu sumbu  $C_n$ ,  $n > 2$ .

### Molekul Linear dan Prosedur Penentuan Kelompok Titik

Pada molekul linear, rotasi dengan sudut berapa pun terhadap sumbu internuklir merupakan operasi simetri. Sumbu internuklir adalah sumbu  $C_\infty$ . Setiap bidang yang memuat sumbu ini adalah bidang simetri. Molekul linear tanpa pusat simetri, seperti  $CO$  atau  $HCN$ , termasuk  $C_\infty$ . Molekul linear dengan pusat simetri, seperti  $H_2$  atau  $C_2H_2$ , memiliki bidang  $\sigma_h$  dan tak hingga banyak sumbu  $C_2$  tegak lurus sumbu molekul, sehingga termasuk  $D_\infty$ .

Untuk menentukan kelompok titik, mula-mula periksa apakah molekul linear. Jika linear, tentukan ada tidaknya pusat simetri. Jika tak linear, periksa ada tidaknya dua atau lebih sumbu rotasi berorde tiga atau lebih. Jika ada, molekul masuk kelompok terkait polihedra beraturan. Jika tidak, cari sumbu  $C_n$ . Jika tidak ada sumbu  $C_n$ , molekul termasuk  $C_1$ ,  $C_s$ , atau  $C_i$ . Jika ada, pilih sumbu  $C_n$  berorde tertinggi sebagai sumbu utama. Selanjutnya periksa ada tidaknya  $n$  sumbu  $C_2$  yang tegak lurus sumbu utama. Jika ada, molekul berada dalam keluarga  $D$ ; jika tidak, berada dalam keluarga  $C$  atau  $S$ . Pemeriksaan dilanjutkan dengan mencari bidang  $\sigma_h$ , bidang  $\sigma_v$ , atau sumbu  $S_{2n}$  sesuai bagan klasifikasi.

Kesalahan paling umum dalam mengklasifikasikan molekul adalah tidak menemukan  $n$  sumbu  $C_2$  yang tegak lurus terhadap sumbu  $C_n$  pada molekul  $D_{nd}$ . Pada alena, misalnya, sumbu

C=C=C mudah terlihat sebagai sumbu C<sub>2</sub>, tetapi dua sumbu C<sub>2</sub> lainnya sering terlewat. Molekul dengan dua bagian sama yang tersusun staggered umumnya termasuk D<sub>nd</sub>.

Gambar 12.15. Cara menentukan kelompok titik molekul. Gambar 12.16. Dua tampilan alena; sumbu C=C=C tegak lurus bidang kertas pada tampilan (a).

## Ringkasan

Operasi simetri mentransformasi objek ke posisi yang secara fisik tidak dapat dibedakan dari posisi asal dan mempertahankan jarak semua pasangan titik. Unsur simetri adalah entitas geometri terhadap mana operasi simetri dilakukan. Untuk molekul, empat jenis unsur simetri adalah sumbu C<sub>n</sub>, bidang  $\sigma$ , pusat i, dan sumbu rotasi-pencerminan S<sub>n</sub>. Hasil kali operasi simetri berarti pelaksanaan operasi secara berurutan. Berlaku C<sub>n</sub><sup>n</sup> = E, S<sub>1</sub> =  $\sigma$ , dan S<sub>2</sub> = i. Dua operasi simetri dapat komutatif atau tidak komutatif.

Untuk operasi simetri R yang membawa (x, y, z) ke (x', y', z'), operator OR didefinisikan oleh OR f(x', y', z') = f(x, y, z). Jika molekul mempunyai operasi simetri R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, dan seterusnya, operator yang bersesuaian komut dengan Hamiltonian molekul. Himpunan semua operasi simetri suatu molekul membentuk kelompok titik matematika. Kelompok titik molekul meliputi keluarga C<sub>1</sub>, C<sub>s</sub>, C<sub>i</sub>; C<sub>n</sub>, C<sub>nh</sub>, C<sub>nv</sub>, S<sub>2n</sub>; D<sub>n</sub>, D<sub>nh</sub>, D<sub>nd</sub>; serta kelompok T<sub>d</sub>, O<sub>h</sub>, I<sub>h</sub>, K<sub>h</sub> dan kelompok polihedral lain.

## SOAL

Soal 12.1

Benar atau salah? (a) Operasi simetri selalu komutatif. (b) Operasi simetri tidak pernah komutatif. (c) Hasil kali dua operasi simetri suatu molekul harus merupakan operasi simetri untuk molekul tersebut.

Soal 12.2

Berikan semua unsur simetri dari molekul-molekul berikut: (a) H<sub>2</sub>S; (b) NH<sub>3</sub>; (c) CHF<sub>3</sub>; (d) HOCl; (e) 1,3,5-triklorobenzena; (f) CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; (g) CHFCIBr.

Soal 12.3

Daftarkan semua operasi simetri dari masing-masing molekul pada Soal 12.2.

Soal 12.4

Perhatikan ion segiempat planar  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Misalkan dua atom Cl yang cis satu sama lain dipertukarkan. Apakah pertukaran ini memenuhi definisi operasi simetri? Jika ya, nyatakan dalam bentuk kombinasi dari empat jenis operasi simetri yang dibahas.

Soal 12.5

Operasi simetri apakah yang setara dengan hasil kali berikut? (a)  $\sigma^4$ ; (b)  $\sigma^7$ ; (c)  $C_4^2$ ; (d)  $C_4^6$ ; (e)  $S_4^2$ ; (f)  $S_6^3$ ; (g)  $C_{12}^3$ ; (h)  $i^3$ .

Soal 12.6

Gunakan Gambar 12.7 untuk menyatakan operasi simetri pada  $\text{SF}_6$  yang setara dengan: (a)  $C_2(x)C_4(z)$ ; (b)  $C_4(z)C_2(x)$ .

Soal 12.7

Untuk  $\text{SF}_6$ , pasangan operasi berikut manakah yang komutatif? (a)  $C_4(z)$ ,  $\sigma(xy)$ ; (b)  $C_4(z)$ ,  $\sigma(yz)$ ; (c)  $C_2(z)$ ,  $C_2(x)$ ; (d)  $\sigma(xy)$ ,  $\sigma(yz)$ ; (e)  $i$ ,  $\sigma(xy)$ .

Soal 12.8

Informasi apa yang diberikan simetri mengenai momen dipol masing-masing molekul pada Soal 12.2?

Soal 12.9

(a) Apakah  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada Gambar 12.12 mempunyai sumbu  $S_n$ ? (b) Apakah  $\text{H}_2\text{O}_2$  aktif optik? Jelaskan.

Soal 12.10

Untuk tiap operasi simetri berikut, tentukan matriks representatif dalam basis  $x$ ,  $y$ ,  $z$ : (a)  $E$ ; (b)  $\sigma(xy)$ ; (c)  $\sigma(yz)$ ; (d)  $C_2(x)$ ; (e)  $S_4(z)$ ; (f)  $C_3(z)$ .

Soal 12.11

(a) Gunakan  $\text{SF}_6$  untuk memverifikasi bahwa  $C_2(x)\sigma(xy) = \sigma(xz)$ . (b) Tuliskan matriks representatif dalam basis  $x$ ,  $y$ ,  $z$  untuk ketiga operasi pada bagian (a), lalu verifikasi perkalian matriksnya.

Soal 12.12

(a) Apa nilai eigen operator OC4? (b) Apakah operator ini Hermitian?

Soal 12.13

Kerjakan hal yang sama seperti Soal 12.12 untuk operator OC2.

Soal 12.14

Orbital hidrogenik 2pz diubah menjadi fungsi apa oleh: (a) OC4(z); (b) OC4(y)?

Soal 12.15

Sumbu rotasi-inversi sering dipakai untuk mengklasifikasikan simetri kristal. Setiap sumbu  $S_n$  ekuivalen dengan sumbu rotasi-inversi berorde  $p$  yang dapat berbeda dari  $n$ . Diberikan korespondensi  $S_1 \rightarrow p_2$ ,  $S_2 \rightarrow p_1$ ,  $S_3 \rightarrow p_6$ ,  $S_4 \rightarrow p_4$ . Berikan tiga pasangan entri berikutnya.

Soal 12.16

Nyatakan apakah masing-masing himpunan berikut merupakan kelompok: (a) semua bilangan real dengan operasi penjumlahan; (b) semua bilangan bulat positif dengan operasi perkalian; (c) semua bilangan real kecuali nol dengan operasi perkalian.

Soal 12.17

Apakah himpunan semua matriks persegi orde empat membentuk kelompok jika aturan operasi gabungannya adalah penjumlahan matriks?

Soal 12.18

Apakah himpunan akar-akar ke- $n$  dari satu, dengan operasi perkalian biasa, membentuk kelompok? Jelaskan.

Soal 12.19

Berikan kelompok titik dari: (a) CH<sub>4</sub>; (b) CH<sub>3</sub>F; (c) CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>; (d) CHF<sub>3</sub>; (e) SF<sub>6</sub>; (f) SF<sub>5</sub>Br; (g) trans-SF<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>; (h) CDH<sub>3</sub>.

Soal 12.20

Berikan kelompok titik dari: (a) CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>; (b) CH<sub>2</sub>=CHF; (c) CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>; (d) cis-CHF=CHF; (e) trans-CHF=CHF.

Soal 12.21

Berikan kelompok titik dari: (a) benzena; (b) fluorobenzena; (c) o-difluorobenzena; (d) m-difluorobenzena; (e) p-difluorobenzena; (f) 1,3,5-trifluorobenzena; (g) 1,4-difluoro-2,5-dibromobenzena; (h) naftalena; (i) 2-kloronaftalena.

Soal 12.22

Berikan kelompok titik dari: (a) HCN; (b) H<sub>2</sub>S; (c) CO<sub>2</sub>; (d) CO; (e) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; (f) CH<sub>3</sub>OH; (g) ND<sub>3</sub>; (h) OCS; (i) P<sub>4</sub>; (j) PCl<sub>3</sub>; (k) PCl<sub>5</sub>; (l) B<sub>12</sub>C<sub>11</sub>I<sub>2</sub><sup>2-</sup>; (m) UF<sub>6</sub>; (n) Ar.

Soal 12.23

Berikan kelompok titik dari: (a) FeF<sub>6</sub><sup>3-</sup>; (b) IF<sub>5</sub>; (c) CH<sub>2</sub>=C=CH<sub>2</sub>; (d) C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>, kubana; (e) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>; (f) B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; (g) XeF<sub>4</sub>; (h) F<sub>2</sub>O; (i) spiro pentana.

Soal 12.24

Berikan orde kelompok berikut: (a) C<sub>3v</sub>; (b) C<sub>s</sub>; (c) C<sub>∞v</sub>; (d) D<sub>3h</sub>.

Soal 12.25

Hasil kali dua anggota kelompok harus merupakan anggota kelompok itu. (a) Daftarkan anggota kelompok C<sub>2v</sub> dengan sumbu x, y, z untuk menyatakan sumbu atau bidang operasi. (b) Untuk setiap hasil kali dua anggota kelompok, nyatakan operasi simetri yang setara. (c) Tuliskan tabel perkalian kelompok C<sub>2v</sub>.

Soal 12.26

Nyatakan apakah kelompok berikut Abelian: (a) C<sub>3</sub>; (b) C<sub>3v</sub>.

Soal 12.27

Ferosen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>FeC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> memiliki atom Fe diapit oleh dua pentagon sejajar. Pada konformasi eclipsed, titik-titik kedua pentagon sejajar; pada konformasi staggered, satu pentagon diputar 2π/10 radian terhadap yang lain. Apa kelompok titik: (a) ferosen eclipsed; (b) ferosen staggered?

Soal 12.28

Apa kelompok titik ion kompleks tris(etilendiamina)kobalt(III)? Setiap gugus  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  menempati dua posisi berdekatan pada bola koordinasi oktahedral.

Soal 12.29

Perhatikan molekul  $D_{nh}$  dengan sumbu  $z$  berimpit dengan sumbu  $C_n$  dan sumbu  $x$  berimpit dengan salah satu sumbu  $C_2$ . Tunjukkan bahwa hasil kali  $\sigma(xy)C_2(x)$  membawa titik  $(x, y, z)$  menjadi  $(x, -y, z)$ . Maka  $\sigma(xy)C_2(x) = \sigma(xz)$ . Karena  $C_2(x)$  dan  $\sigma(xy)$  adalah operasi simetri, hasil kalinya juga operasi simetri. Jadi bidang  $xz$  adalah bidang simetri. Argumen sama berlaku untuk setiap sumbu  $C_2$ , sehingga molekul mempunyai  $n$  bidang  $\sigma_v$ .

Soal 12.30

Berikan kelompok titik dari: (a) piramida alas persegi; (b) kerucut lingkaran tegak; (c) lamina persegi; (d) lamina persegi dengan sisi atas dan bawah diberi warna berbeda; (e) silinder lingkaran tegak; (f) silinder lingkaran tegak dengan dua ujung diberi warna berbeda; (g) silinder lingkaran tegak dengan garis warna sejajar sumbu; (h) keping salju; (i) donat/torus; (j) bola bisbol; (k) orbital  $2p_z$ ; (l) manusia, abaikan organ internal dan sedikit asimetri kiri-kanan eksternal.

Soal 12.31

(a) Padatan Platonik apa yang dual terhadap tetrahedron beraturan? (b) Berapa banyak titik sudut dodekahedron pentagonal?

Soal 12.32

(a) Untuk nilai  $n$  berapa keberadaan sumbu  $S_n$  mengimplikasikan adanya bidang simetri? (b) Untuk nilai  $n$  berapa keberadaan sumbu  $S_n$  mengimplikasikan adanya pusat simetri? (c) Kelompok  $D_{nd}$  mempunyai sumbu  $S_{2n}$ . Untuk nilai  $n$  berapa kelompok itu mempunyai pusat simetri?

Soal 12.33

Untuk kelompok titik mana molekul dapat mempunyai momen dipol?

Soal 12.34

Untuk kelompok titik mana molekul dapat aktif optik?

### Soal 12.35

Dua orang memainkan permainan berikut. Masing-masing bergiliran meletakkan satu koin pada permukaan papan catur besar. Koin dapat diletakkan di mana saja selama tidak tumpang tindih dengan koin yang sudah ditempatkan. Koin boleh menutupi lebih dari satu petak. Setelah diletakkan, koin tidak boleh dipindahkan. Ketika salah satu pemain tidak menemukan ruang untuk meletakkan koin lain, ia kalah. Dengan permainan terbaik, apakah pemain pertama atau lawannya yang menang? Berikan strateginya.

## JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL

### JAWABAN SOAL 12.1

Diketahui: operasi simetri diperlakukan sebagai operator transformasi ruang tiga dimensi. Ditanyakan: benar-salah tiga pernyataan.

- (a) Salah. Operasi simetri tidak selalu komutatif. Contoh pada  $SF_6$ ,  $C_4(z)C_2(x)$  tidak sama dengan  $C_2(x)C_4(z)$ .
- (b) Salah. Ada operasi simetri yang komutatif. Contoh dua operasi pada sumbu yang sama seperti  $C_3$  dan  $C_3^2$  komutatif; E juga komut dengan semua operasi.
- (c) Benar. Hasil kali dua operasi simetri suatu molekul harus membawa molekul ke konfigurasi yang tidak dapat dibedakan dari konfigurasi asal, sehingga hasilnya tetap merupakan operasi simetri molekul itu.

Jawaban akhir: (a) salah, (b) salah, (c) benar.

### JAWABAN SOAL 12.2

Prinsip: unsur simetri adalah sumbu  $C_n$ , bidang  $\sigma$ , pusat  $i$ , dan sumbu  $S_n$ . Jawaban berikut menyebut unsur utama; sumbu  $S_n$  yang tersirat dari kombinasi  $C_n$  dan  $\sigma_h$  juga dicantumkan bila relevan.

- (a)  $H_2S$ :  $C_2$  dan dua bidang  $\sigma_v$ . Kelompoknya  $C_{2v}$ .
- (b)  $NH_3$ :  $C_3$  dan tiga bidang  $\sigma_v$ . Kelompoknya  $C_{3v}$ .
- (c)  $CHF_3$ :  $C_3$  sepanjang ikatan C-H dan tiga bidang  $\sigma_v$  yang memuat C-H dan satu ikatan C-F. Kelompoknya  $C_{3v}$ .
- (d)  $HOCl$ : hanya bidang molekul  $\sigma$ . Kelompoknya  $C_s$ .

- (e) 1,3,5-triklorobenzena:  $C_3$  tegak lurus bidang cincin, tiga  $C_2$  di bidang cincin, bidang  $\sigma_h$  berupa bidang molekuler, tiga bidang  $\sigma_v$ , serta operasi  $S_3$  yang timbul dari  $C_3$  dan  $\sigma_h$ . Kelompoknya  $D_{3h}$ .
- (f)  $CH_2F_2$ :  $C_2$  dan dua bidang  $\sigma_v$ . Kelompoknya  $C_{2v}$ .
- (g)  $CHFCIBr$ : tidak memiliki unsur simetri selain identitas; kelompoknya  $C_1$ .

### JAWABAN SOAL 12.3

Operasi simetri diperoleh dari unsur pada Soal 12.2.

- $H_2S$ :  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ .
- $NH_3$ :  $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ .
- $CHF_3$ :  $E, C_3, C_3^2, \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''$ .
- $HOCl$ :  $E, \sigma$ .
- 1,3,5-triklorobenzena:  $E, C_3, C_3^2$ , tiga  $C_2$ ,  $\sigma_h, S_3, S_3^5$ , dan tiga  $\sigma_v$ . Total 12 operasi  $D_{3h}$ .
- $CH_2F_2$ :  $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ .
- $CHFCIBr$ :  $E$  saja.

### JAWABAN SOAL 12.4

Ion  $PtCl_4^{2-}$  berbentuk segiempat planar dan memiliki kelompok titik  $D_{4h}$ . Jika pertukaran dua  $Cl$  cis dimaksudkan sebagai transformasi geometris yang membawa seluruh konfigurasi ion ke konfigurasi tak terbedakan, maka pertukaran itu dapat direalisasikan oleh pencerminan pada bidang vertikal yang membagi dua sudut  $Cl-Pt-Cl$  untuk pasangan cis tersebut.

Pencerminan itu memang mempertukarkan dua  $Cl$  cis tersebut, tetapi sekaligus mempertukarkan pasangan  $Cl$  cis di sisi berlawanan. Karena semua  $Cl$  identik, konfigurasi akhir tidak dapat dibedakan dari konfigurasi awal.

Jawaban akhir: ya, sebagai operasi pencerminan  $\sigma_d$  atau  $\sigma_v$ , bergantung pada pilihan sumbu koordinat pada bidang segiempat. Operasi itu termasuk salah satu dari empat jenis operasi simetri, yaitu pencerminan pada bidang simetri.

### JAWABAN SOAL 12.5

Gunakan sifat  $\sigma^2 = E, i^2 = E, C_n^n = E$ , dan  $S_n = \sigma_h C_n$  untuk sumbu yang sama.

- (a)  $\sigma^4 = (\sigma^2)^2 = E$ .
- (b)  $\sigma^7 = \sigma(\sigma^2)^3 = \sigma$ .

- (c)  $C4^2 = C2$ .
- (d)  $C4^6 = C4^4 C4^2 = E C4^2 = C2$ .
- (e)  $S4^2 = (\sigma_h C4)^2 = \sigma_h^2 C4^2 = C2$ .
- (f)  $S6^3 = (\sigma_h C6)^3 = \sigma_h^3 C6^3 = \sigma_h C2 = i$ .
- (g)  $C12^3$  adalah rotasi  $3 \times 30^\circ = 90^\circ$ , sehingga setara  $C4$ .
- (h)  $i^3 = i(i^2) = i$ .

### JAWABAN SOAL 12.6

Dengan konvensi operator kanan bekerja lebih dahulu:

- (a)  $C2(x)C4(z)$  setara dengan rotasi  $C2$  terhadap sumbu diagonal pada bidang  $xy$  yang searah vektor  $(1, -1, 0)$ .
- (b)  $C4(z)C2(x)$  setara dengan rotasi  $C2$  terhadap sumbu diagonal pada bidang  $xy$  yang searah vektor  $(1, 1, 0)$ .

Kedua hasil berbeda, sehingga contoh ini menunjukkan bahwa operasi simetri tidak selalu komutatif.

### JAWABAN SOAL 12.7

Pemeriksaan dilakukan dengan melihat apakah urutan penerapan operasi memberikan transformasi yang sama.

- (a)  $C4(z)$  dan  $\sigma(xy)$ : komutatif, karena  $\sigma(xy)$  hanya membalik  $z$  sedangkan  $C4(z)$  hanya memutar  $x$ - $y$ .
- (b)  $C4(z)$  dan  $\sigma(yz)$ : tidak komutatif, karena  $C4(z)$  mengubah orientasi bidang  $yz$ .
- (c)  $C2(z)$  dan  $C2(x)$ : komutatif; keduanya adalah matriks diagonal dalam basis  $x, y, z$ .
- (d)  $\sigma(xy)$  dan  $\sigma(yz)$ : komutatif; hasilnya sama-sama  $C2(y)$ .
- (e)  $i$  dan  $\sigma(xy)$ : komutatif, karena inversi  $-I$  komut dengan semua matriks transformasi linear ortogonal.

Jawaban akhir: komutatif untuk (a), (c), (d), dan (e); tidak komutatif untuk (b).

### JAWABAN SOAL 12.8

Aturan: momen dipol harus tetap tidak berubah oleh semua operasi simetri. Jika ada pusat simetri atau beberapa sumbu rotasi tak berimpit yang memaksa arah berbeda, momen dipol nol.

- H<sub>2</sub>S: dapat memiliki momen dipol sepanjang sumbu C<sub>2</sub>.
- NH<sub>3</sub>: dapat memiliki momen dipol sepanjang sumbu C<sub>3</sub>.
- CHF<sub>3</sub>: dapat memiliki momen dipol sepanjang sumbu C<sub>3</sub>.
- HOCl: dapat memiliki momen dipol yang terletak di bidang molekul; simetri tidak menentukan satu garis tunggal karena hanya ada satu bidang  $\sigma$ .
- 1,3,5-triklorobenzena: tidak memiliki momen dipol; simetri D<sub>3h</sub> membatalkan vektor dipol.
- CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: dapat memiliki momen dipol sepanjang sumbu C<sub>2</sub>.
- CHFClBr: simetri tidak melarang momen dipol; molekul umumnya polar.

### JAWABAN SOAL 12.9

(a) Konformasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang ditunjukkan mempunyai kelompok C<sub>2</sub> dan tidak mempunyai bidang  $\sigma$ , pusat i, maupun sumbu S<sub>n</sub>. Jadi tidak ada sumbu S<sub>n</sub>.

(b) Karena tidak ada sumbu S<sub>n</sub>, simetri tidak melarang aktivitas optik. Konformasi gauche H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bersifat kiral secara geometri dan dapat dipandang sebagai pasangan enansiomer. Namun dalam praktik, rotasi internal dapat menyebabkan antarubah konformasi sehingga aktivitas optik teramati bergantung pada kemampuan memisahkan dan mempertahankan satu konformer.

Jawaban akhir: tidak mempunyai S<sub>n</sub>; secara simetri dapat aktif optik, tetapi observasi praktis dapat dihapus oleh interkonversi konformasi.

### JAWABAN SOAL 12.10

Matriks ditulis untuk transformasi koordinat kolom  $(x, y, z)^T$ .

(a) E =  $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ .

(b)  $\sigma(xy)$ : z berubah tanda, x dan y tetap. Matriks =  $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ .

(c)  $\sigma(yz)$ : x berubah tanda. Matriks =  $\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ .

(d) C<sub>2</sub>(x): y dan z berubah tanda. Matriks =  $\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ .

(e) S<sub>4</sub>(z) =  $\sigma(xy)$ C<sub>4</sub>(z). Dengan C<sub>4</sub>(z): x' = -y, y' = x, z' = z, lalu  $\sigma(xy)$  membalik z. Matriks =  $\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ .

(f) C<sub>3</sub>(z) untuk rotasi 120°:  $\begin{bmatrix} -1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ .

## JAWABAN SOAL 12.11

(a)  $\sigma(xy)$  membawa  $(x, y, z)$  menjadi  $(x, y, -z)$ . Kemudian  $C2(x)$  membawa  $(x, y, -z)$  menjadi  $(x, -y, z)$ . Transformasi akhir  $(x, -y, z)$  adalah pencerminan pada bidang  $xz$ , yaitu  $\sigma(xz)$ . Jadi  $C2(x)\sigma(xy) = \sigma(xz)$ .

(b) Matriksnya:  $C2(x) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ ,  $\sigma(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$ , dan  $\sigma(xz) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$ .

Perkalian matriks:  $C2(x) \sigma(xy) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \sigma(xz)$ .

## JAWABAN SOAL 12.12

(a) Karena operasi  $C4$  jika diterapkan empat kali menghasilkan  $E$ , maka nilai eigen  $\lambda$  harus memenuhi  $\lambda^4 = 1$ . Akar-akar persamaan ini adalah  $1, -1, i$ , dan  $-i$ .

(b) Operator  $OC4$  bukan Hermitian secara umum. Operator rotasi adalah unitary, tetapi  $C4$  tidak sama dengan inversnya sendiri; eigenvalue  $i$  dan  $-i$  juga tidak semuanya real. Operator Hermitian harus mempunyai eigenvalue real. Jadi  $OC4$  tidak Hermitian.

## JAWABAN SOAL 12.13

Untuk  $OC2$ , operasi diterapkan dua kali menghasilkan identitas, sehingga  $\lambda^2 = 1$ . Nilai eigen yang mungkin adalah  $+1$  dan  $-1$ .

Karena nilai eigen real dan operasi  $C2$  sama dengan inversnya sendiri dalam representasi unitary,  $OC2$  dapat bersifat Hermitian. Jawaban akhir: eigenvalue  $+1$  dan  $-1$ ; operator  $OC2$  Hermitian.

## JAWABAN SOAL 12.14

Orbital  $2p_z$  berorientasi sepanjang sumbu  $z$ .

- (a)  $OC4(z)$  tidak mengubah sumbu  $z$ . Karena lobe positif sepanjang  $+z$  tetap pada  $+z$ ,  $2p_z$  tetap menjadi  $2p_z$ .
- (b)  $OC4(y)$  memutar sumbu  $z$  menuju sumbu  $x$  positif untuk konvensi rotasi positif yang digunakan. Maka  $2p_z$  berubah menjadi  $2p_x$ .

Jawaban akhir: (a)  $2p_z$ ; (b)  $2p_x$ .

## JAWABAN SOAL 12.15

Hubungan yang diberikan menunjukkan bahwa  $S_n$  setara dengan rotasi-inversi tertentu. Dari pola tabel:  $S_1 \rightarrow p_2$ ,  $S_2 \rightarrow p_1$ ,  $S_3 \rightarrow p_6$ ,  $S_4 \rightarrow p_4$ .

Tiga pasangan berikutnya adalah:

- $S_5 \rightarrow p_{10}$ .
- $S_6 \rightarrow p_3$ .
- $S_7 \rightarrow p_{14}$ .

Jadi entri lanjutan tabel adalah  $S_n$ : 5, 6, 7 dan  $p$ : 10, 3, 14.

## JAWABAN SOAL 12.16

(a) Semua bilangan real dengan penjumlahan membentuk kelompok. Penutupan terpenuhi, identitasnya 0, invers  $a$  adalah  $-a$ , dan penjumlahan asosiatif.

(b) Semua bilangan bulat positif dengan perkalian bukan kelompok. Penutupan dan asosiativitas terpenuhi, identitasnya 1, tetapi sebagian besar anggota tidak mempunyai invers yang tetap bilangan bulat positif; misalnya invers 2 adalah  $1/2$ , bukan bilangan bulat positif.

(c) Semua bilangan real kecuali nol dengan perkalian membentuk kelompok. Identitasnya 1, invers  $a$  adalah  $1/a$  yang tetap real dan tidak nol, serta perkalian asosiatif.

## JAWABAN SOAL 12.17

Ya. Himpunan semua matriks persegi orde empat dengan operasi penjumlahan matriks membentuk kelompok.

Penjelasan: jumlah dua matriks  $4 \times 4$  tetap matriks  $4 \times 4$ ; matriks nol menjadi identitas penjumlahan; invers matriks  $A$  adalah  $-A$ ; dan penjumlahan matriks asosiatif. Bahkan kelompok ini Abelian karena  $A + B = B + A$ .

## JAWABAN SOAL 12.18

Ya. Akar-akar ke- $n$  dari satu adalah bilangan kompleks  $z$  yang memenuhi  $z^n = 1$ . Jika  $a^n = 1$  dan  $b^n = 1$ , maka  $(ab)^n = a^n b^n = 1$ , sehingga penutupan terpenuhi. Identitasnya 1. Invers  $a$  adalah  $a^{(n-1)}$  atau  $1/a$ , yang juga akar ke- $n$  dari satu. Perkalian kompleks asosiatif. Jadi himpunan tersebut membentuk kelompok; kelompok ini siklik dan Abelian.

### JAWABAN SOAL 12.19

- (a) CH<sub>4</sub>: Td.
- (b) CH<sub>3</sub>F: C<sub>3v</sub>.
- (c) CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: C<sub>2v</sub>.
- (d) CHF<sub>3</sub>: C<sub>3v</sub>.
- (e) SF<sub>6</sub>: Oh.
- (f) SF<sub>5</sub>Br: C<sub>4v</sub>.
- (g) trans-SF<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>: D<sub>4h</sub>.
- (h) CDH<sub>3</sub>: C<sub>3v</sub>, karena D dibedakan dari H secara isotopik.

### JAWABAN SOAL 12.20

- (a) CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>: D<sub>2h</sub>.
- (b) CH<sub>2</sub>=CHF: C<sub>s</sub>.
- (c) CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>: C<sub>2v</sub>.
- (d) cis-CHF=CHF: C<sub>2v</sub>.
- (e) trans-CHF=CHF: C<sub>2h</sub>.

### JAWABAN SOAL 12.21

- (a) Benzena: D<sub>6h</sub>.
- (b) Fluorobenzena: C<sub>2v</sub>.
- (c) o-difluorobenzena: C<sub>2v</sub>.
- (d) m-difluorobenzena: C<sub>2v</sub>.
- (e) p-difluorobenzena: D<sub>2h</sub>.
- (f) 1,3,5-trifluorobenzena: D<sub>3h</sub>.
- (g) 1,4-difluoro-2,5-dibromobenzena: D<sub>2h</sub>.
- (h) Naftalena: D<sub>2h</sub>.
- (i) 2-kloronaftalena: C<sub>s</sub>.

### JAWABAN SOAL 12.22

- (a) HCN: C<sub>∞v</sub>.
- (b) H<sub>2</sub>S: C<sub>2v</sub>.
- (c) CO<sub>2</sub>: D<sub>∞h</sub>.
- (d) CO: C<sub>∞v</sub>.

- (e)  $C_2H_2$ :  $D_{\infty h}$ .
- (f)  $CH_3OH$ :  $C_s$  untuk konformasi setimbang yang mempunyai satu bidang simetri.
- (g)  $ND_3$ :  $C_{3v}$ .
- (h)  $OCS$ :  $C_{\infty v}$ .
- (i)  $P_4$ :  $T_d$ .
- (j)  $PCl_3$ :  $C_{3v}$ .
- (k)  $PCl_5$ :  $D_{3h}$ .
- (l)  $B_{12}Cl_{12}^{2-}$ :  $I_h$ .
- (m)  $UF_6$ :  $O_h$ .
- (n)  $Ar$ :  $K_h$ .

### JAWABAN SOAL 12.23

- (a)  $FeF_6^{3-}$ :  $O_h$ .
- (b)  $IF_5$ :  $C_{4v}$ .
- (c)  $CH_2=C=CH_2$  atau alena:  $D_{2d}$ .
- (d)  $C_8H_8$  kubana:  $O_h$ .
- (e)  $C_6H_6Cr(CO)_3$ :  $C_{3v}$  untuk struktur piano-stool dengan tiga CO ekuivalen.
- (f)  $B_2H_6$ :  $D_{2h}$ .
- (g)  $XeF_4$ :  $D_{4h}$ .
- (h)  $F_2O$ :  $C_{2v}$ .
- (i) Spiropentana:  $D_{2d}$ .

### JAWABAN SOAL 12.24

- (a)  $C_{3v}$  mempunyai 6 operasi:  $E$ ,  $C_3$ ,  $C_3^2$ , dan tiga  $\sigma_v$ . Orde = 6.
- (b)  $C_s$  mempunyai 2 operasi:  $E$  dan  $\sigma$ . Orde = 2.
- (c)  $C_{\infty v}$  mempunyai tak hingga banyak operasi. Orde = tak hingga.
- (d)  $D_{3h}$  mempunyai 12 operasi. Orde = 12.

### JAWABAN SOAL 12.25

Ambil sumbu utama  $C_2$  sebagai sumbu  $z$ . Dua bidang vertikalnya adalah  $xz$  dan  $yz$ .

(a) Anggota  $C_{2v}$ :  $E$ ,  $C_2(z)$ ,  $\sigma(xz)$ ,  $\sigma(yz)$ .

(b) Hasil kali operasi dapat diperoleh dari transformasi koordinat.  $C_2(z)$ :  $(x,y,z) \rightarrow (-x,-y,z)$ ;  
 $\sigma(xz)$ :  $(x,y,z) \rightarrow (x,-y,z)$ ;  $\sigma(yz)$ :  $(x,y,z) \rightarrow (-x,y,z)$ .

(c) Tabel perkalian, dengan anggota baris diterapkan setelah anggota kolom:

$\times$	E	$C2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
E	E	$C2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$C2(z)$	$C2(z)$	E	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$
$\sigma(xz)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	E	$C2(z)$
$\sigma(yz)$	$\sigma(yz)$	$\sigma(xz)$	$C2(z)$	E

### JAWABAN SOAL 12.26

- (a)  $C3$  Abelian, karena semua operasinya merupakan pangkat dari satu rotasi  $C3$  sehingga saling komutatif.
- (b)  $C3v$  tidak Abelian. Refleksi dan rotasi  $C3$  tidak selalu komutatif; urutan penerapannya dapat menghasilkan bidang refleksi berbeda.

### JAWABAN SOAL 12.27

- (a) Ferosen eclipsed:  $D5h$ .
- (b) Ferosen staggered:  $D5d$ .

Penjelasan: dua cincin pentagonal sejajar memberi sumbu  $C5$ . Susunan eclipsed memiliki bidang horizontal dan bidang vertikal yang sesuai  $D5h$ , sedangkan susunan staggered memiliki bidang diagonal dan pusat/sumbu tak sejati yang sesuai  $D5d$ .

### JAWABAN SOAL 12.28

Ion tris(etilendiamina)kobalt(III),  $[Co(en)_3]^{3+}$ , mempunyai tiga ligan bidentat yang tersusun heliks di sekitar pusat oktahedral. Susunan ini mempertahankan sumbu  $C3$  dan tiga sumbu  $C2$ , tetapi tidak mempunyai bidang simetri maupun pusat inversi karena kompleksnya kiral.

Jawaban akhir:  $D3$ .

### JAWABAN SOAL 12.29

Ambil titik awal  $(x, y, z)$ . Operasi  $C2(x)$  lebih dahulu membawa titik menjadi  $(x, -y, -z)$ . Operasi  $\sigma(xy)$  kemudian membalik tanda  $z$ , sehingga  $(x, -y, -z)$  menjadi  $(x, -y, z)$ . Transformasi totalnya adalah  $(x, y, z) \rightarrow (x, -y, z)$ .

Transformasi  $(x, y, z) \rightarrow (x, -y, z)$  adalah pencerminan pada bidang  $xz$ , sehingga  $\sigma(xy)C_2(x) = \sigma(xz)$ . Karena  $C_2(x)$  dan  $\sigma(xy)$  adalah operasi simetri pada  $D_{nh}$ , hasil kalinya juga operasi simetri. Maka bidang  $xz$  adalah bidang simetri. Dengan argumen sama untuk setiap sumbu  $C_2$  yang tegak lurus sumbu  $C_n$ , molekul  $D_{nh}$  mempunyai  $n$  bidang  $\sigma_v$ .

### JAWABAN SOAL 12.30

- (a) Piramida alas persegi:  $C_{4v}$ .
- (b) Kerucut lingkaran tegak:  $C_{\infty v}$ .
- (c) Lamina persegi:  $D_{4h}$ .
- (d) Lamina persegi dengan sisi atas dan bawah berbeda warna:  $C_{4v}$ .
- (e) Silinder lingkaran tegak:  $D_{\infty h}$ .
- (f) Silinder dengan dua ujung berbeda warna:  $C_{\infty v}$ .
- (g) Silinder dengan garis warna sejajar sumbu:  $C_{2v}$ , jika garis penuh simetris terhadap tengah tinggi silinder; jika detail ujung garis tidak simetris, turun menjadi  $C_s$ .
- (h) Keping salju ideal:  $D_{6h}$ .
- (i) Donat/torus ideal:  $D_{\infty h}$ .
- (j) Bola bisbol ideal dengan jahitan standar:  $D_2$ .
- (k) Orbital  $2p_z$  bertanda fase:  $C_{\infty v}$ ; jika hanya bentuk rapatan tanpa tanda fase yang diperhatikan, dapat dipandang  $D_{\infty h}$ .
- (l) Manusia ideal dengan simetri kiri-kanan eksternal:  $C_s$ .

### JAWABAN SOAL 12.31

- (a) Tetrahedron beraturan bersifat dual terhadap dirinya sendiri; dual tetrahedron adalah tetrahedron.
- (b) Dodekahedron pentagonal mempunyai 20 titik sudut. Cara cek: setiap dari 12 muka pentagonal memiliki 5 sudut, tetapi setiap sudut dipakai bersama oleh 3 muka, sehingga jumlah titik sudut =  $12 \times 5 / 3 = 20$ .

### JAWABAN SOAL 12.32

(a) Jika  $n$  ganjil, keberadaan sumbu  $S_n$  mengimplikasikan bidang simetri, karena  $S_n^n = \sigma$  untuk  $n$  ganjil.

(b) Keberadaan  $S_n$  mengimplikasikan pusat simetri jika  $n = 2 \pmod{4}$ , yaitu  $n$  genap tetapi bukan kelipatan 4:  $n = 2, 6, 10$ , dan seterusnya. Pada kasus ini pangkat tertentu dari  $S_n$  menghasilkan inversi  $i$ .

(c) Kelompok  $D_{2n}$  mempunyai sumbu  $S_{2n}$ . Pusat simetri muncul jika  $2n = 2 \pmod{4}$ , yaitu jika  $n$  ganjil. Contohnya  $D_{3d}$  mempunyai pusat simetri, sedangkan  $D_{2d}$  tidak.

### JAWABAN SOAL 12.33

Molekul dapat mempunyai momen dipol hanya jika semua operasi simetrinya masih mengizinkan satu arah vektor polar yang tidak berubah. Kelompok titik yang mengizinkan momen dipol adalah:

- $C_1$ : tidak ada simetri yang melarang arah dipol.
- $C_s$ : momen dipol harus terletak pada bidang  $\sigma$ .
- $C_n$ : momen dipol harus sepanjang sumbu  $C_n$ .
- $C_{nv}$ : momen dipol harus sepanjang sumbu  $C_n$ .
- $C_{\infty v}$ : momen dipol harus sepanjang sumbu molekul linear.

Kelompok dengan pusat inversi, bidang horizontal yang membalik arah dipol, atau beberapa sumbu rotasi tak berimpit umumnya tidak mengizinkan momen dipol permanen.

### JAWABAN SOAL 12.34

Syarat simetri untuk aktivitas optik: molekul tidak boleh mempunyai sumbu rotasi tak sejati  $S_n$ , termasuk bidang  $\sigma$  ( $S_1$ ) dan pusat inversi  $i$  ( $S_2$ ). Maka kelompok titik yang dapat aktif optik adalah kelompok yang hanya memuat rotasi sejati:

- $C_1$ .
- $C_n$ .
- $D_n$ .
- Kelompok rotasi polihedral murni  $T$ ,  $O$ , dan  $I$ .

Kelompok yang mengandung  $\sigma$ ,  $i$ , atau  $S_n$  tidak aktif optik secara simetri. Perlu diingat bahwa “dapat aktif optik” berarti tidak dilarang oleh simetri; aktivitas nyata masih bergantung pada keberadaan enansiomer stabil dan dapat dipisahkan.

### JAWABAN SOAL 12.35

Strategi pemenang menggunakan simetri pusat papan.

Pemain pertama meletakkan koin pertama tepat di pusat papan. Setelah itu, setiap kali pemain kedua meletakkan koin di suatu posisi, pemain pertama meletakkan koin balasan pada posisi bayangan rotasi  $180^\circ$  terhadap pusat papan.

Mengapa strategi ini selalu sah? Setelah langkah pertama, susunan koin pemain pertama dibuat simetris terhadap pusat papan. Jika pemain kedua dapat meletakkan koin pada suatu lokasi yang tidak bertumpang tindih dengan koin sebelumnya, maka lokasi hasil rotasi  $180^\circ$  dari lokasi itu juga kosong; jika tidak kosong, karena simetri, lokasi asalnya juga semestinya tidak kosong. Ini bertentangan dengan fakta bahwa pemain kedua baru saja meletakkan koin secara sah.

Dengan strategi bayangan ini, pemain pertama selalu memiliki balasan selama pemain kedua dapat bergerak. Karena papan berukuran berhingga dan koin berdiameter positif, permainan pasti berakhir. Pemain yang pertama kali tidak dapat bergerak adalah pemain kedua.

Jawaban akhir: pemain pertama menang dengan strategi meletakkan koin pertama di pusat papan, lalu selalu meniru langkah lawan melalui rotasi  $180^\circ$  terhadap pusat papan.

## BAB 13

### STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL DIATOMIK

Catatan tata letak: naskah berikut disusun ulang dalam format dokumen standar DOCX/PDF dengan mempertahankan urutan bab, nomor bagian, nomor persamaan, istilah kunci, simbol, dan struktur konseptual. Beberapa rumus dari PDF hasil ekstraksi memiliki karakter yang tidak terbaca sempurna; bagian yang meragukan ditulis dalam bentuk dokumen ilmiah yang paling lazim dan diberi catatan verifikasi pada akhir dokumen.

#### 13.1 Pendekatan Born-Oppenheimer

Kajian mekanika kuantum molekul dimulai dengan Hamiltonian molekul yang memuat energi kinetik inti, energi kinetik elektron, tolakan inti-inti, tarikan elektron-inti, dan tolakan elektron-elektron. Jika inti dan elektron dipandang sebagai massa titik serta interaksi spin-orbit dan relativistik diabaikan, operator Hamiltonian molekul dapat ditulis sebagai jumlah kelima kontribusi tersebut.

Untuk molekul  $H_2$ , dua proton dinyatakan sebagai inti a dan b, sedangkan dua elektron dinyatakan sebagai 1 dan 2. Hamiltonian lengkap  $H_2$  mengandung energi kinetik dua proton, energi kinetik dua elektron, tolakan antardua proton, empat tarikan elektron-proton, dan tolakan antarelekttron.

Karena massa inti jauh lebih besar daripada massa elektron, elektron bergerak jauh lebih cepat daripada inti. Dalam pendekatan Born-Oppenheimer, konfigurasi inti dianggap tetap ketika gerak elektron diselesaikan. Dengan demikian, suku energi kinetik inti dihilangkan dari persamaan Schrodinger elektronik.

Energi elektronik yang mencakup tolakan inti-inti ditulis sebagai  $U = E_{el} + V_{NN}$ . Untuk setiap konfigurasi inti, persamaan Schrodinger elektronik memberikan fungsi gelombang elektronik dan energi elektronik yang bergantung secara parametrik pada koordinat inti.

Kurva  $U(R)$  untuk keadaan elektronik terikat molekul diatomik mempunyai minimum pada jarak internuklir kesetimbangan  $R_e$ . Selisih antara energi pada pemisahan tak hingga dan energi pada  $R_e$  disebut energi disosiasi kesetimbangan  $D_e$ . Jika gerak inti diperhitungkan, energi disosiasi keadaan vibrasi dasar  $D_0$  lebih kecil daripada  $D_e$  karena adanya energi titik nol vibrasi.

## 13.2 Gerak Inti dalam Molekul Diatomik

Untuk keadaan elektronik terikat, energi elektronik  $U(R)$  berperan sebagai energi potensial bagi gerak inti. Persamaan Schrodinger gerak inti dapat dipisahkan menjadi gerak translasi pusat massa dan gerak internal dua inti relatif satu terhadap yang lain.

Koordinat yang paling sesuai adalah koordinat bola relatif. Fungsi gelombang internal inti dapat dinyatakan sebagai hasil kali fungsi radial dan harmonik bola. Bilangan kuantum  $J$  dan  $M$  merupakan bilangan kuantum rotasi, sedangkan bilangan kuantum  $v$  menyatakan jumlah simpul fungsi radial dan merupakan bilangan kuantum vibrasi.

Jika  $U(R)$  diekspansi dalam deret Taylor di sekitar  $R_e$  dan hanya suku kuadrat dipertahankan, diperoleh pendekatan osilator harmonik untuk vibrasi. Dengan mengabaikan perubahan momen inersia terhadap vibrasi, diperoleh pula pendekatan rotor tegar untuk rotasi.

Energi internal molekul diatomik dalam pendekatan harmonik-rotor tegar adalah jumlah energi elektronik pada  $R_e$ , energi vibrasi, dan energi rotasi. Bentuk ini menjelaskan mengapa energi total molekul sering dipisahkan menjadi kontribusi elektronik, vibrasi, rotasi, dan translasi.

Fungsi Morse sering dipakai sebagai representasi hampiran energi potensial molekul diatomik karena mampu menggambarkan anarmonisitas dan disosiasi dengan lebih baik daripada parabola harmonik.

## 13.3 Satuan Atomik

Dalam kimia kuantum, hasil perhitungan sering dilaporkan dalam satuan atomik. Satuan massa, muatan, dan momentum sudut masing-masing ditetapkan sebagai massa elektron  $m_e$ , muatan proton  $e$ , dan  $\hbar$ . Dalam satuan atomik,  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ , dan  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

Satuan atomik energi disebut hartree, dilambangkan  $E_h$ . Satu hartree sama dengan  $e^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$ , yaitu sekitar 27,211385 eV atau  $4,359744 \times 10^{-18}$  J. Satuan atomik panjang disebut bohr, yaitu  $a_0 = 0,52917721 \text{ \AA}$ .

Dalam satuan atomik, Hamiltonian atom hidrogen menjadi sangat sederhana:  $-1/2 \nabla^2 - 1/r$ . Penyederhanaan ini menjadi alasan utama satuan atomik dipakai secara luas pada Bab 13 sampai Bab 17.

### 13.4 Ion Molekul Hidrogen H<sub>2</sub><sup>+</sup>

Ion molekul hidrogen H<sub>2</sub><sup>+</sup> terdiri atas dua proton dan satu elektron. Karena hanya memiliki satu elektron, persamaan Schrodinger elektronik H<sub>2</sub><sup>+</sup> dapat diselesaikan secara eksak setelah inti ditetapkan pada jarak R tertentu.

Hamiltonian elektronik murni H<sub>2</sub><sup>+</sup> dalam satuan atomik adalah  $-1/2 \nabla^2 - 1/r_a - 1/r_b$ . Koordinat yang memudahkan pemisahan variabel adalah koordinat eliptik konfokal  $\xi$ ,  $\eta$ , dan  $\phi$ .

H<sub>2</sub><sup>+</sup> tidak mempunyai simetri bola, tetapi memiliki simetri aksial. Karena itu komponen momentum sudut orbital elektronik sepanjang sumbu molekul merupakan besaran yang terkuantisasi, sedangkan momentum sudut orbital total bukan konstanta gerak.

Keadaan dasar H<sub>2</sub><sup>+</sup> memiliki minimum energi potensial pada R<sub>e</sub> sekitar 1,9972 bohr atau 1,057 Å. Satu elektron saja cukup menghasilkan keadaan terikat karena kerapatan elektron di antara dua proton menurunkan energi melalui tarikan elektron-inti.

### 13.5 Perlakuan Hampiran terhadap Keadaan Elektronik Dasar H<sub>2</sub><sup>+</sup>

Fungsi gelombang percobaan untuk H<sub>2</sub><sup>+</sup> dapat dibangun dari kombinasi linear orbital atom 1s pada pusat a dan b. Kombinasi simetris menghasilkan orbital molekul ikatan, sedangkan kombinasi antisimetri menghasilkan orbital molekul antiikatan.

Dengan metode variasi, energi dihitung sebagai rasio integral Hamiltonian terhadap integral tumpang-tindih. Parameter eksponen orbital dapat dioptimasi untuk meminimumkan energi total elektronik ditambah tolakan inti.

Orbital ikatan meningkatkan kerapatan elektron di antara inti sehingga menstabilkan molekul. Sebaliknya orbital antiikatan memiliki simpul di antara inti dan cenderung menyebabkan tolakan atau keadaan tidak terikat.

### 13.6 Orbital Molekul untuk H<sub>2</sub><sup>+</sup> dan H<sub>2</sub>

Orbital molekul diatomik dibangun dari orbital atom yang memiliki simetri sesuai terhadap sumbu internuklir. Untuk orbital s, kombinasi sefase menghasilkan orbital  $\sigma_g$  ikatan, sedangkan kombinasi berlawanan fase menghasilkan orbital  $\sigma_u^*$  antiikatan.

Notasi g dan u digunakan untuk molekul homonuklir. Simbol g berarti fungsi gelombang genap terhadap inversi melalui pusat molekul, sedangkan u berarti ganjil terhadap inversi.

Notasi  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , dan seterusnya menyatakan nilai mutlak komponen momentum sudut orbital elektronik sepanjang sumbu molekul.

### 13.7 Konfigurasi Orbital Molekul Molekul Diatomik Homonuklir

Dalam pendekatan MO sederhana, elektron ditempatkan ke orbital molekul menurut prinsip Aufbau, larangan Pauli, dan aturan Hund. Orde ikatan dihitung sebagai setengah selisih jumlah elektron ikatan dan elektron antiikatan.

Untuk molekul periode kedua, urutan energi orbital dapat berubah akibat pencampuran  $2s-2p\sigma$ . Molekul seperti  $B_2$ ,  $C_2$ , dan  $N_2$  mempunyai urutan yang berbeda dari  $O_2$ ,  $F_2$ , dan  $Ne_2$ .

Orde ikatan dan jumlah elektron tak berpasangan memberi prediksi stabilitas relatif, panjang ikatan, energi disosiasi, dan sifat magnetik molekul.

### 13.8 Istilah Elektronik Molekul Diatomik

Sebuah konfigurasi elektronik dapat menghasilkan satu atau lebih term elektronik. Notasi term molekul diatomik berbentuk  $2S+1\Lambda$ , dengan  $S$  sebagai bilangan kuantum spin total dan  $\Lambda$  sebagai nilai mutlak proyeksi momentum sudut orbital elektronik total pada sumbu molekul.

Kode  $\Lambda = 0, 1, 2, 3$  ditulis sebagai  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ . Untuk term  $\Sigma$  ditambahkan tanda  $+$  atau  $-$  berdasarkan perilaku fungsi gelombang terhadap refleksi pada bidang yang memuat sumbu molekul. Pada molekul homonuklir, subskrip  $g$  atau  $u$  menunjukkan paritas terhadap inversi.

### 13.9 Molekul Hidrogen $H_2$

Molekul  $H_2$  merupakan sistem dua elektron dua inti yang menjadi model dasar ikatan kovalen. Dalam teori MO sederhana, kedua elektron mengisi orbital  $\sigma_g(1s)$ , sehingga konfigurasi dasarnya adalah  $(\sigma_g 1s)^2$  dan menghasilkan ikatan tunggal.

Fungsi gelombang harus memenuhi antisimetri total terhadap pertukaran dua elektron. Karena bagian spasial keadaan dasar simetris, bagian spin harus antisimetri, yaitu keadaan singlet.

### 13.10 Perlakuan Ikatan-Valensi terhadap $H_2$

Dalam teori ikatan valensi, ikatan  $H_2$  dipandang sebagai pemasangan dua elektron  $1s$  dari dua atom hidrogen. Fungsi Heitler-London merupakan kombinasi dua kemungkinan pertukaran elektron antara dua pusat atom.

Fungsi ini menekankan struktur kovalen, yaitu setiap atom hidrogen menyumbang satu elektron dan pasangan elektron dibagi oleh dua inti.

### 13.11 Perbandingan Teori MO dan VB

Fungsi MO sederhana untuk  $H_2$  mengandung kontribusi kovalen dan ionik dengan bobot sama. Ini menyebabkan korelasi elektron diremehkan karena struktur dengan dua elektron pada atom yang sama dibuat terlalu penting.

Sebaliknya fungsi VB kovalen sederhana menghilangkan seluruh kontribusi ionik, sehingga korelasi elektron cenderung dilebihkan. Perbaikan teori MO dilakukan melalui interaksi konfigurasi, sedangkan perbaikan teori VB dilakukan melalui resonansi ionik-kovalen.

### 13.12 Fungsi Gelombang MO dan VB untuk Molekul Diatomik Homonuklir

Untuk  $He_2$ , baik teori VB sederhana maupun teori MO sederhana memprediksi tidak ada ikatan bersih karena jumlah elektron pada orbital ikatan sama dengan jumlah elektron pada orbital antiikatan.

Untuk  $Li_2$ , elektron inti  $1s$  terutama tetap sebagai kulit dalam, sedangkan dua elektron  $2s$  membentuk ikatan. Untuk  $N_2$ , tiga pasang elektron  $2p$  dapat membentuk ikatan rangkap tiga.

### 13.13 Keadaan Tereksitasi $H_2$

Keadaan tereksitasi  $H_2$  diperoleh dengan mempromosikan satu elektron dari orbital ikatan ke orbital antiikatan. Konfigurasi seperti  $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$  menghasilkan term singlet dan triplet. Menurut aturan Hund, keadaan triplet biasanya terletak lebih rendah daripada keadaan singlet yang bersesuaian.

Kurva energi potensial keadaan tereksitasi dapat bersifat terikat atau repulsif bergantung pada konfigurasi dan simetri elektroniknya.

### 13.14 Fungsi Gelombang SCF untuk Molekul Diatomik

Metode medan konsisten-diri (SCF) menentukan orbital molekul dengan memperhitungkan tolakan elektron secara rata-rata. Fungsi gelombang SCF biasanya berupa determinan Slater tunggal untuk konfigurasi tertutup atau bentuk yang sesuai untuk konfigurasi terbuka.

Basis minimal menggunakan satu fungsi basis untuk setiap orbital atom yang ditempati dalam atom-atom penyusun. Basis yang lebih besar memberikan fleksibilitas lebih baik dan akurasi lebih tinggi.

### 13.15 Perlakuan MO terhadap Molekul Diatomik Heteronuklir

Pada molekul heteronuklir, orbital atom dari dua atom mempunyai energi berbeda. Orbital molekul ikatan lebih menyerupai orbital atom yang lebih elektronegatif, sedangkan orbital antiikatan lebih menyerupai orbital atom yang kurang elektronegatif.

Diagram korelasi orbital heteronuklir menjelaskan polaritas ikatan, muatan parsial, dan dominasi kontribusi atom tertentu dalam orbital molekul.

### 13.16 Perlakuan VB terhadap Molekul Diatomik Heteronuklir

Dalam teori VB untuk molekul heteronuklir seperti HF, fungsi gelombang mencakup kontribusi kovalen dan ionik. Karena F sangat elektronegatif, struktur  $H^+F^-$  memberi kontribusi penting terhadap fungsi gelombang.

Koefisien kontribusi kovalen dan ionik ditentukan dengan metode variasi. Struktur molekul sebenarnya bukan salah satu struktur ekstrem, melainkan superposisi kuantum dari keduanya.

### 13.17 Hampiran Elektron Valensi

Dalam banyak pembahasan kimia, elektron inti dipandang tidak berubah banyak selama pembentukan ikatan. Hampiran elektron valensi memusatkan perhatian pada elektron valensi yang menentukan ikatan, geometri, stabilitas, dan reaktivitas molekul.

$$D_e = U(\infty) - U(R_e)$$

$$D_0 \approx D_e - 1/2 h\nu_e$$

$$E \approx E_{tr} + E_{rot} + E_{vib} + E_{elec}$$

$$\text{orde ikatan} = 1/2 \times (\text{jumlah elektron ikatan} - \text{jumlah elektron antiikatan})$$

## B. SOAL

### Soal 13.4

Spektrum serapan inframerah  $1\text{H}35\text{Cl}$  memiliki pita terkuat pada  $8,65 \times 10^{13}$  Hz. Untuk molekul ini,  $D_0 = 4,43$  eV. (a) Tentukan  $D_e$  untuk  $1\text{H}35\text{Cl}$ . (b) Tentukan  $D_0$  untuk  $2\text{H}35\text{Cl}$ .

### Soal 13.5

(a) Verifikasilah bahwa jika anarmonisitas diperhitungkan dengan memasukkan suku  $vex_e$  dalam energi vibrasi, maka  $D_e = D_0 + 1/2 hve - 1/4 hve^2/c$ . (b) Keadaan elektronik dasar  $7\text{Li}1\text{H}$  mempunyai  $D_0 = 2,4287$  eV,  $ve/c = 1405,65$   $\text{cm}^{-1}$ , dan  $vex_e/c = 23,20$   $\text{cm}^{-1}$ . Hitung  $D_e$  untuk  $7\text{Li}1\text{H}$ .

### Soal 13.6

Tanpa melihat teks, tuliskan operator Hamiltonian nonrelativistik lengkap untuk molekul  $\text{H}_2$ . Kemudian tuliskan operator Hamiltonian elektronik murni untuk  $\text{H}_2$ .

### Soal 13.7

Verifikasilah ekspansi deret Taylor pada Persamaan (13.24).

### Soal 13.8

Untuk contoh  $\text{H}_2$  dengan fungsi Morse pada Bagian 13.2: (a) Turunkan ekspresi A dan B dalam U,  $\mu$ , dan a. (b) Hitung nilai numerik A, B, dan  $D_e$ .

### Soal 13.9

(a) Gunakan metode Numerov dengan titik ujung dan interval yang direkomendasikan pada contoh Bagian 13.2 untuk memperoleh enam tingkat vibrasi terendah fungsi Morse  $\text{H}_2$ . (b) Hitung  $\langle x \rangle$  dan  $\langle R \rangle$  untuk keenam tingkat ini. (c) Tentukan tingkat vibrasi  $v = 6, 7, 8$ , dan 9 untuk  $\text{H}_2$  fungsi Morse.

### Soal 13.10

Keadaan elektronik dasar  $127\text{I}_2$  memiliki  $D_e/hc = 12550$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $ve/c = 214,5$   $\text{cm}^{-1}$ , dan  $R_e = 2,666$  Å. Gunakan fungsi Morse dan metode Numerov untuk menghitung enam tingkat energi vibrasi terendah.

### Soal 13.11

Penyelesaian analitik persamaan Schrodinger untuk energi potensial Morse memberikan  $E_{\text{vib}} = (v + 1/2)h\nu_e - (v + 1/2)^2 h^2\nu_e^2/(4De)$ . Untuk keadaan elektronik dasar  $1H_2$ : (a) hitung enam energi vibrasi analitik terendah; (b) tentukan nilai maksimum  $v$  yang diprediksi fungsi Morse dan bandingkan dengan nilai benar  $v = 14$ .

### Soal 13.12

Jika  $\psi_{N,\text{int}}$  adalah fungsi gelombang inti hampiran, verifikasi hubungan nilai harapan  $\langle R - R_e \rangle = \int |\psi_{N,\text{int}}|^2 (R - R_e) d\tau = \int_0^\infty |Sv|^2 (R - R_e) dR$ .

### Soal 13.13

(a) Jika  $Q$  menyatakan dimensi muatan listrik, tunjukkan bahwa  $[4\pi\epsilon_0] = Q^2 M^{-1} L^{-3} T^2$ . (b) Turunkan A dan B pada Bagian 13.3. (c) Verifikasi bentuk tereduksi persamaan Schrodinger atom H.

### Soal 13.14

(a) Turunkan ekspresi satuan atomik waktu dan momen dipol listrik. (b) Tentukan ekspresi satuan atomik kuat medan listrik dan hitung nilainya dalam volt per meter.

### Soal 13.15

Berikan nilai numerik dalam satuan atomik untuk: (a) massa proton; (b) muatan elektron; (c) konstanta Planck; (d) energi keadaan dasar  $He^+$  dengan massa inti tak hingga; (e) satu sekon; (f) laju cahaya; (g) energi keadaan dasar atom H dengan gerak inti internal diperhitungkan; (h) satu debye.

### Soal 13.16

Turunkan Persamaan (13.60) untuk integral tumpang-tindih  $S_{ab}$ .

### Soal 13.17

(a) Turunkan Persamaan (13.61) untuk integral  $H_{aa}$  dengan menambah dan mengurangi  $\kappa/ra$  dalam Hamiltonian  $H_2^+$ . (b) Turunkan Persamaan (13.62) untuk  $H_{ab}$ .

### Soal 13.18

(a) Tunjukkan bahwa integral variasi  $W_1$  untuk keadaan dasar  $H_2^+$  dapat ditulis  $W_1 = \kappa^2 F(t) + \kappa G(t)$ , dengan  $t = \kappa R$ . (b) Tunjukkan bahwa syarat minimisasi  $\partial W_1 / \partial \kappa = 0$  menghasilkan  $\kappa = -[G(t) + tG'(t)] / [2F(t) + tF'(t)]$ .

### Soal 13.19

Tuliskan program untuk menghitung nilai optimum eksponen orbital  $\kappa$  pada fungsi percobaan  $H_2^+$  untuk nilai  $R$  tertentu dan gunakan untuk  $R = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0$ ; dan  $6,0$  bohr.

### Soal 13.20

Tuliskan program untuk mencari secara simultan nilai  $\kappa$  dan  $R$  yang meminimumkan  $W_1 + 1/R$  pada Persamaan (13.63).

### Soal 13.21

Gunakan Mathcad untuk membuat animasi kontur dan plot tiga dimensi orbital molekul LCAO  $H_2^+$  ketika  $R$  berubah, serta tentukan  $R_e$  dan  $\kappa$  optimum.

### Soal 13.22

Gunakan modifikasi lembar kerja Mathcad untuk mencari  $\kappa$  optimum bagi masing-masing orbital molekul  $H_2^+$  pada  $R/\text{bohr} = 10, 6, 4, 2,5, 2, 1$ , dan  $0,1$ .

### Soal 13.23

Gunakan spreadsheet untuk menghitung nilai  $\kappa$  pada Soal 13.22.

### Soal 13.24

Verifikasilah Persamaan (13.79) untuk refleksi  $\sigma_h$ .

### Soal 13.25

Spesies mana pada setiap pasangan yang mempunyai  $D_e$  lebih besar? (a)  $Li_2$  atau  $Li_2^+$ ; (b)  $C_2$  atau  $C_2^+$ ; (c)  $O_2$  atau  $O_2^+$ ; (d)  $F_2$  atau  $F_2^+$ .

### Soal 13.26

Prediksikan orde ikatan dan jumlah elektron tak berpasangan untuk:  $S_2$ ,  $S_2^+$ ,  $S_2^-$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^-$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^-$ ,  $Ne_2^+$ ,  $Na_2^+$ ,  $Na_2^-$ ,  $H_2^-$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2$ ,  $C_2^-$ .

### Soal 13.27

Gunakan hasil Soal 13.26 dan Tabel 13.3 untuk memprediksi term dasar masing-masing molekul pada Soal 13.26.

### Soal 13.28

Berapa banyak fungsi gelombang elektronik independen yang bersesuaian dengan term: (a)  $1\Sigma^-$ ; (b)  $3\Sigma^+$ ; (c)  $3\Pi$ ; (d)  $1\Phi$ ; (e)  $6\Delta$ ?

### Soal 13.29

Berikan level yang termasuk pada setiap term dalam Soal 13.28.

### Soal 13.30

Tunjukkan bahwa empat fungsi pada Persamaan (13.89) mempunyai eigenvalue yang ditunjukkan terhadap refleksi  $\sigma_v(xz)$ .

### Soal 13.31

Tunjukkan bahwa untuk molekul diatomik,  $[L_z, O\sigma_v] \neq 0$ .

### Soal 13.32

Keadaan dasar  $H_2$  mempunyai simetri  $1\Sigma_g^+$ . Pembatasan apa yang dikenakan terhadap nilai  $m$ ,  $n$ ,  $j$ , dan  $k$  dalam fungsi James-Coolidge?

### Soal 13.33

Untuk integral VB  $S_{12}$ ,  $H_{11}$ , dan  $H_{12}$  dalam (13.97), tunjukkan bahwa  $S_{12} = Sab^2$ ,  $H_{11} = Q - 1$ , dan  $H_{12} = A - Sab^2$ ; lalu verifikasi (13.103).

### Soal 13.34

Untuk determinan (13.112), lakukan operasi kolom yang ditentukan dan tunjukkan bahwa hasilnya sama dengan (13.113), sambil menyebutkan teorema determinan yang digunakan.

### Soal 13.35

Tuliskan ekspresi singkat enam determinan sisanya untuk fungsi VB N<sub>2</sub> pada Bagian 13.12 dan tentukan koefisiennya.

### Soal 13.36

(a) Tunjukkan bahwa fungsi MO sederhana untuk level  $\sigma_u^+$  H<sub>2</sub> sama dengan fungsi VB Heitler-London untuk level ini. (b) Tunjukkan bahwa fungsi MO sederhana untuk level  $\sigma_u^+$  H<sub>2</sub> hanya mengandung suku ionik.

### Soal 13.37

(a) Verifikasi bahwa AO  $2s^{\#}$  pada (13.124) ortogonal terhadap AO  $1s$  dan ternormalisasi. (b) Jika MO  $\phi = a(1s) + b(2s) + \dots$  pada basis  $2s$  tidak ortogonal dan  $\phi = c(1s) + d(2s^{\#}) + \dots$  pada basis terortogonalisasi, tunjukkan  $c = a + Sb$  dan  $d = b(1-S^2)^{1/2}$ . (c) Untuk eksponen orbital  $\zeta_1$  dan  $\zeta_2$ , tunjukkan rumus  $S$  yang diberikan.

### Soal 13.38

Gunakan teori MO sederhana untuk memprediksi jumlah elektron tak berpasangan dan term dasar BF, BN, BeS, BO, NO, CF, CP, NBr, ClO, dan BrCl; bandingkan dengan term eksperimen yang diberikan.

### Soal 13.39

(a) Gunakan ortogonalitas untuk menurunkan bentuk MO antiikatan heteronuklir pada Gambar 13.22 dan lakukan hal sama untuk homonuklir. (b) Verifikasi bahwa fungsi (13.57) dan (13.58) ortogonal.

### Soal 13.40

Dalam penerapan kimia kuantum pada reaksi kimia, hampiran mana yang lebih akurat: MO sederhana atau VB sederhana?

### Soal 13.41

Pada Bagian 13.14 diberikan nilai eksperimen  $U(\text{Re})$  untuk F<sub>2</sub>. Jelaskan bagaimana nilai ini diperoleh dari data lain.

### Soal 13.42

Gunakan notasi seperti  $1s\alpha(1)$  untuk menuliskan tanpa melihat bab ini: (a) fungsi gelombang MO sederhana  $H_2$  termasuk spin; (b) fungsi gelombang VB sederhana  $H_2$  termasuk spin.

### Soal 13.43

Benar atau salah: (a) Jika  $|\psi_1| = |\psi_2|$ , maka  $\psi_1$  dan  $\psi_2$  harus mewakili keadaan yang sama. (b) Kurva Hartree-Fock  $U(R)$  untuk keadaan elektronik dasar  $H_2^+$  menunjukkan perilaku yang benar ketika  $R \rightarrow \infty$ . (c) Kurva Hartree-Fock  $U(R)$  untuk keadaan elektronik dasar  $H_2$  menunjukkan perilaku yang benar ketika  $R \rightarrow \infty$ .

## JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL

### JAWABAN SOAL 13.4

Diketahui  $\nu = 8,65 \times 10^{13}$  Hz dan  $D_0(1H35Cl) = 4,43$  eV. Dalam pendekatan harmonik,  $D_e = D_0 + 1/2 h\nu$ . Dengan  $h = 4,135667696 \times 10^{-15}$  eV s, diperoleh  $h\nu = 4,135667696 \times 10^{-15} \times 8,65 \times 10^{13} = 0,3577$  eV. Maka  $1/2 h\nu = 0,1789$  eV dan  $D_e = 4,43 + 0,1789 = 4,6089$  eV  $\approx 4,61$  eV. Untuk isotop  $2H35Cl$ , konstanta gaya dianggap sama sehingga frekuensi berbanding terbalik dengan akar massa tereduksi.  $\mu(1H35Cl) = 1 \times 35 / (1 + 35) = 35/36 = 0,97222$  satuan massa;  $\mu(2H35Cl) = 2 \times 35 / (2 + 35) = 70/37 = 1,89189$ .  $\nu_{DCl} = \nu_{HCl} \times \sqrt{\mu_{HCl} / \mu_{DCl}} = 8,65 \times 10^{13} \times \sqrt{(0,97222 / 1,89189)} = 6,20 \times 10^{13}$  Hz. Energi titik nol  $DCl = 1/2 h\nu_{DCl} = 0,128$  eV. Karena  $D_e$  isotopik hampir sama,  $D_0(2H35Cl) = D_e - 0,128 = 4,481$  eV  $\approx 4,48$  eV.

### JAWABAN SOAL 13.5

(a) Untuk osilator Morse/anharmonik, energi vibrasi relatif terhadap dasar potensial adalah  $G(v) = h\nu_e(v + 1/2) - h\nu_e x_e(v + 1/2)^2$ . Untuk  $v = 0$ , energi titik nol adalah  $G(0) = 1/2 h\nu_e - 1/4 h\nu_e x_e$ . Karena  $D_0$  adalah kedalaman dari tingkat  $v = 0$  ke batas disosiasi, sedangkan  $D_e$  adalah kedalaman dari minimum potensial ke batas disosiasi, maka  $D_e = D_0 + G(0) = D_0 + 1/2 h\nu_e - 1/4 h\nu_e x_e$ . (b) Gunakan  $1 \text{ cm}^{-1} = 1,239841984 \times 10^{-4}$  eV.  $G(0) = [1/2(1405,65) - 1/4(23,20)] \text{ cm}^{-1} = 697,025 \text{ cm}^{-1}$ . Dalam eV:  $697,025 \times 1,239841984 \times 10^{-4} = 0,08642$  eV. Jadi  $D_e = 2,4287 + 0,08642 = 2,51512$  eV  $\approx 2,515$  eV.

## JAWABAN SOAL 13.6

Hamiltonian nonrelativistik lengkap H<sub>2</sub> memuat dua proton a dan b serta dua elektron 1 dan 2:  $H = -\hbar^2/(2m_p)\nabla_a^2 - \hbar^2/(2m_p)\nabla_b^2 - \hbar^2/(2m_e)\nabla_1^2 - \hbar^2/(2m_e)\nabla_2^2 + e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{ab}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{1a}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{1b}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{2a}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{2b}) + e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12})$ . Hamiltonian elektronik murni pada pendekatan Born-Oppenheimer diperoleh dengan menghilangkan energi kinetik inti dan tolakan inti-inti:  $H_{el} = -\hbar^2/(2m_e)\nabla_1^2 - \hbar^2/(2m_e)\nabla_2^2 - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{1a}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{1b}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{2a}) - e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{2b}) + e^2/(4\pi\epsilon_0 r_{12})$ . Jika tolakan inti ingin dimasukkan dalam Hamiltonian elektronik total, tambahkan  $e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$ .

## JAWABAN SOAL 13.7

Ekspansi yang diverifikasi adalah  $1/(x + Re)^2 = 1/Re^2 \times (1 + x/Re)^{-2}$ . Gunakan deret binomial  $(1 + y)^n = 1 + ny + n(n-1)y^2/2! + n(n-1)(n-2)y^3/3! + \dots$  dengan  $n = -2$  dan  $y = x/Re$ . Maka  $(1 + y)^{-2} = 1 - 2y + 3y^2 - 4y^3 + \dots$ . Jadi  $1/(x + Re)^2 = 1/Re^2[1 - 2x/Re + 3x^2/Re^2 - 4x^3/Re^3 + \dots]$ . Jika  $|x| \ll Re$ , suku setelah 1 dapat diabaikan sehingga  $1/(x + Re)^2 \approx 1/Re^2$ .

## JAWABAN SOAL 13.8

(a) Persamaan vibrasi dengan potensial Morse untuk  $J = 0$  adalah  $-\hbar^2/(2\mu) d^2S/dx^2 + De(1 - e^{-ax})^2 S = E_{vib} S$ . Agar eksponen tidak berdimensi, pilih  $xr = ax$ , sehingga  $B = 1/a$ . Energi dibagi dengan  $A$  agar persamaan menjadi tak berdimensi. Dari substitusi  $d^2/dx^2 = a^2 d^2/dxr^2$ , faktor energi alami adalah  $A = \hbar^2 a^2 / \mu$ . (b) Dari data contoh H<sub>2</sub>:  $De/hc = 38297 \text{ cm}^{-1}$  dan  $ve/c = 4403,2 \text{ cm}^{-1}$ . Karena  $A/hc = (ve/c)^2 / [2(De/hc)] = 4403,2^2 / (2 \times 38297) = 253,13 \text{ cm}^{-1}$ . Maka  $De,r = De/A = 38297/253,13 = 151,29$ . Nilai B dari contoh adalah  $0,51412 \text{ \AA}$ , sehingga  $a = 1/B = 1,945 \text{ \AA}^{-1}$ .

## JAWABAN SOAL 13.9

Hasil Numerov untuk contoh H<sub>2</sub> fungsi Morse mengikuti data yang diberikan dalam bab. Enam energi vibrasi terendah adalah  $E_{vib}/hc = 2169,95; 6320,01; 10216,94; 13860,73; 17251,38; \text{ dan } 20388,90 \text{ cm}^{-1}$ . Nilai  $\langle xr \rangle$  berturut-turut  $0,0440; 0,1365; 0,2360; 0,3435; 0,4605; \text{ dan } 0,5884$ . Karena  $xr = (R - Re)/B$ , maka  $\langle R \rangle = Re + B\langle xr \rangle$ , dengan  $Re = 0,741 \text{ \AA}$  dan  $B = 0,51412 \text{ \AA}$ . Diperoleh  $\langle R \rangle = 0,763; 0,811; 0,862; 0,918; 0,978; \text{ dan } 1,044 \text{ \AA}$ . Untuk  $v = 6-9$ , gunakan rumus Morse analitik sebagai cek:  $E_{vib}/hc = (v+1/2)ve/c - (v+1/2)^2 (ve/c)^2 / [4De/hc]$ . Hasilnya kira-kira  $v=6: 23273,4 \text{ cm}^{-1}; v=7: 25904,7 \text{ cm}^{-1}; v=8: 28283,0 \text{ cm}^{-1}; v=9: 30408,3 \text{ cm}^{-1}$ . Nilai Numerov yang benar harus sangat dekat jika batas dan interval dipilih cukup baik.

### JAWABAN SOAL 13.10

Dengan rumus Morse analitik sebagai pembanding Numerov,  $E_{vib}/hc = (v+1/2)214,5 - (v+1/2)^2(214,5)^2/(4 \times 12550)$ . Suku anarmoniknya adalah  $214,5^2/(50200) = 0,9168 \text{ cm}^{-1}$ . Untuk  $v = 0-5$  diperoleh: 107,02; 319,69; 530,52; 739,51; 946,67; dan  $1152,00 \text{ cm}^{-1}$ . Nilai  $v=0$  dan  $v=4$  cukup dekat dengan data eksperimen 107,19 dan  $953,01 \text{ cm}^{-1}$ ; perbedaan menunjukkan bahwa fungsi Morse sederhana tidak sepenuhnya mereproduksi kurva potensial I2.

### JAWABAN SOAL 13.11

Gunakan  $E_{vib}/hc = (v+1/2)4403,2 - (v+1/2)^2[4403,2^2/(4 \times 38297)]$ . Faktor anarmonik =  $126,53 \text{ cm}^{-1}$ . Untuk  $v = 0-5$  diperoleh 2169,96; 6320,03; 10216,97; 13860,78; 17251,47; dan  $20389,02 \text{ cm}^{-1}$ , sesuai nilai analitik dalam contoh. Tingkat terikat Morse mensyaratkan  $v + 1/2 < 2De/(hve)$ . Nilainya  $2De/(hve) = 2 \times 38297/4403,2 = 17,39$ . Maka  $v$  maksimum yang diprediksi secara formal adalah  $v = 16$ . Nilai benar yang disebutkan adalah  $v = 14$ , sehingga fungsi Morse sederhana memprediksi terlalu banyak tingkat terikat.

### JAWABAN SOAL 13.12

Fungsi gelombang internal hampiran dapat ditulis  $\psi_{N,int} = S_v(R-R_e)R^{-1} Y_{JM}(\theta, \phi)$ . Elemen volume koordinat bola relatif adalah  $d\tau = R^2 \sin\theta dR d\theta d\phi$ . Maka  $|\psi|^2 d\tau = |S_v|^2 R^{-2} |Y_{JM}|^2 R^2 \sin\theta dR d\theta d\phi = |S_v|^2 |Y_{JM}|^2 \sin\theta dR d\theta d\phi$ . Karena harmonik bola ternormalisasi,  $\int |Y_{JM}|^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$ . Akibatnya  $\langle R-R_e \rangle = \int_0^\infty |S_v|^2 (R-R_e) dR$ .

### JAWABAN SOAL 13.13

(a) Dari hukum Coulomb  $F = q_1 q_2 / (4\pi\epsilon_0 r^2)$ , dimensi  $4\pi\epsilon_0 = q^2 / (Fr^2)$ . Karena  $[F] = MLT^{-2}$ , maka  $[4\pi\epsilon_0] = Q^2 / (MLT^{-2} L^2) = Q^2 M^{-1} L^{-3} T^2$ . (b) Reduksi persamaan atom H menghasilkan satuan energi  $A = m e e^4 / [(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2] = E_h$  dan satuan panjang  $B = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m e e^2) = a_0$ . (c) Dengan  $r = a_0 r_r$  dan  $E = E_h E_r$ , persamaan Schrodinger H menjadi  $-1/2 \nabla_r^2 \psi - (1/r_r) \psi = E_r \psi$ .

### JAWABAN SOAL 13.14

Satuan atomik waktu diperoleh dari  $\hbar / E_h$ , karena  $\hbar$  berdimensi energi  $\times$  waktu. Nilainya  $2,4188843 \times 10^{-17} \text{ s}$ . Satuan atomik momen dipol listrik adalah  $e a_0 = 8,478353 \times 10^{-30} \text{ C m}$ . Kuat medan listrik berdimensi energi per muatan per panjang, sehingga satuan atomiknya

$Eh/(ea_0)$ . Nilainya  $4,359744 \times 10^{-18} \text{ J} / (1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C} \times 5,2917721 \times 10^{-11} \text{ m}) = 5,1422067 \times 10^{11} \text{ V m}^{-1}$ .

### JAWABAN SOAL 13.15

Dalam satuan atomik: (a) massa proton  $m_p \approx 1836,1527$ . (b) Besar muatan elektron = 1, tetapi muatan elektron sebagai partikel adalah -1. (c)  $h = 2\pi$  karena  $hbar = 1$ . (d) Energi dasar  $\text{He}^+ = -Z^2/2 = -2$  hartree. (e)  $1 \text{ s} = 1/(2,4188843 \times 10^{-17}) = 4,134137 \times 10^{16}$  satuan atomik waktu. (f)  $c = 137,036$  satuan atomik kecepatan. (g) Energi dasar H dengan gerak inti internal =  $-1/2 \times \mu/me$ , dengan  $\mu/me = m_p/(m_p+1) = 0,9994557$ , sehingga  $E = -0,4997279$  hartree. (h)  $1 \text{ debye} = 3,33564 \times 10^{-30} / (8,478353 \times 10^{-30}) = 0,39343$  satuan atomik momen dipol.

### JAWABAN SOAL 13.16

Untuk dua orbital 1s STO pada pusat a dan b, gunakan koordinat eliptik konfokal. Produk orbital mengandung faktor  $\exp[-\kappa(ra+rb)] = \exp[-\kappa R\xi]$ . Elemen volume dalam koordinat ini sebanding dengan  $R^3(\xi^2-\eta^2)d\xi d\eta d\phi$ . Integrasi terhadap  $\phi$  memberi  $2\pi$ , terhadap  $\eta$  memberi kombinasi polinomial  $\xi$ , dan terhadap  $\xi$  dari 1 sampai  $\infty$  menghasilkan bentuk standar  $S_{ab} = \exp(-\kappa R)[1 + \kappa R + (\kappa R)^2/3]$ . Inilah Persamaan (13.60).

### JAWABAN SOAL 13.17

Tuliskan  $H = H_a + (\kappa-1)/ra - 1/rb$ , dengan  $H_a$  orbital hidrogenik bermuatan efektif  $\kappa$  pada pusat a. Karena  $H_a 1s_a = -\kappa^2/2 1s_a$ , integral pertama memberi  $-\kappa^2/2$ . Integral kedua memberi  $(\kappa-1)\langle 1/ra \rangle$ . Untuk orbital 1s hidrogenik,  $\langle 1/ra \rangle = \kappa$ . Integral ketiga dievaluasi dengan koordinat eliptik konfokal untuk  $\langle 1/rb \rangle$ . Penggabungan ketiga hasil menghasilkan  $H_{aa}$  pada (13.61). Untuk  $H_{ab}$ , prosedurnya sama tetapi fungsi bra dan ket berada pada pusat berbeda, sehingga muncul faktor tumpang-tindih  $S_{ab}$  dan integral resonansi; setelah integrasi diperoleh bentuk (13.62).

### JAWABAN SOAL 13.18

Karena semua integral  $\text{H}_2^+$  dengan STO bergantung pada  $\kappa$  dan R melalui kombinasi  $t = \kappa R$ , energi variasi dapat dikumpulkan menjadi  $W_1 = \kappa^2 F(t) + \kappa G(t)$ . Turunan total terhadap  $\kappa$  pada R tetap memperhitungkan  $dt/d\kappa = R = t/\kappa$ . Maka  $dW/d\kappa = 2\kappa F + \kappa^2 F'(t)(t/\kappa) + G + \kappa G'(t)(t/\kappa) = \kappa[2F + tF'] + [G + tG']$ . Syarat  $dW/d\kappa = 0$  memberi  $\kappa = -[G + tG']/[2F + tF']$ .

### JAWABAN SOAL 13.19

Algoritma program: masukkan  $R$ ,  $\kappa$  awal,  $\kappa$  akhir, dan  $\Delta\kappa$ ; untuk setiap  $\kappa$  hitung  $S_{ab}$ ,  $H_{aa}$ ,  $H_{ab}$ ,  $W1 = (H_{aa}+H_{ab})/(1+S_{ab})$ , lalu  $U = W1 + 1/R$ ; simpan  $\kappa$  yang memberi  $U$  minimum. Untuk  $R$  kecil  $\kappa$  optimum cenderung lebih besar karena elektron tertarik oleh dua inti yang berdekatan; untuk  $R$  besar  $\kappa$  optimum mendekati 1 karena sistem mendekati atom H + proton. Plot  $U(R)$  dibuat dari pasangan  $R$  dan energi minimum.

### JAWABAN SOAL 13.20

Gunakan pencarian kisi dua dimensi. Langkah pertama kasar:  $R = 0,1$  sampai 6 dan  $\kappa = 0$  sampai 3 dengan interval 0,01; hitung  $U(\kappa,R) = W1 + 1/R$  untuk semua pasangan dan ambil minimum. Langkah kedua halus: telusuri sekitar minimum kasar dalam rentang  $\pm 0,01$  untuk  $R$  dan  $\kappa$  dengan interval 0,0001. Minimum ini memberi prediksi  $R_e$  dan  $\kappa$  optimum menurut fungsi percobaan.

### JAWABAN SOAL 13.21

Penyelesaian konseptual: bentuk orbital  $\phi_1$  dan  $\phi_2$  dihitung dari kombinasi  $1s_a \pm 1s_b$ . Untuk setiap frame,  $R$  diubah,  $\kappa$  dioptimasi dari syarat  $\partial U/\partial \kappa = 0$ , kemudian nilai  $\phi$  pada kisi  $xz$  dihitung untuk kontur dan permukaan 3D. Orbital ikatan memperlihatkan kerapatan di antara inti, sedangkan orbital antiikatan memperlihatkan bidang simpul antara inti.  $R_e$  diperoleh dari penyelesaian simultan  $\partial U/\partial R = 0$  dan  $\partial U/\partial \kappa = 0$ .

### JAWABAN SOAL 13.22

Untuk tiap nilai  $R$ , prosedurnya sama seperti 13.19. Orbital ikatan menggunakan kombinasi  $1s_a + 1s_b$  dan orbital antiikatan menggunakan  $1s_a - 1s_b$ . Pada  $R$  besar,  $\kappa$  optimum keduanya mendekati 1. Pada  $R$  kecil, nilai  $\kappa$  dapat berbeda karena orbital ikatan menumpuk kerapatan di daerah internuklir sedangkan orbital antiikatan memaksa simpul.

### JAWABAN SOAL 13.23

Dalam spreadsheet, kolom yang diperlukan adalah  $\kappa$ ,  $t=\kappa R$ ,  $S_{ab}(t)$ ,  $H_{aa}(\kappa,R)$ ,  $H_{ab}(\kappa,R)$ ,  $W(\kappa,R)$ , dan  $U=W+1/R$ . Gunakan fungsi MIN untuk mencari  $U$  terendah dan INDEX/MATCH atau filter untuk mengambil  $\kappa$  terkait. Ulangi untuk setiap  $R$  dan untuk orbital ikatan/antiikatan.

### JAWABAN SOAL 13.24

Refleksi  $\sigma_h$  membalik koordinat sepanjang sumbu molekul sehingga  $z$  berubah tanda, sedangkan koordinat tegak lurus tetap. Fungsi dengan paritas tertentu terhadap operasi ini akan memperoleh faktor +1 atau -1. Dengan menerapkan operasi pada bentuk angular/orbital dalam (13.79), tanda yang muncul sama dengan eigenvalue yang dinyatakan pada persamaan tersebut.

### JAWABAN SOAL 13.25

Gunakan perubahan orde ikatan. (a)  $\text{Li}_2$  mempunyai orde ikatan 1,  $\text{Li}_2^+$  orde 1/2, sehingga  $\text{Li}_2$  lebih besar De. (b)  $\text{C}_2$  memiliki orde 2;  $\text{C}_2^+$  kehilangan elektron dari orbital ikatan, orde turun menjadi 3/2, sehingga  $\text{C}_2$  lebih besar. (c)  $\text{O}_2$  memiliki orde 2;  $\text{O}_2^+$  kehilangan elektron antiikatan  $\pi^*$ , orde naik menjadi 2,5, sehingga  $\text{O}_2^+$  lebih besar. (d)  $\text{F}_2$  memiliki orde 1;  $\text{F}_2^+$  kehilangan elektron antiikatan, orde naik menjadi 1,5, sehingga  $\text{F}_2^+$  lebih besar.

### JAWABAN SOAL 13.26

Prediksi MO sederhana:  $\text{S}_2$  analog  $\text{O}_2$ : orde 2, dua elektron tak berpasangan.  $\text{S}_2^+$ : orde 2,5, satu tak berpasangan.  $\text{S}_2^-$ : orde 1,5, satu tak berpasangan.  $\text{N}_2^+$ : orde 2,5, satu tak berpasangan.  $\text{N}_2^-$ : orde 2,5, satu tak berpasangan.  $\text{F}_2^+$ : orde 1,5, satu tak berpasangan.  $\text{F}_2^-$ : orde 0,5, satu tak berpasangan.  $\text{Ne}_2^+$ : orde 0,5, satu tak berpasangan.  $\text{Na}_2^+$ : orde 0,5, satu tak berpasangan.  $\text{Na}_2^-$ : orde 0,5, satu tak berpasangan.  $\text{H}_2^-$ : orde 0,5, satu tak berpasangan.  $\text{C}_2^+$ : orde 1,5, satu tak berpasangan.  $\text{C}_2$ : orde 2, tidak ada tak berpasangan.  $\text{C}_2^-$ : orde 2,5, satu tak berpasangan.

### JAWABAN SOAL 13.27

Term dasar yang lazim dari konfigurasi MO sederhana:  $\text{S}_2$ :  $3\Sigma_g^-$ ;  $\text{S}_2^+$ :  $2\Pi_g$ ;  $\text{S}_2^-$ :  $2\Pi_g$ ;  $\text{N}_2^+$ :  $2\Sigma_g^+$ ;  $\text{N}_2^-$ :  $2\Pi_g$ ;  $\text{F}_2^+$ :  $2\Pi_g$ ;  $\text{F}_2^-$ :  $2\Pi_g$ ;  $\text{Ne}_2^+$ :  $2\Sigma_u^+$ ;  $\text{Na}_2^+$ :  $2\Sigma_g^+$ ;  $\text{Na}_2^-$ :  $2\Sigma_u^+$ ;  $\text{H}_2^-$ :  $2\Sigma_u^+$ ;  $\text{C}_2^+$ :  $2\Sigma_g^+$ ;  $\text{C}_2$ :  $1\Sigma_g^+$ ;  $\text{C}_2^-$ :  $2\Pi_u$ . Penentuan tanda g/u dan +/- mengikuti orbital terluar yang ditempati dan aturan kopling  $\Lambda$  serta spin.

### JAWABAN SOAL 13.28

Jumlah fungsi independen = degenerasi spin  $\times$  degenerasi orbital. Untuk  $\Sigma$ , degenerasi orbital 1; untuk  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ , degenerasi orbital 2 karena  $\Lambda = \pm|\Lambda|$ . Maka: (a)  $1\Sigma^-$ : 1. (b)  $3\Sigma^+$ : 3. (c)  $3\Pi$ :  $3 \times 2 = 6$ . (d)  $1\Phi$ :  $1 \times 2 = 2$ . (e)  $6\Delta$ :  $6 \times 2 = 12$ .

### JAWABAN SOAL 13.29

Level spin-orbit memiliki  $\Omega = |\Lambda + MS|$ . (a)  $1\Sigma^-$ :  $\Omega = 0$ . (b)  $3\Sigma^+$ :  $\Omega = 0$  dan 1. (c)  $3\Pi$ :  $\Lambda=1$ ,  $S=1$  memberi  $\Omega = 0, 1, 2$ . (d)  $1\Phi$ :  $\Lambda=3$ ,  $S=0$  memberi  $\Omega = 3$ . (e)  $6\Delta$ :  $\Lambda=2$ ,  $S=5/2$  memberi  $\Omega = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2$ .

### JAWABAN SOAL 13.30

Refleksi  $\sigma_v(xz)$  mengubah  $\varphi$  menjadi  $-\varphi$ , sedangkan jarak  $r_a$  dan  $r_b$  tidak berubah karena posisi terhadap dua inti tetap. Fungsi kombinasi  $\cos(m\varphi)$  bersifat genap terhadap  $\varphi \rightarrow -\varphi$ , sedangkan  $\sin(m\varphi)$  bersifat ganjil. Dengan menerapkan operasi ini ke empat kombinasi pada (13.89), dua fungsi memperoleh eigenvalue +1 dan dua fungsi memperoleh eigenvalue -1 sebagaimana ditunjukkan dalam teks.

### JAWABAN SOAL 13.31

Operator  $L_z$  mengandung turunan terhadap sudut azimut  $\varphi$ , sedangkan refleksi  $\sigma_v$  mengubah  $\varphi$  menjadi  $-\varphi$ . Jika  $L_z$  diterapkan sesudah refleksi, tanda turunan berubah; jika refleksi diterapkan sesudah  $L_z$ , hasilnya berbeda tanda. Maka  $L_z O\sigma_v \psi = -O\sigma_v L_z \psi$  untuk bagian azimutal, sehingga komutator  $[L_z, O\sigma_v]$  tidak nol secara umum.

### JAWABAN SOAL 13.32

Simetri  $1\Sigma_g^+$  mensyaratkan  $ML = 0$ , fungsi genap terhadap inversi, dan genap terhadap refleksi pada bidang yang memuat sumbu. Dalam fungsi James-Coolidge, pangkat yang mengendalikan perilaku terhadap koordinat antisimetri harus dipilih sehingga keseluruhan fungsi genap. Secara praktis, kombinasi indeks  $m, n, j$ , dan  $k$  yang menghasilkan paritas  $u$  atau refleksi negatif harus dihilangkan; hanya suku dengan simetri  $\Sigma_g^+$  yang dipertahankan.

### JAWABAN SOAL 13.33

$S_{12}$  adalah tumpang-tindih dua produk orbital, sehingga terfaktorkan menjadi  $S_{ab} \times S_{ab} = S_{ab}^2$ .  $H_{11}$  adalah integral Coulomb untuk struktur kovalen yang mengandung kontribusi  $Q$  dan tolakan inti  $1/R$ ; dalam satuan yang dipakai bentuknya  $H_{11} = Q - 1$ .  $H_{12}$  adalah integral pertukaran/resonansi yang memberi  $A$  dikurangi kontribusi tumpang-tindih  $S_{ab}^2$ , sehingga  $H_{12} = A - S_{ab}^2$ . Substitusi ketiga hasil ke rumus energi variasi  $VB$  menghasilkan persamaan (13.103).

### JAWABAN SOAL 13.34

Teorema yang digunakan: menambahkan kelipatan suatu kolom ke kolom lain tidak mengubah nilai determinan; menukar dua kolom mengubah tanda determinan; menarik faktor umum dari kolom mengalikan determinan dengan faktor tersebut. Dengan menambahkan kolom 1 ke 3 dan 2 ke 4, orbital kombinasi  $1s_a + 1s_b$  muncul. Setelah kolom 3 dikurangkan dari 1 dan kolom 4 dari 2, muncul orbital lokal  $1s_a$  dan  $1s_b$ . Penataan ulang kolom melalui pertukaran menghasilkan faktor total 4 dan determinan (13.113).

### JAWABAN SOAL 13.35

Fungsi VB  $N_2$  dibangun dari tiga pasangan ikatan  $2p_{x_a} - 2p_{x_b}$ ,  $2p_{y_a} - 2p_{y_b}$ , dan  $2p_{z_a} - 2p_{z_b}$ . Setiap pasangan dapat ditulis dengan dua susunan spin yang dipertukarkan. Ekspansi menghasilkan delapan determinan; satu sudah dituliskan, sehingga enam sisanya diperoleh dengan menukar spin pada satu, dua, atau tiga pasangan. Koefisiennya mengikuti aturan tanda: setiap pertukaran spin dalam pasangan memberi perubahan tanda relatif sehingga koefisien bergantian + dan - sesuai jumlah pertukaran ganjil/genap.

### JAWABAN SOAL 13.36

(a) Keadaan triplet  $b^3\Sigma^+$  memiliki bagian spin simetris. Karena fungsi total harus antisimetri, bagian ruang harus antisimetri terhadap pertukaran elektron. Ekspansi MO  $(1\sigma_g)(1\sigma_u)$  untuk triplet menghilangkan suku ionik dan menyisakan kombinasi kovalen Heitler-London. (b) Untuk singlet  $B^1\Sigma^+$ , bagian spin antisimetri sehingga bagian ruang simetris. Ekspansi kombinasi  $1\sigma_g$  dan  $1\sigma_u$  menyebabkan suku kovalen saling meniadakan dan suku dengan kedua elektron pada pusat yang sama bertahan; karena itu hanya suku ionik yang tersisa.

### JAWABAN SOAL 13.37

(a) Orbital  $2s^\#$  dibentuk melalui ortogonalisasi Gram-Schmidt:  $2s^\# = (2s - S1s)/(1-S^2)^{1/2}$ . Maka  $\langle 1s | 2s^\# \rangle = (S - S)/\sqrt{1-S^2} = 0$  dan normanya 1. (b) Karena  $2s = S1s + \sqrt{1-S^2}2s^\#$ , substitusi ke  $\varphi = a1s + b2s + \dots$  memberi  $\varphi = (a+Sb)1s + b\sqrt{1-S^2}2s^\# + \dots$ , sehingga  $c = a + Sb$  dan  $d = b\sqrt{1-S^2}$ . (c) Integral tumpang-tindih dua STO  $1s$  dan  $2s$  dengan eksponen  $\zeta_1$  dan  $\zeta_2$  dihitung dalam koordinat bola; integrasi radial menghasilkan  $S = 24 \zeta_1^{3/2} \zeta_2^{5/2} / [\sqrt{3}(\zeta_1 + \zeta_2)^4]$  sesuai rumus pada soal.

### JAWABAN SOAL 13.38

Prediksi sederhana dan perbandingan: BF  $1\Sigma^+$  dengan 0 tak berpasangan, cocok eksperimen  $1\Sigma^+$ . BN  $3\Pi$  dengan 2 tak berpasangan, cocok  $3\Pi$ . BeS  $1\Sigma^+$  dengan 0 tak berpasangan, cocok  $1\Sigma^+$ . BO  $2\Sigma^+$  dengan 1 tak berpasangan, cocok  $2\Sigma^+$ . NO  $2\Pi$  dengan 1 tak berpasangan, cocok  $2\Pi$ . CF  $2\Pi$  dengan 1 tak berpasangan, cocok  $2\Pi$ . CP sering diprediksi  $2\Sigma^+$  dan cocok eksperimen  $2\Sigma^+$ . NBr diprediksi triplet, eksperimen  $3\Sigma^-$ . ClO diprediksi  $2\Pi$ , cocok. BrCl tertutup kulit,  $1\Sigma^+$ , cocok.

### JAWABAN SOAL 13.39

(a) Jika orbital ikatan heteronuklir  $\phi_b = c_A\chi_A + c_B\chi_B$ , maka orbital antiikatan harus ortogonal:  $\langle\phi_b|\phi_{ab}\rangle = 0$ . Dengan memperhitungkan tumpang-tindih S, koefisien orbital antiikatan dipilih agar kontribusi proyeksi terhadap  $\phi_b$  hilang. Untuk homonuklir, karena  $c_A = c_B$ , bentuknya menyederhana menjadi kombinasi antisimetri  $\chi_A - \chi_B$ . (b) Fungsi (13.57) dan (13.58) adalah kombinasi simetris dan antisimetri dari orbital yang sama; hasil integral silang berbanding  $\langle(a+b)|(a-b)\rangle = \langle a|a\rangle - \langle a|b\rangle + \langle b|a\rangle - \langle b|b\rangle = 1 - S + S - 1 = 0$ .

### JAWABAN SOAL 13.40

Untuk reaksi kimia, metode VB sederhana sering lebih akurat secara kualitatif di daerah pemutusan ikatan karena menghasilkan produk disosiasi yang benar untuk ikatan kovalen seperti  $H_2$ . MO sederhana sering gagal pada limit disosiasi karena memberikan bobot ionik yang terlalu besar. Namun MO modern dengan SCF, korelasi elektron, dan interaksi konfigurasi dapat jauh lebih akurat daripada VB sederhana.

### JAWABAN SOAL 13.41

Nilai  $U(Re)$  eksperimen untuk  $F_2$  diperoleh dari pemilihan nol energi saat semua partikel bermuatan terpisah tak hingga. Energi atom-atom terpisah, energi disosiasi  $D_0$ , koreksi energi titik nol, dan energi elektronik atom digunakan untuk menurunkan energi molekul pada  $Re$ . Secara ringkas,  $De = D_0 + \text{energi titik nol}$ , lalu  $U(Re) = U(\infty) - De$  untuk keadaan elektronik dasar dengan acuan energi yang sama.

### JAWABAN SOAL 13.42

(a) Fungsi MO sederhana  $H_2$  termasuk spin:  $\psi_{MO} = N[1s_a(1)+1s_b(1)][1s_a(2)+1s_b(2)] \times 1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$ . (b) Fungsi VB sederhana  $H_2$  termasuk spin:  $\psi_{VB} = N[1s_a(1)1s_b(2)+1s_a(2)1s_b(1)] \times 1/\sqrt{2}[\alpha(1)\beta(2)-\beta(1)\alpha(2)]$ .

### JAWABAN SOAL 13.43

(a) Salah. Dua fungsi dapat memiliki nilai mutlak sama tetapi berbeda fase atau tanda yang secara fisik bisa ekuivalen; jika perbedaannya bukan hanya fase global, keadaan dapat berbeda meskipun magnitudo sama pada beberapa representasi. (b) Benar.  $H_2^+$  adalah sistem satu elektron; Hartree-Fock untuk satu elektron tidak memiliki masalah korelasi elektron dan memberi perilaku disosiasi yang benar. (c) Salah. Hartree-Fock determinan tunggal untuk  $H_2$  tertutup kulit tidak memberi limit disosiasi yang benar karena pada  $R \rightarrow \infty$  masih mencampurkan kontribusi ionik dan tidak menangkap korelasi statik secara memadai.

## BAB 14

### TEOREMA-TEOREMA MEKANIKA KUANTUM MOLEKULAR

Bab ini membahas teorema-teorema yang digunakan dalam mekanika kuantum molekular. Subbab 14.1 menyatakan rapat probabilitas elektron dalam kaitannya dengan fungsi gelombang. Subbab 14.2 menunjukkan cara menghitung momen dipol molekular dari fungsi gelombang. Subbab 14.3 memaparkan prosedur perhitungan fungsi gelombang Hartree-Fock suatu molekular. Subbab 14.4 sampai 14.7 membahas teorema virial dan teorema Hellmann-Feynman yang berguna untuk memahami ikatan kimia.

#### 14.1 Rapat Probabilitas Elektron

Pertanyaan pokok pada subbab ini adalah: bagaimana fungsi gelombang molekular berelektron-banyak berhubungan dengan rapat probabilitas elektron? Kita ingin mencari peluang menemukan sebuah elektron di elemen volume persegi panjang yang terletak di titik  $(x, y, z)$  dengan sisi  $dx, dy, dz$ . Fungsi gelombang elektronik  $\psi$  merupakan fungsi dari koordinat ruang dan spin dari  $n$  elektron. Ketergantungan parametrik terhadap konfigurasi inti tidak dituliskan secara eksplisit.

$$|\psi(x_1, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_n dy_n dz_n \quad (14.1)$$

Persamaan (14.1) menyatakan peluang serentak untuk menemukan elektron 1, elektron 2, dan seterusnya pada elemen volume masing-masing dengan keadaan spin tertentu. Karena spin elektron yang ditemukan di titik  $(x, y, z)$  tidak diperhatikan, peluang dijumlahkan terhadap semua keadaan spin elektron.

$$\sum_{m_{s1}} \dots \sum_{m_{sn}} |\psi|^2 dx_1 \dots dz_n \quad (14.2)$$

Untuk peluang menemukan elektron 1 di elemen volume  $dx dy dz$  pada titik  $(x, y, z)$ , lokasi elektron 2 sampai  $n$  tidak dipedulikan. Oleh karena itu, peluang diintegrasikan terhadap seluruh koordinat ruang elektron 2, 3, ...,  $n$ . Karena elektron tidak dapat dibedakan, peluang untuk elektron 1, elektron 2, dan elektron lainnya sama. Fungsi gelombang elektronik bersifat antisimetri terhadap pertukaran elektron, sedangkan  $|\psi|^2$  tidak berubah oleh pertukaran tersebut. Maka, peluang menemukan suatu elektron di  $dx dy dz$  adalah  $n$  kali peluang menemukan satu elektron tertentu di elemen volume tersebut.

$$\rho(x, y, z) = n \sum_{\text{spin}} \int \dots \int |\psi(x, y, z, x_2, \dots, z_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dx_2 \dots dz_n \quad (14.5)$$

$$\rho(r) = n \sum_{\text{spin}} \int \dots \int |\psi(r, r_2, \dots, r_n, m_{s1}, \dots, m_{sn})|^2 dr_2 \dots dr_n \quad (14.5)$$

Besaran  $\rho$  adalah rapat probabilitas elektron. Satuan atomiknya adalah elektron per bohr<sup>3</sup>. Rapat muatan elektronik rata-rata terhadap waktu adalah  $-\rho(x, y, z)$ , dengan  $-e$  adalah muatan elektron. Dalam satuan atomik, rapat muatan elektronik sama dengan  $-\rho$ . Selain muatan elektron, molekul juga memiliki muatan positif inti. Dalam praktik, istilah rapat muatan elektronik sering disingkat menjadi rapat muatan.

Rapat probabilitas elektron molekul merupakan besaran yang dapat diamati secara eksperimen melalui intensitas difraksi sinar-X pada kristal molekular atau difraksi elektron pada gas. Untuk molekul H<sub>2</sub>, jika faktor ruang fungsi gelombang VB dan MO digunakan, diperoleh:

$$\rho_{VB} = (1s_a^2 + 1s_b^2 + 2S_{ab} 1s_a 1s_b) / (1 + S_{ab}^2) \quad (14.6)$$

$$\rho_{MO} = (1s_a^2 + 1s_b^2 + 2(1s_a 1s_b)) / (1 + S_{ab}) \quad (14.6)$$

Pada titik tengah ikatan, rapat MO lebih besar daripada rapat VB. Fungsi MO, yang kurang memperhitungkan korelasi elektron dibandingkan fungsi VB, menumpuk lebih banyak muatan di antara inti. Untuk fungsi gelombang MO berelektron-banyak, rapat probabilitas elektron diperoleh dengan menjumlahkan rapat probabilitas tiap orbital molekul yang dikalikan jumlah elektron yang menghuninya:

$$\rho(x, y, z) = \sum_j n_j |\varphi_j|^2 \quad (14.7)$$

Jika  $B(r_i)$  adalah fungsi koordinat ruang elektron  $i$ , maka nilai harapan jumlah  $B$  terhadap semua elektron dapat ditulis sebagai integral tiga-dimensi terhadap rapat elektron:

$$\langle \psi | \sum_i B(r_i) | \psi \rangle = \int \rho(r) B(r) dr \quad (14.8)$$

## 14.2 Momen Dipol

Subbab ini menunjukkan cara menghitung momen dipol molekul dari fungsi gelombang. Secara klasik, momen dipol listrik  $M_{cl}$  dari sekumpulan muatan titik  $Q_i$  adalah:

$$M_{cl} = \sum_i Q_i r_i \quad (14.9)$$

$$\mu_{x,cl} = \sum_i Q_i x_i \quad (14.10)$$

Untuk distribusi muatan kontinu dengan rapat muatan  $\rho_Q(x, y, z)$ , momen dipol klasik diperoleh dengan menjumlahkan kontribusi elemen muatan infinitesimal:

$$M_{cl} = \int \rho_Q(x, y, z) \mathbf{r} \, dx \, dy \, dz, \text{ dengan } \mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} \quad (14.11)$$

Dalam mekanika kuantum, definisi momen dipol diperoleh dengan mempelajari perubahan energi ketika atom atau molekul dikenai medan listrik luar seragam  $E$ . Energi potensial suatu sistem muatan dalam medan listrik adalah:

$$V = -E \cdot M_{cl} \quad (14.13)$$

Operator momen dipol listrik ditulis:

$$\hat{M} = \sum_i Q_i \hat{r}_i = i \hat{\mu}_x + j \hat{\mu}_y + k \hat{\mu}_z \quad (14.14)$$

$$\hat{\mu}_x = \sum_i Q_i x_i, \quad \hat{\mu}_y = \sum_i Q_i y_i, \quad \hat{\mu}_z = \sum_i Q_i z_i \quad (14.15)$$

Koreksi energi orde pertama akibat medan listrik adalah  $-E \cdot \int \psi(0)^* \hat{M} \psi(0) \, d\tau$ . Dengan membandingkan bentuk ini dengan bentuk klasik, momen dipol listrik mekanika kuantum didefinisikan sebagai:

$$M = \int \psi(0)^* \hat{M} \psi(0) \, d\tau \quad (14.17)$$

Besaran ini merupakan momen dipol permanen, yaitu momen dipol sistem tanpa medan listrik luar. Medan listrik luar dapat mendistorsi fungsi gelombang dan menghasilkan momen dipol terinduksi. Momen dipol terinduksi berhubungan dengan medan listrik melalui polarisabilitas  $\alpha$ :

$$M_{ind} = \alpha E \quad (14.18)$$

Perubahan energi sistem kuantum akibat medan listrik disebut efek Stark. Efek Stark orde pertama hilang bila sistem tidak memiliki momen dipol listrik permanen. Karena operator momen dipol adalah fungsi ganjil terhadap koordinat, keadaan dengan paritas pasti memiliki momen dipol permanen nol. Akibatnya, molekul diatomik homonuklir dan molekul yang memiliki pusat simetri mempunyai momen dipol permanen nol.

Untuk molekul, operator momen dipol mencakup muatan elektronik dan muatan inti:

$$\hat{M} = \sum_i (-e r_i) + \sum_a Z_a e r_a \quad (14.20)$$

Dengan menggunakan rapat probabilitas elektron, momen dipol molekul dapat ditulis:

$$M = -e \iiint \rho(x, y, z) r \, dx \, dy \, dz + e \sum_a Z_a r_a \quad (14.21)$$

Persamaan (14.21) sama dengan hasil yang diperoleh bila elektron diperlakukan sebagai distribusi muatan kontinu dengan rapat  $-e\rho(x, y, z)$  dan momen dipol dihitung secara klasik.

### 14.3 Metode Hartree-Fock untuk Molekul

Perkembangan penting dalam kimia kuantum adalah perhitungan fungsi gelombang medan-diri konsisten atau self-consistent field (SCF) yang akurat untuk molekul diatomik dan poliatomik. Prinsip perhitungan orbital molekul SCF untuk molekul pada dasarnya sama dengan SCF atom. Pembahasan dibatasi pada konfigurasi kulit tertutup; untuk kulit terbuka, rumusnya lebih kompleks.

Fungsi gelombang Hartree-Fock molekular ditulis sebagai produk terantisimetri atau determinan Slater dari spin-orbital. Setiap spin-orbital merupakan hasil kali orbital ruang  $\varphi_i$  dan fungsi spin  $\alpha$  atau  $\beta$ . Untuk molekul kulit tertutup, energi elektronik Hartree-Fock adalah:

$$EHF = 2 \sum_i H_{core,ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (14.22)$$

$$H_{core,ii} = \langle \varphi_i(1) | -1/2 \nabla^2 - \sum_a Z_a / r_{1a} | \varphi_i(1) \rangle \quad (14.23)$$

$$J_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_i(1)\varphi_j(2) \rangle, \quad K_{ij} = \langle \varphi_i(1)\varphi_j(2) | 1/r_{12} | \varphi_j(1)\varphi_i(2) \rangle \quad (14.24)$$

Hamiltonian inti satu-elektron memuat energi kinetik satu elektron dan gaya tarik antara elektron tersebut dengan semua inti. Integral Coulomb  $J_{ij}$  menyatakan tolakan elektrostatik rata-rata antara muatan elektron dalam orbital  $i$  dan  $j$ . Integral pertukaran  $K_{ij}$  muncul dari syarat antisimetri fungsi gelombang terhadap pertukaran elektron dan tidak memiliki interpretasi klasik sederhana.

Metode Hartree-Fock mencari orbital  $\varphi_i$  yang meminimumkan integral variasional EHF dengan syarat orbital dinormalisasi dan saling ortogonal. Orbital Hartree-Fock kulit tertutup memenuhi persamaan:

$$\hat{F}(1) \varphi_i(1) = \epsilon_i \varphi_i(1) \quad (14.25)$$

$$\hat{F}(1) = \hat{H}_{core}(1) + \sum_j [2 \hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (14.26)$$

$$\hat{H}_{core}(1) = -1/2 \nabla^2 - \sum_a Z_a / r_{1a} \quad (14.27)$$

$$\hat{J}_j(1) f(1) = f(1) \int |\varphi_j(2)|^2 (1/r_{12}) \, dv_2 \quad (14.28)$$

$$\hat{K}_j(1) f(1) = \varphi_j(1) \int \varphi_j^*(2) f(2) / r_{12} dv_2 \quad (14.29)$$

Operator Fock bergantung pada eigenfungsinya sendiri, karena operator Coulomb dan pertukaran dibangun dari orbital yang belum diketahui. Karena itu, persamaan Hartree-Fock diselesaikan secara iteratif: dimulai dari tebakan awal orbital, dibentuk operator Fock, diselesaikan persamaan eigen, diperoleh orbital baru, lalu proses diulang sampai konvergen.

$$\epsilon_i = H_{core,ii} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (14.30)$$

$$EHF = 2 \sum_i \epsilon_i - \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (14.32)$$

Roothaan mengusulkan perluasan orbital ruang sebagai kombinasi linear fungsi basis satu-elektron  $\chi_s$ :

$$\varphi_i = \sum_s c_{si} \chi_s \quad (14.33)$$

Substitusi perluasan ini ke persamaan Hartree-Fock menghasilkan persamaan Roothaan:

$$\sum_s c_{si} (F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (14.34)$$

$$F_{rs} = \langle \chi_r | \hat{F} | \chi_s \rangle, \quad S_{rs} = \langle \chi_r | \chi_s \rangle \quad (14.35)$$

$$\det(F_{rs} - \epsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (14.36)$$

Persamaan Roothaan juga harus diselesaikan iteratif karena elemen matriks Fock bergantung pada orbital terhuni. Dalam praktik, istilah fungsi gelombang SCF dipakai untuk setiap fungsi gelombang yang diperoleh dari penyelesaian iteratif persamaan Roothaan, baik basisnya cukup besar untuk mendekati batas Hartree-Fock maupun tidak.

### Elemen Matriks Fock

Untuk menyelesaikan persamaan Roothaan, elemen matriks Fock harus ditulis dalam fungsi basis. Integral tolakan dua-elektron dalam basis ditulis:

$$(rs|tu) = \iint \chi_r^*(1) \chi_s(1) \chi_t^*(2) \chi_u(2) / r_{12} dv_1 dv_2 \quad (14.39)$$

$$F_{rs} = H_{core,rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} [(rs|tu) - 1/2 (ru|ts)] \quad (14.41)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_j c_{tj}^* c_{uj} \quad (14.42)$$

$$\rho = \sum_r \sum_s P_{rs} \chi_r^* \chi_s \quad (14.43)$$

$$EHF = 1/2 \sum_r \sum_s P_{rs} (F_{rs} + H_{core,rs}) + V_{NN} \quad (14.45)$$

Matriks P disebut matriks rapat atau matriks orde-ikatan. Contoh pada subbab ini memperlihatkan perhitungan SCF keadaan dasar atom helium menggunakan dua orbital tipe Slater 1s sebagai basis. Perhitungan diawali dari tebakan koefisien, dihitung matriks rapat, dibentuk elemen Fock, diselesaikan persamaan sekuler, lalu siklus diulang hingga koefisien tidak berubah. Hasil konvergen untuk basis contoh adalah  $\phi_1 = 0,842\chi_1 + 0,183\chi_2$  dan energi SCF sekitar -2,862 hartree.

### Bentuk Matriks Persamaan Roothaan

$$FC = SC\varepsilon \quad (14.57)$$

Dalam basis ortonormal, persamaan menjadi  $F'C' = C'\varepsilon$ . Dalam basis tidak ortonormal, matriks overlap S perlu ditransformasikan terlebih dahulu. Prosedur perhitungan SCF molekular pada geometri tertentu adalah: memilih basis, menghitung integral overlap, integral inti, integral dua-elektron, membuat tebakan awal orbital, membentuk matriks rapat, membentuk matriks Fock, menyelesaikan persamaan Roothaan, memperbarui matriks rapat, dan mengulangi hingga konvergen.

## 14.4 Teorema Virial

Teorema virial menghubungkan nilai harapan energi kinetik dan energi potensial untuk keadaan stasioner terikat. Misalkan V adalah energi potensial sistem dan  $q_i$  melambangkan semua koordinat Kartesius partikel. Untuk keadaan stasioner terikat, teorema virial kuantum menyatakan:

$$2\langle T \rangle = \sum_i \langle q_i (\partial V / \partial q_i) \rangle \quad (14.65)$$

Jika V merupakan fungsi homogen derajat n, yaitu  $V(sq_1, sq_2, \dots, sq_j) = s^n V(q_1, q_2, \dots, q_j)$ , maka berdasarkan teorema Euler:

$$\sum_i q_i (\partial V / \partial q_i) = nV$$

Dengan demikian teorema virial menjadi:

$$2\langle T \rangle = n\langle V \rangle \quad (14.72)$$

Untuk sistem Coulomb, energi potensial homogen derajat -1 sehingga:

$$2\langle T \rangle = -\langle V \rangle \quad (14.75)$$

$$\langle V \rangle = 2E \text{ dan } \langle T \rangle = -E \quad (14.76)$$

Hubungan ini berlaku untuk atom hidrogenik, atom berelektron-banyak, dan molekul pada keadaan stasioner terikat dengan Hamiltonian Coulomb, selama fungsi gelombang yang digunakan merupakan fungsi gelombang eksak atau fungsi variasional yang mengandung parameter skala yang telah dioptimumkan. Fungsi Hartree-Fock yang terkonvergensi memenuhi teorema virial.

Untuk molekul diatomik, energi potensial  $U(R)$  bagi gerak inti menghasilkan hubungan:

$$\langle T_{el} \rangle = -U(R) - R \frac{dU}{dR} \quad (14.94)$$

$$\langle V \rangle = 2U(R) + R \frac{dU}{dR} \quad (14.95)$$

### 14.5 Teorema Virial dan Ikatan Kimia

Teorema virial dapat digunakan untuk menganalisis perubahan energi kinetik dan energi potensial elektronik ketika ikatan kovalen terbentuk. Pada jarak kesetimbangan  $R_e$ , kurva  $U(R)$  memiliki minimum sehingga  $dU/dR = 0$ . Hubungan virial menjadi:

$$2\langle T_{el} \rangle_{R_e} = -\langle V \rangle_{R_e} \quad (14.97)$$

$$\langle T_{el} \rangle_{R_e} = -U(R_e) \quad (14.98)$$

$$\langle V \rangle_{R_e} = 2U(R_e) \quad (14.99)$$

Pada  $R = \infty$ , sistem berupa atom-atom terpisah. Jika  $U(R_e) < U(\infty)$ , maka pembentukan ikatan menurunkan energi potensial rata-rata dan menaikkan energi kinetik elektronik rata-rata. Penurunan energi potensial besarnya dua kali kenaikan energi kinetik. Dengan demikian, ikatan kovalen bukan sekadar akibat penurunan energi kinetik; pada jarak kesetimbangan, energi kinetik elektronik justru lebih besar daripada pada atom-atom terpisah.

Untuk jarak  $R$  besar, fungsi gelombang mengalami penumpukan rapat probabilitas di antara inti karena tunneling dan overlap orbital. Pada tahap awal penurunan  $R$  dari tak hingga, energi kinetik elektronik dapat menurun karena fungsi gelombang menjadi kurang kompak. Namun ketika  $R$  mendekati nilai kesetimbangan, fungsi gelombang menjadi lebih terkurung dan energi kinetik meningkat. Pada  $R$  lebih kecil dari  $R_e$ , kenaikan energi kinetik akibat penyempitan fungsi gelombang menjadi faktor penting yang menyebabkan kurva energi naik.

## 14.6 Teorema Hellmann-Feynman

Pertimbangkan sistem dengan Hamiltonian tak bergantung waktu  $\hat{H}$  yang memuat parameter  $\lambda$ . Contoh paling jelas adalah Hamiltonian elektronik molekuler yang bergantung secara parametrik pada koordinat inti. Untuk keadaan stasioner ternormalisasi yang memenuhi  $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$ , turunan energi terhadap parameter diberikan oleh teorema Hellmann-Feynman umum:

$$\partial E_n / \partial \lambda = \int \psi_n^* (\partial \hat{H} / \partial \lambda) \psi_n d\tau \quad (14.123)$$

Dalam kasus degenerasi,  $\psi_n$  harus dipilih sebagai fungsi gelombang orde-nol yang tepat untuk gangguan akibat perubahan  $\lambda$ . Teorema ini penting karena turunan energi dapat diperoleh tanpa menghitung turunan fungsi gelombang, selama fungsi gelombang yang digunakan adalah fungsi eigen yang benar.

Jika  $\lambda$  adalah koordinat inti, teorema Hellmann-Feynman mengarah pada teorema elektrostatik: gaya pada sebuah inti dalam molekul sama dengan jumlah gaya elektrostatik dari inti-inti lain dan awan rapat muatan elektron.

## 14.7 Teorema Elektrostatik

Hellmann dan Feynman menerapkan teorema umum pada molekul dengan memilih koordinat inti sebagai parameter. Untuk inti  $d$  dengan muatan  $Z_d$ , gaya efektif pada inti tersebut dapat ditulis sebagai jumlah kontribusi dari rapat elektron dan inti-inti lain. Dalam satuan atomik, elemen muatan elektronik  $-\rho dx dy dz$  memberikan gaya Coulomb pada inti, dan integrasi atas seluruh ruang menghasilkan gaya total dari awan elektron.

$$F_d = \text{gaya dari awan elektron} + \text{gaya tolak Coulomb dari inti-inti lain} \quad (14.132-14.134)$$

Dengan demikian, gaya efektif pada inti dalam molekul dapat dihitung secara elektrostatik sebagai jumlah gaya Coulomb dari inti lain dan dari awan elektron hipotetik dengan rapat muatan  $-\rho(x, y, z)$ . Rapat elektron itu sendiri diperoleh dari penyelesaian persamaan Schrödinger elektronik. Teorema ini menegaskan bahwa tidak ada gaya mekanika kuantum misterius di dalam molekul; gaya efektif pada inti bersifat elektrostatik, meskipun rapat elektron yang menyebabkannya berasal dari fungsi gelombang kuantum.

Untuk molekul diatomik, sumbu internuklir dipilih sebagai sumbu  $z$ . Karena simetri, komponen gaya  $x$  dan  $y$  pada kedua inti nol. Rapat muatan yang terletak di antara inti cenderung menarik kedua inti saling mendekat dan disebut daerah pengikatan. Rapat muatan yang terletak

“di belakang” salah satu inti cenderung menarik inti menjauh dan disebut daerah antiikatan. Batas antara daerah pengikatan dan antiikatan diberikan oleh:

$$Z_a \cos\theta_a / r_a^2 + Z_b \cos\theta_b / r_b^2 = 0 \quad (14.138)$$

Pembahasan Hellmann-Feynman menerangkan ikatan kimia melalui distribusi muatan dan gaya elektrostatik. Meskipun demikian, penjelasan ini tidak boleh melupakan peran energi kinetik yang terlihat jelas dalam analisis teorema virial.

## Ringkasan Bab

Rapat probabilitas elektron  $\rho$  dari molekul  $n$ -elektron diperoleh dengan menjumlahkan  $|\psi|^2$  terhadap semua spin, mengintegrasikan terhadap koordinat ruang  $n - 1$  elektron, dan mengalikannya dengan  $n$ . Momen dipol molekul diberikan oleh kontribusi awan elektron dan inti. Orbital molekul terbaik dalam pendekatan Hartree-Fock memenuhi persamaan Fock, dan penyelesaian komputasinya dilakukan melalui persamaan Roothaan dengan perluasan orbital dalam fungsi basis. Teorema virial menghubungkan energi kinetik dan energi potensial pada keadaan stasioner terikat; untuk potensial Coulomb berlaku  $2\langle T \rangle = -\langle V \rangle$ . Untuk molekul diatomik, teorema virial menerangkan perubahan energi kinetik dan potensial selama pembentukan ikatan. Teorema Hellmann-Feynman menyatakan bahwa turunan energi terhadap parameter sama dengan nilai harapan turunan Hamiltonian terhadap parameter tersebut. Jika parameter adalah koordinat inti, diperoleh teorema elektrostatik bahwa gaya pada inti berasal dari gaya Coulomb inti lain dan awan rapat elektron.

## SOAL

### Soal 14.1

Turunkan Persamaan (14.6) untuk  $\rho_{VB}$  dan  $\rho_{MO}$ .

### Soal 14.2

Tunjukkan bahwa  $\rho_{MO}$  pada Persamaan (14.6) lebih besar daripada  $\rho_{VB}$  pada titik tengah garis yang menghubungkan kedua inti.

### Soal 14.3

Tunjukkan bahwa momen dipol (14.9) dari suatu sistem muatan tidak bergantung pada pemilihan titik asal koordinat, asalkan sistem tersebut tidak memiliki muatan total bersih.

### Soal 14.4

(a) Jelaskan mengapa momen dipol permanen atom berelektron-banyak pada keadaan stasioner selalu nol. (b) Jelaskan mengapa momen dipol listrik permanen atom H dapat tidak nol untuk keadaan tereksitasi tertentu. (c) Tunjukkan secara kualitatif bahwa dua dari empat fungsi orde-nol yang benar pada Soal 9.23 memberikan momen dipol permanen tidak nol.

### Soal 14.5

Untuk NaCl,  $R_e = 2,36 \text{ \AA}$ . Energi ionisasi Na adalah 5,14 eV, dan afinitas elektron Cl adalah 3,61 eV. Gunakan model sederhana NaCl sebagai pasangan ion bulat yang bersentuhan untuk memperkirakan  $D_e$  dan momen dipol NaCl. Bandingkan dengan nilai eksperimen  $D_e = 4,25 \text{ eV}$  dan  $\mu = 9,0 \text{ D}$ . Satu debye (D) adalah  $3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$ .

### Soal 14.6

Buktikan bahwa operator Hartree-Fock satu-elektron (14.26) bersifat Hermitian.

### Soal 14.7

Jelaskan asal suku tambahan dalam operator Hartree-Fock molekular (14.26) dibandingkan dengan operator Hartree atom pada (11.9) dan (11.7).

### Soal 14.8

Verifikasikan bahwa integral Coulomb  $J_{ij}$  dan integral pertukaran  $K_{ij}$  dapat ditulis dengan operator Coulomb dan pertukaran sebagai  $J_{ij} = \langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle$  dan  $K_{ij} = \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle$ .

### Soal 14.9

Verifikasikan Persamaan (14.40) untuk integral  $\hat{K}_j$  dalam fungsi basis.

### Soal 14.10

(a) Gunakan definisi (14.42) dari  $P_{tu}$  untuk menunjukkan bahwa  $P_{rs} = P_{sr}^*$ , sehingga matriks rapat P adalah matriks Hermitian. (b) Tunjukkan bahwa (14.45) dapat ditulis sebagai

$E_{HF} = 1/2 \text{Tr}(P^*F + P^*H_{core}) + V_{NN}$ . (c) Verifikasikan bahwa (14.42) dapat ditulis sebagai  $P^* = 2CC^\dagger$ , dengan C matriks koefisien cuj.

#### Soal 14.11

(a) Dari (14.5), tunjukkan bahwa  $\iiint \rho \, dx \, dy \, dz = n$ . (b) Gunakan hasil (a) dan (14.43) untuk menunjukkan  $n = \sum_r \sum_s P_{rs} S_{rs} = \sum_r \sum_s P_{rs} S_{sr}^*$ . (c) Tunjukkan bahwa  $n = \text{Tr}(PS^*)$ , yang menjadi  $n = \text{Tr}(PS)$  untuk fungsi basis riil.

#### Soal 14.12

Verifikasikan persamaan untuk  $H_{core11}$  dan  $H_{core22}$  pada contoh Subbab 14.3.

#### Soal 14.13

Verifikasikan kesetaraan (14.47) untuk integral tolakan elektron.

#### Soal 14.14

Gunakan Persamaan (9.124) dari Soal 9.14 untuk memverifikasi ekspresi integral (11|22) dan (22|22) dalam contoh Subbab 14.3.

#### Soal 14.15

Untuk perhitungan SCF atom He pada Subbab 14.3, carilah taksiran awal  $c_{11}/c_{21}$  yang diberikan oleh pendekatan  $F_{rs} \approx H_{core,rs}$ .

#### Soal 14.16

(a) Verifikasikan persamaan  $F_{11}$ ,  $F_{12}$ , dan  $F_{22}$  yang tepat mendahului Persamaan (14.50).  
(b) Verifikasikan Persamaan (14.50) sampai (14.52) untuk  $F_{11}$ ,  $F_{12}$ , dan  $F_{22}$ .

#### Soal 14.17

Turunkan Persamaan (14.48) dari syarat normalisasi untuk  $\phi_1$ .

#### Soal 14.18

Verifikasikan hasil numerik  $P_{11}$ ,  $P_{12}$ ,  $P_{22}$ ,  $F_{11}$ ,  $F_{12}$ ,  $F_{22}$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ ,  $c_{11}$ , dan  $c_{21}$  pada siklus terakhir perhitungan contoh Subbab 14.3.

#### Soal 14.19

Ulangi perhitungan SCF He pada Subbab 14.3 dengan fungsi basis yang sama, tetapi mulai dari tebakan awal  $c_{11} = c_{21}$  dan  $c_{21}$  ditentukan oleh syarat normalisasi (14.48).

#### Soal 14.20

(a) Tulislah program komputer untuk melakukan perhitungan SCF atom helium pada Subbab 14.3. Input program adalah  $\zeta_1$ ,  $\zeta_2$ , dan tebakan awal  $c_{11}/c_{21}$ . Program harus menghitung semua integral dari  $\zeta_1$  dan  $\zeta_2$ , mencetak  $c_{11}$ ,  $c_{21}$ ,  $\epsilon_1$ , dan  $\epsilon_2$  untuk tiap siklus, serta menggunakan kriteria konvergensi  $|\Delta c_{11}|$  dan  $|\Delta c_{21}| < 10^{-5}$  a.u. (b) Jalankan untuk  $\zeta_1 = 1,45$  dan  $\zeta_2 = 2,91$  dengan tebakan  $c_{11}/c_{21} = 100, 10, 1, 0, -1, -10, -100$ . (c) Jalankan untuk  $\zeta_1 = 1,45363$  dan  $\zeta_2 = 2,91093$  untuk memverifikasi energi SCF yang diberikan pada akhir contoh. (d) Ubah  $\zeta_1$  dan  $\zeta_2$  masing-masing  $\pm 0,01$  dan verifikasi bahwa energi lebih tinggi daripada nilai optimum.

#### Soal 14.21

Hitung  $\rho$  untuk fungsi gelombang SCF He pada contoh Subbab 14.3 pada  $r = 0$  dan  $r = 1$  bohr.

#### Soal 14.22

Diberikan  $\phi_i = \sum c'_{si} \chi'_s$ , dengan  $\chi'_s$  ortonormal. Tunjukkan bahwa orbital  $\phi_i$  membentuk himpunan ortonormal jika matriks  $C'$  dari koefisien  $c'_{si}$  adalah uniter.

#### Soal 14.23

Manakah fungsi berikut yang homogen? Berikan derajat homogenitasnya: (a)  $x + 3yz$ ; (b)  $179$ ; (c)  $x^2/(yz^3)$ ; (d)  $(ax^3 + bxy^2)^{1/2}$ .

#### Soal 14.24

Misalkan 1 dan 2 adalah dua keadaan stasioner terikat suatu atom dengan  $E_2 > E_1$ . Pada keadaan manakah energi kinetik elektron rata-rata lebih besar?

#### Soal 14.25

Tunjukkan bahwa teorema hipervirial mengikuti dari Persamaan (7.113).

#### Soal 14.26

(a) Hitung  $\langle T \rangle$  dan  $\langle V \rangle$  untuk fungsi coba atom helium (9.56). Semua integral yang diperlukan telah dievaluasi pada Bab 9. (b) Verifikasikan bahwa teorema virial dipenuhi untuk  $\zeta = Z - 5/16$ , tetapi tidak untuk  $\zeta = Z$ .

#### Soal 14.27

Osilator harmonik satu-dimensi pada keadaan stasioner memiliki  $\langle T \rangle = 5,0 \times 10^{-19}$  J. Tentukan E dan  $\langle V \rangle$  untuk keadaan tersebut.

#### Soal 14.28

Suatu keadaan stasioner tereksitasi He memiliki energi -59,10 eV dengan nol energi dipilih seperti pada Persamaan (11.1). Tentukan  $\langle T \rangle$  untuk keadaan tersebut. Abaikan efek relativistik.

#### Soal 14.29

Sebuah partikel dikenai energi potensial  $V = ax^4 + by^4 + cz^4$ . Jika energi keadaan dasarnya 10 eV, hitung  $\langle T \rangle$  dan  $\langle V \rangle$  untuk keadaan dasar.

#### Soal 14.30

Tingkat nol energi potensial bersifat arbitrer dan kita dapat menambahkan konstanta C pada V. Jika C ditambahkan pada V, nyatakan apa yang terjadi pada  $\langle V \rangle$ ,  $\langle T \rangle$ , dan E untuk keadaan stasioner. Apakah hasil ini bertentangan dengan teorema virial? Jelaskan.

#### Soal 14.31

Buktikan bahwa untuk keadaan stasioner terikat: (a)  $\langle px \rangle = 0$ ; (b)  $\langle \partial V / \partial x \rangle = 0$ .

#### Soal 14.32

Kurva  $U(R)$  untuk keadaan elektronik repulsif molekul diatomik dapat didekati secara kasar oleh  $ae^{-bR} - c$ , dengan a, b, c positif dan  $a > c$ . Sketsalah U,  $\langle T_{el} \rangle$ , dan  $\langle V \rangle$  sebagai fungsi R untuk fungsi ini.

#### Soal 14.33

Buktikan bahwa  $\partial \langle V \rangle / \partial R$  harus tidak negatif pada  $R = R_e$ ; artinya  $\langle V \rangle$  tidak dapat meningkat ketika R menurun melewati minimum kurva  $U(R)$ . Nyatakan dan buktikan teorema bersesuaian untuk  $\langle T_{el} \rangle$ .

#### Soal 14.34

Misalkan  $\psi$  adalah fungsi gelombang lengkap molekul, dengan pendekatan Born-Oppenheimer  $\psi = \psi_e \psi_N$  tidak harus berlaku. Apakah benar bahwa  $2\langle \psi | \hat{T}_e | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{T}_N | \psi \rangle = -\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ ? Berikan alasan.

#### Soal 14.35

Diberikan  $D_e = 4,75$  eV dan  $R_e = 0,741$  Å untuk keadaan elektronik dasar H<sub>2</sub>. Tentukan  $\langle V \rangle_{Re}$ ,  $\langle V_e \rangle_{Re}$ , dan  $\langle T_e \rangle_{Re}$ .

#### Soal 14.36

Fungsi energi potensial Fues untuk vibrasi inti molekul diatomik adalah  $U(R) = U(\infty) + D_e(-2R_e/R + R_e^2/R^2)$ . Tentukan ekspresi  $\langle T_e \rangle$  dan  $\langle V \rangle$  yang diprediksi oleh potensial ini dan komentari hasilnya.

#### Soal 14.37

(a) Terapkan teorema Hellmann-Feynman umum dengan  $Z$  sebagai parameter untuk menemukan  $\langle 1/r \rangle$  bagi keadaan terikat atom hidrogenik  $\psi_{nlm}$ . (b) Karena fungsi hidrogenik dengan  $n$  sama tetapi  $l$  atau  $m$  berbeda mempunyai energi sama, pastikan fungsi  $\psi_{nlm}$  adalah fungsi orde-nol yang benar untuk gangguan perubahan  $Z$  dengan menggunakan teorema Subbab 9.6.

#### Soal 14.38

Gunakan teorema Hellmann-Feynman umum untuk menemukan  $\langle px^2 \rangle$  bagi keadaan stasioner osilator harmonik satu-dimensi. Periksa bahwa hasilnya sesuai dengan teorema virial.

#### Soal 14.39

Diferensiasikan (9.7) dan (9.14) terhadap  $\lambda$ , substitusikan hasilnya ke teorema Hellmann-Feynman umum, lalu ambil  $\lambda = 0$  untuk menurunkan persamaan teori gangguan  $E_n(1) = \langle \psi_n(0) | H' | \psi_n(0) \rangle$ .

#### Soal 14.40

Gunakan  $F_{z,a} = -\partial U / \partial z_a$  dan (14.85) untuk menunjukkan bahwa pada Gambar 14.4,  $F_{z,a} = -(\partial U / \partial R)[(z_a - z_b)/R]$ . Temukan persamaan serupa untuk  $F_{z,b}$  dan verifikasi  $F_{z,a} = -F_{z,b}$ .

#### Soal 14.41

Nilai  $R_e$  keadaan elektronik dasar HF, HCl, HBr, dan HI adalah 0,92, 1,27, 1,41, dan 1,61 Å. Permukaan yang membungkus daerah antiikatan “di belakang” proton memotong sumbu internuklir pada dua titik, salah satunya lokasi proton. Hitung jarak antara dua titik potong tersebut untuk tiap hidrogen halida.

## JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL

### Jawaban Soal 14.1

Gunakan definisi rapat elektron  $\rho(r) = 2|f(r,r_2)|^2 dr_2$  untuk H<sub>2</sub>, karena terdapat dua elektron dan jumlah spin dari fungsi singlet bernilai satu. Untuk fungsi VB, faktor ruangnya sebanding dengan  $1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)$ , dengan normalisasi  $[2(1 + S_{ab})]^{-1/2}$ . Substitusi ke  $\rho$  dan integrasi terhadap koordinat elektron 2 menghasilkan suku  $1s_a^2$ ,  $1s_b^2$ , dan suku silang  $2S_{ab}1s_a1s_b$ , sehingga  $\rho_{VB} = (1s_a^2 + 1s_b^2 + 2S_{ab}1s_a1s_b)/(1 + S_{ab})$ . Untuk fungsi MO, orbital ikatan adalah  $\phi_g = (1s_a + 1s_b)/[2(1 + S_{ab})]^{1/2}$  dan dua elektron menempatnya, sehingga  $\rho_{MO} = 2|\phi_g|^2 = (1s_a^2 + 1s_b^2 + 21s_a1s_b)/(1 + S_{ab})$ .

### Jawaban Soal 14.2

Pada titik tengah ikatan homonuklir berlaku  $1s_a = 1s_b = q$ . Maka  $\rho_{MO} = (4q^2)/(1 + S_{ab})$ , sedangkan  $\rho_{VB} = [2q^2(1 + S_{ab})]/(1 + S_{ab})$ . Selisihnya adalah  $\rho_{MO} - \rho_{VB} = 2q^2[(2/(1+S)) - ((1+S)/(1+S^2))] = 2q^2[(2(1+S^2) - (1+S)^2)/((1+S)(1+S^2))] = 2q^2[(1 - 2S + S^2)/((1+S)(1+S^2))] = 2q^2(1-S)^2/[(1+S)(1+S^2)]$ . Karena  $0 < S < 1$  untuk overlap normal, selisih ini positif. Jadi  $\rho_{MO} > \rho_{VB}$ .

### Jawaban Soal 14.3

Jika titik asal digeser sebesar  $v$ , maka posisi baru  $r_i' = r_i - v$ . Momen dipol baru  $M' = \sum Q_i r_i' = \sum Q_i (r_i - v) = \sum Q_i r_i - v \sum Q_i = M - vQ_{total}$ . Jika sistem netral,  $Q_{total} = 0$ , sehingga  $M' = M$ . Jadi momen dipol sistem netral tidak bergantung pada titik asal koordinat.

### Jawaban Soal 14.4

(a) Atom pada keadaan stasioner memiliki simetri bola atau paritas pasti; operator dipol bersifat ganjil. Integral  $\psi^* r \psi$  terhadap seluruh ruang nol karena integrandanya ganjil atau karena tidak ada arah ruang istimewa. (b) Pada atom H, keadaan tereksitasi yang degenerat

dapat dikombinasikan secara linear, misalnya campuran 2s dan 2p, sehingga tidak lagi berparitas pasti dan distribusi muatannya tidak simetris terhadap inversi. (c) Dari empat fungsi orde-nol yang benar pada masalah degenerasi  $n = 2$ , dua kombinasi linear yang mengandung campuran s-p sepanjang arah medan menghasilkan distribusi elektron lebih berat pada salah satu sisi inti, sehingga integral dipol tidak nol; dua kombinasi lain tetap menghasilkan rata-rata dipol nol.

### Jawaban Soal 14.5

Model ionik: energi untuk membentuk  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  dari atom netral memerlukan biaya  $IP(\text{Na}) - EA(\text{Cl}) = 5,14 - 3,61 = 1,53 \text{ eV}$ . Tarikan Coulomb pada jarak  $2,36 \text{ \AA}$  sebesar  $14,3996/R = 14,3996/2,36 = 6,10 \text{ eV}$ . Maka perkiraan  $De = 6,10 - 1,53 = 4,57 \text{ eV}$ . Nilai ini cukup dekat dengan eksperimen  $4,25 \text{ eV}$ . Momen dipol ion penuh  $\mu = eR = 2,36 \text{ e\AA}$ . Karena  $1 \text{ e\AA} = 4,803 \text{ D}$ ,  $\mu = 2,36 \times 4,803 = 11,34 \text{ D}$ . Nilai ini lebih besar dari eksperimen  $9,0 \text{ D}$ , menunjukkan bahwa  $\text{NaCl}$  tidak sepenuhnya ionik atau jarak/awan muatan efektif tidak sama dengan model sederhana.

### Jawaban Soal 14.6

$\hat{F} = \hat{H}_{\text{core}} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j)$ . Operator  $\hat{H}_{\text{core}}$  Hermitian karena terdiri atas operator energi kinetik  $-1/2\nabla^2$  dan potensial real. Operator Coulomb  $\hat{J}_j$  hanyalah perkalian oleh fungsi potensial real  $\int |\phi_j(2)|^2/r_{12}^2 dv_2$ , sehingga Hermitian. Operator pertukaran  $\hat{K}_j$  juga Hermitian karena  $\langle f|\hat{K}_j g \rangle = \iint f^*(1) \phi_j(1) \phi_j^*(2) g(2)/r_{12}^2 dv_2 dv_1$ , dan dengan menukar label 1 dan 2 serta mengambil konjugat diperoleh  $\langle \hat{K}_j f|g \rangle$ . Kombinasi linear real dari operator Hermitian tetap Hermitian, maka  $\hat{F}$  Hermitian.

### Jawaban Soal 14.7

Dibanding operator Hartree atom, operator Fock molekular memiliki dua perbedaan utama. Pertama, tarikan inti adalah jumlah terhadap semua inti,  $-\sum_a Z_a/r_{ia}$ , bukan satu inti tunggal  $-Z/r_i$ . Kedua, terdapat operator pertukaran  $\hat{K}_j$  yang muncul dari determinan Slater dan prinsip antisimetri Pauli. Faktor 2 pada operator Coulomb muncul karena pada konfigurasi kulit tertutup setiap orbital ruang ditempati dua elektron ber-spin berlawanan.

### Jawaban Soal 14.8

Dari definisi  $\hat{J}_j(1)f(1) = f(1)\int |\phi_j(2)|^2/r_{12}^2 dv_2$ . Maka  $\langle \phi_i(1)|\hat{J}_j(1)|\phi_i(1) \rangle = \int \phi_i^*(1)\phi_i(1)\int |\phi_j^*(2)\phi_j(2)/r_{12}^2 dv_2]dv_1 = J_{ij}$ . Untuk pertukaran,  $\hat{K}_j(1)\phi_i(1) =$

$\phi_j(1)\phi_j^*(2)\phi_i(2)/r_{12} dv_2$ . Mengalikan dengan  $\phi_i^*(1)$  dan mengintegrasikan menghasilkan  $\iint \phi_i^*(1)\phi_j(1)\phi_j^*(2)\phi_i(2)/r_{12} dv_1 dv_2 = K_{ij}$ .

### Jawaban Soal 14.9

Mulai dari  $\hat{K}_j \chi_s(1) = \phi_j(1)\phi_j^*(2)\chi_s(2)/r_{12} dv_2$ . Gunakan  $\phi_j(1) = \sum_u c_{uj}\chi_u(1)$  dan  $\phi_j^*(2) = \sum_t c_{tj}^*\chi_t^*(2)$ . Maka  $\hat{K}_j \chi_s = \sum_u \sum_t c_{uj} c_{tj}^* \chi_u(1)\chi_t^*(2)\chi_s(2)/r_{12} dv_2$ . Kalikan  $\chi_r^*(1)$ , integralkan, lalu identifikasi integral dua-elektron. Setelah penataan indeks diperoleh  $\langle \chi_r | \hat{K}_j | \chi_s \rangle = \sum_t \sum_u c_{tj}^* c_{uj} (r|t_s)$ , yaitu Persamaan (14.40).

### Jawaban Soal 14.10

(a)  $P_{rs} = 2\sum_j c_{rj}^* c_{sj}$ . Sementara  $P_{sr}^* = [2\sum_j c_{sj}^* c_{rj}]^* = 2\sum_j c_{rj}^* c_{sj} = P_{rs}$ , sehingga P Hermitian. (b) Dari  $E_{HF} = 1/2 \sum_r \sum_s P_{rs} (F_{rs} + H_{rs}) + V_{NN}$ , bentuk matriksnya adalah  $1/2 \text{Tr}(P^* F + P^* H_{core}) + V_{NN}$  dengan konvensi indeks yang sama. (c) Jika C memuat koefisien  $c_{uj}$ , maka elemen  $2CC^\dagger$  atau  $2C \bar{C}$  sesuai konvensi indeks adalah  $2\sum_j c_{rj} c_{sj}^*$ , yang merupakan konjugat dari definisi P; karena itu  $P^* = 2CC^\dagger$ .

### Jawaban Soal 14.11

(a) Integralkan  $\rho(r)$  terhadap r. Definisi  $\rho$  adalah n kali integral  $|\psi|^2$  atas koordinat n-1 elektron dan semua spin. Karena  $\psi$  ternormalisasi, hasilnya n. (b) Dari  $\rho = \sum_r \sum_s P_{rs} \chi_r^* \chi_s$ , integrasi memberi  $\int \rho dr = \sum_r \sum_s P_{rs} \int \chi_r^* \chi_s dr = \sum_r \sum_s P_{rs} S_{rs}$ . Dengan konvensi  $S_{sr}^* = S_{rs}$ , bentuk lain sama. (c) Jumlah indeks tersebut adalah jejak matriks  $PS^*$ , sehingga  $n = \text{Tr}(PS^*)$ . Jika basis riil,  $S^* = S$ .

### Jawaban Soal 14.12

Untuk STO 1s ternormalisasi dengan eksponen  $\zeta$ , nilai harapan energi kinetik adalah  $\zeta^2/2$  dan nilai harapan tarikan inti He adalah  $-2\zeta$ . Maka  $H_{core11} = \zeta^2/2 - 2\zeta_1$  dan  $H_{core22} = \zeta^2/2 - 2\zeta_2$ . Dengan  $\zeta_1 = 1,45$  diperoleh  $1,45^2/2 - 2(1,45) = 1,05125 - 2,90 = -1,84875 \approx -1,8488$ . Dengan  $\zeta_2 = 2,91$  diperoleh  $2,91^2/2 - 5,82 = 4,23405 - 5,82 = -1,58595 \approx -1,5860$ .

### Jawaban Soal 14.13

Integral  $(rs|tu) = \iint \chi_r^*(1)\chi_s(1)\chi_t^*(2)\chi_u(2)/r_{12} dv_1 dv_2$ . Pertukaran r dan s memberi konjugasi pada pasangan fungsi di elektron 1; untuk fungsi riil nilainya sama. Pertukaran t dan u sama untuk elektron 2. Pertukaran pasangan elektron ( $1 \leftrightarrow 2$ ) mengubah  $(rs|tu)$  menjadi  $(tu|rs)$ ,

tetapi  $r_{12}$  dan volume integrasi tidak berubah. Kombinasi ketiga simetri menghasilkan delapan kesetaraan pada (14.47).

### Jawaban Soal 14.14

Gunakan perluasan  $1/r_{12}$  dan fakta bahwa hanya suku  $l = 0$  yang bertahan untuk orbital  $1s$ . Integral radial kemudian direduksi menjadi integral eksponensial standar  $\int r^n e^{-ar} dr$ . Untuk (22|22) hasilnya  $5\zeta^2/8$ ; dengan  $\zeta_2 = 2,91$  diperoleh 1,81875. Untuk (11|22), substitusi  $\zeta_1$  dan  $\zeta_2$  pada ekspresi radial campuran menghasilkan 1,1826 sebagaimana tercantum dalam contoh.

### Jawaban Soal 14.15

Dengan pendekatan  $F \approx H_{\text{core}}$ , persamaan sekuler adalah  $\det(H - \epsilon S) = 0$ . Memakai  $H_{11} = -1,8488$ ,  $H_{22} = -1,5860$ ,  $H_{12} = -1,8826$ , dan  $S_{12} = 0,8366$ . Akar rendah  $\epsilon$  memberi rasio dari  $(H_{21} - \epsilon S_{21})c_{11} + (H_{22} - \epsilon)c_{21} = 0$ , sehingga  $c_{11}/c_{21} = -(H_{22} - \epsilon)/(H_{21} - \epsilon S_{21})$ . Evaluasi numerik memberi rasio sekitar 1,5, sesuai keterangan contoh.

### Jawaban Soal 14.16

(a) Substitusi  $b = 2$  ke  $F_{rs} = H_{rs} + \sum_t \sum_u P_{tu} [(r_s|t_u) - 1/2(r_u|t_s)]$ . Kelompokkan suku  $P_{11}$ ,  $P_{12} = P_{21}$ , dan  $P_{22}$  untuk memperoleh ekspresi  $F_{11}$ ,  $F_{12}$ ,  $F_{22}$  sebelum (14.50). (b) Masukkan nilai integral dua-elektron:  $(11|11) = 0,9062$ ,  $(11|12) = 0,9033$ ,  $(11|22) = 1,1826$ ,  $(12|12) = 0,9536$ ,  $(12|22) = 1,2980$ ,  $(22|22) = 1,8188$ . Koefisien yang muncul adalah setengah atau kombinasi dari integral tersebut sehingga diperoleh  $F_{11} = -1,8488 + 0,4531P_{11} + 0,9033P_{12} + 0,7058P_{22}$ ,  $F_{12} = -1,8826 + 0,45165P_{11} + 0,8391P_{12} + 0,6490P_{22}$ , dan  $F_{22} = -1,5860 + 0,7058P_{11} + 1,2980P_{12} + 0,9094P_{22}$ .

### Jawaban Soal 14.17

Normalisasi  $\phi_1 = c_{11}\chi_1 + c_{21}\chi_2$  memberi  $1 = c_{11}^2 + c_{21}^2 + 2c_{11}c_{21}S_{12}$  untuk koefisien riil. Definisikan  $k = c_{11}/c_{21}$ , sehingga  $c_{11} = kc_{21}$ . Maka  $1 = c_{21}^2(k^2 + 1 + 2kS_{12})$ . Karena  $c_{21}$  positif dipilih,  $c_{21} = (1 + k^2 + 2kS_{12})^{-1/2}$ , yaitu Persamaan (14.48).

### Jawaban Soal 14.18

Dengan  $c_{11} = 0,842$  dan  $c_{21} = 0,183$ , diperoleh  $P_{11} = 2c_{11}^2 \approx 1,418$ ,  $P_{12} = 2c_{11}c_{21} \approx 0,308$ ,  $P_{22} = 2c_{21}^2 \approx 0,067$ . Substitusi ke (14.50)-(14.52) menghasilkan  $F_{11} \approx -0,881$ ,  $F_{12} \approx -0,940$ ,  $F_{22} \approx -0,1245$ . Penyelesaian  $\det(F - \epsilon S) = 0$  menghasilkan  $\epsilon_1 \approx -0,918$  dan  $\epsilon_2 \approx 2,809$ .

Rasio eigenvektor akar rendah memberi kembali  $c_{11} \approx 0,842$  dan  $c_{21} \approx 0,183$  sehingga siklus konvergen.

### Jawaban Soal 14.19

Untuk  $c_{11} = c_{21}$ ,  $k = 1$ . Dari (14.48),  $c_{21} = [1+1+2S_{12}]^{-1/2} = [2+1,6732]^{-1/2} = 0,522$ ; jadi  $c_{11} = c_{21} = 0,522$ . Matriks rapat awal  $P_{11} = P_{12} = P_{22} \approx 0,545$ . Setelah iterasi Fock-Roothaan, koefisien bergerak menuju nilai konvergen yang sama dengan contoh, yaitu  $c_{11} \approx 0,842$  dan  $c_{21} \approx 0,183$ , karena solusi SCF akhir tidak bergantung pada tebakan awal yang wajar.

### Jawaban Soal 14.20

Algoritma program: hitung  $S$ ,  $H_{core}$ , integral dua-elektron dari  $\zeta_1$  dan  $\zeta_2$ ; dari rasio  $k$  hitung  $c_{11}$  dan  $c_{21}$ ; bentuk  $P$ ; bentuk  $F$ ; selesaikan masalah eigen umum  $\det(F - \epsilon S) = 0$ ; pilih akar rendah; hitung eigenvektor dan normalisasi; ulangi sampai  $|\Delta c_{11}|$  dan  $|\Delta c_{21}| < 10^{-5}$ . Untuk  $\zeta_1 = 1,45$  dan  $\zeta_2 = 2,91$  berbagai tebakan rasio positif maupun negatif yang tidak patologis akan konvergen ke  $c_{11} \approx 0,842$  dan  $c_{21} \approx 0,183$ . Untuk  $\zeta_1 = 1,45363$  dan  $\zeta_2 = 2,91093$  diperoleh energi SCF sekitar  $-2,8616726$  hartree. Perubahan  $\zeta_1$  atau  $\zeta_2$  sebesar  $\pm 0,01$  menaikkan energi karena pasangan eksponen tersebut berada dekat minimum variasional.

### Jawaban Soal 14.21

Untuk He kulit tertutup,  $\rho(r) = 2|\phi_1(r)|^2$ . Dengan  $\phi_1 = 0,842\chi_1 + 0,183\chi_2$  dan  $\chi = 2\zeta^{3/2}e^{-\zeta r}Y_{00} = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta r}$ . Pada  $r = 0$ ,  $\chi_1(0) = (1,45^3/\pi)^{1/2} \approx 0,985$ ,  $\chi_2(0) = (2,91^3/\pi)^{1/2} \approx 2,802$ .  $\phi(0) \approx 0,842(0,985) + 0,183(2,802) = 1,342$ . Maka  $\rho(0) = 2(1,342)^2 \approx 3,60$  elektron/bohr<sup>3</sup>. Pada  $r=1$ ,  $\chi_1 \approx 0,985e^{-1,45} = 0,231$ ,  $\chi_2 \approx 2,802e^{-2,91} = 0,153$ .  $\phi(1) \approx 0,222$ ;  $\rho(1) \approx 0,099$  elektron/bohr<sup>3</sup>.

### Jawaban Soal 14.22

Overlap orbital adalah  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_s \sum_t c'_{si} c'_{tj} \langle \chi'_s | \chi'_t \rangle$ . Karena basis ortonormal,  $\langle \chi'_s | \chi'_t \rangle = \delta_{st}$ , sehingga overlap =  $\sum_s c'_{si} c'_{sj} = (C' \dagger C')_{ij}$ . Jika  $C'$  uniter,  $C' \dagger C' = I$ . Maka  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$  dan orbital ortonormal.

### Jawaban Soal 14.23

(a)  $x + 3yz$  tidak homogen karena  $x$  berderajat 1, sedangkan  $yz$  berderajat 2. (b) 179 homogen derajat 0 karena konstanta tidak berubah oleh penskalaan. (c)  $x^2/(yz^3)$  memiliki

derajat  $2 - 1 - 3 = -2$ , jadi homogen derajat  $-2$ . (d)  $(ax^3 + bxy^2)^{1/2}$  homogen: di dalam akar semua suku berderajat 3, sehingga fungsi total berderajat  $3/2$ .

### Jawaban Soal 14.24

Untuk atom dengan potensial Coulomb, teorema virial memberi  $\langle T \rangle = -E$ . Jika  $E_2 > E_1$ , maka  $-E_2 < -E_1$ . Jadi energi kinetik rata-rata lebih besar pada keadaan 1 yang energinya lebih rendah.

### Jawaban Soal 14.25

Persamaan (7.113) menyatakan bahwa untuk keadaan stasioner nilai harapan komutator  $[H, G]$  adalah nol. Pilih operator  $G$  sebagai virial generator, misalnya  $G = \sum_i q_i p_i$ . Evaluasi komutator dengan  $T$  menghasilkan  $2T$ , sedangkan komutator dengan  $V$  menghasilkan  $-\sum_i q_i \partial V / \partial q_i$ . Menyetarakan nilai harapan komutator dengan nol diperoleh teorema hipervirial  $2\langle T \rangle = \sum_i \langle q_i \partial V / \partial q_i \rangle$ .

### Jawaban Soal 14.26

Untuk fungsi coba He  $\psi =$  produk dua orbital 1s bereksponen  $\zeta$ , energi rata-rata adalah  $E(\zeta) = \zeta^2 - 2Z\zeta + (5/8)\zeta$  dalam hartree. Maka  $\langle T \rangle = \zeta^2$  dan  $\langle V \rangle = -2Z\zeta + (5/8)\zeta$ . Kondisi virial  $2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0$  memberi  $2\zeta^2 - 2Z\zeta + (5/8)\zeta = 0$ , sehingga  $\zeta = Z - 5/16$ . Untuk  $\zeta = Z$ , ruas kiri menjadi  $(5/8)Z$ , tidak nol, maka teorema virial tidak dipenuhi.

### Jawaban Soal 14.27

Untuk osilator harmonik,  $V = 1/2kx^2$  homogen derajat 2, sehingga  $2\langle T \rangle = 2\langle V \rangle$  dan  $\langle T \rangle = \langle V \rangle$ . Diberikan  $\langle T \rangle = 5,0 \times 10^{-19}$  J, maka  $\langle V \rangle = 5,0 \times 10^{-19}$  J dan  $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = 1,0 \times 10^{-18}$  J.

### Jawaban Soal 14.28

Untuk atom dengan potensial Coulomb,  $\langle T \rangle = -E$ . Energi  $E = -59,10$  eV, maka  $\langle T \rangle = 59,10$  eV.

### Jawaban Soal 14.29

Potensial  $V = ax^4 + by^4 + cz^4$  homogen derajat 4. Teorema virial memberi  $2\langle T \rangle = 4\langle V \rangle$ , sehingga  $\langle T \rangle = 2\langle V \rangle$ . Energi total  $E = \langle T \rangle + \langle V \rangle = 3\langle V \rangle = 10$  eV. Jadi  $\langle V \rangle = 10/3 = 3,33$  eV dan  $\langle T \rangle = 20/3 = 6,67$  eV.

### Jawaban Soal 14.30

Jika  $V$  diganti  $V + C$ , maka  $\langle V \rangle$  bertambah  $C$ ,  $\langle T \rangle$  tidak berubah, dan  $E$  bertambah  $C$ . Tidak ada kontradiksi dengan teorema virial karena teorema virial menggunakan turunan koordinat  $q_i \partial V / \partial q_i$ . Konstanta  $C$  memiliki turunan nol, sehingga tidak mempengaruhi gaya atau hubungan virial dalam bentuk umum.

### Jawaban Soal 14.31

(a) Untuk keadaan stasioner terikat, nilai harapan posisi tidak berubah terhadap waktu. Dari persamaan Ehrenfest  $d\langle x \rangle / dt = \langle p_x \rangle / m = 0$ , maka  $\langle p_x \rangle = 0$ . (b) Momentum rata-rata juga tidak berubah terhadap waktu pada keadaan stasioner. Dari  $d\langle p_x \rangle / dt = -\langle \partial V / \partial x \rangle = 0$ , maka  $\langle \partial V / \partial x \rangle = 0$ .

### Jawaban Soal 14.32

$U(R) = ae^{-bR} - c$ , sehingga  $dU/dR = -ab e^{-bR}$ . Dari rumus diatomik,  $\langle T_{el} \rangle = -U - R dU/dR = -ae^{-bR} + c + abR e^{-bR} = c + a e^{-bR}(bR - 1)$ . Selanjutnya  $\langle V \rangle = 2U + R dU/dR = 2ae^{-bR} - 2c - abR e^{-bR} = a e^{-bR}(2 - bR) - 2c$ . Sketsa:  $U$  menurun monoton dari  $a - c$  menuju  $-c$ ;  $\langle T_{el} \rangle$  cenderung  $c$  pada  $R$  besar dan memiliki perubahan sesuai faktor  $(bR - 1)$ ;  $\langle V \rangle$  cenderung  $-2c$  pada  $R$  besar.

### Jawaban Soal 14.33

Pada  $R_e$ ,  $dU/dR = 0$  dan  $\langle V \rangle = 2U + R dU/dR$ . Turunkan terhadap  $R$ :  $d\langle V \rangle / dR = 2U' + U' + RU'' = 3U' + RU''$ . Pada  $R_e$ ,  $U' = 0$ , sehingga  $d\langle V \rangle / dR = R_e U''(R_e)$ . Karena  $R_e$  adalah minimum,  $U''(R_e) \geq 0$ , maka  $d\langle V \rangle / dR \geq 0$ . Untuk  $\langle T_{el} \rangle = -U - RU'$ , turunannya  $d\langle T_{el} \rangle / dR = -2U' - RU''$ , sehingga pada  $R_e$  bernilai  $-R_e U''(R_e) \leq 0$ . Jadi saat  $R$  meningkat melewati  $R_e$ ,  $\langle T_{el} \rangle$  menurun; atau saat  $R$  menurun melewati  $R_e$ ,  $\langle T_{el} \rangle$  meningkat.

### Jawaban Soal 14.34

Benar untuk keadaan stasioner terikat lengkap dengan Hamiltonian Coulomb nonrelativistik dan koordinat semua partikel, karena potensial Coulomb homogen derajat  $-1$  terhadap semua koordinat partikel. Teorema virial lengkap memberi  $2\langle T_{el} + T_N \rangle = -\langle V \rangle$ . Pendekatan Born-Oppenheimer tidak diperlukan untuk teorema lengkap ini; yang diperlukan adalah fungsi gelombang lengkap merupakan keadaan stasioner terikat Hamiltonian lengkap.

### Jawaban Soal 14.35

Ambil nol energi pada inti dan elektron terpisah; untuk dua atom H terpisah  $U(\infty)=2(-13,60)=-27,20$  eV. Karena  $D_e=4,75$  eV,  $U(R_e)=U(\infty)-D_e=-31,95$  eV. Pada minimum,  $\langle T \rangle_{R_e}=-U(R_e)=31,95$  eV dan  $\langle V \rangle_{R_e}=2U(R_e)=-63,90$  eV. Tolakan inti  $V_{NN} = 14,3996/R_e(\text{\AA})=14,3996/0,741=19,43$  eV. Maka  $\langle V \rangle_{R_e} = \langle V \rangle_{R_e} - V_{NN} = -63,90 - 19,43 = -83,33$  eV.

### Jawaban Soal 14.36

Untuk  $U(R)=U_\infty+D_e(-2R_e/R+R_e^2/R^2)$ , turunan  $U'=D_e(2R_e/R^2 - 2R_e^2/R^3)$ . Maka  $\langle T \rangle = -U - RU' = -U_\infty - D_e(-2R_e/R+R_e^2/R^2) - D_e(2R_e/R - 2R_e^2/R^2) = -U_\infty + D_e(R_e^2/R^2)$ . Selanjutnya  $\langle V \rangle = 2U + RU' = 2U_\infty + 2D_e(-2R_e/R+R_e^2/R^2)+D_e(2R_e/R-2R_e^2/R^2)=2U_\infty - 2D_e R_e/R$ . Komentar: energi kinetik meningkat sebagai  $1/R^2$  saat R kecil, sedangkan potensial efektif memiliki suku tarik  $1/R$ ; bentuk ini mirip pemisahan energi kinetik dan potensial pada sistem Coulomb sederhana.

### Jawaban Soal 14.37

Energi atom hidrogenik  $E_n = -Z^2/(2n^2)$  dalam satuan atomik. Hamiltonian  $H = T - Z/r$ . Maka  $\partial H/\partial Z = -1/r$ . Teorema Hellmann-Feynman memberi  $\partial E_n/\partial Z = \langle -1/r \rangle$ . Karena  $\partial E_n/\partial Z = -Z/n^2$ , diperoleh  $\langle 1/r \rangle = Z/n^2$ . Degenerasi terhadap l dan m tidak menjadi masalah karena gangguan perubahan Z bersimetri bola dan komutatif dengan  $L^2$  serta  $L_z$ ; fungsi  $\psi_{nlm}$  tetap dapat dipilih sebagai fungsi orde-nol yang benar.

### Jawaban Soal 14.38

Hamiltonian osilator harmonik  $H = px^2/(2m)+1/2kx^2$ . Pilih parameter  $1/m$  atau m. Dengan parameter m,  $\partial H/\partial m = -px^2/(2m^2)$ . Energi  $E_n = (n+1/2)\hbar(k/m)^{1/2}$ , sehingga  $\partial E_n/\partial m = -E_n/(2m)$ . Teorema Hellmann-Feynman memberi  $-\langle px^2 \rangle/(2m^2) = -E_n/(2m)$ , sehingga  $\langle px^2 \rangle = mE_n$ . Maka  $\langle T \rangle = \langle px^2 \rangle/(2m) = E_n/2$ , sesuai virial karena  $\langle T \rangle = \langle V \rangle = E/2$ .

### Jawaban Soal 14.39

Misalkan  $H(\lambda)=H_0+\lambda H'$  dan  $H(\lambda)\psi_n(\lambda)=E_n(\lambda)\psi_n(\lambda)$ . Teorema Hellmann-Feynman memberi  $dE_n/d\lambda = \langle \psi_n(\lambda) | H' | \psi_n(\lambda) \rangle$ . Pada  $\lambda=0$ ,  $\psi_n(0)$  adalah fungsi tak terganggu, sehingga  $(dE_n/d\lambda)_{\lambda=0} = \langle \psi_n(0) | H' | \psi_n(0) \rangle$ . Koefisien turunan pertama energi adalah  $E_n(1)$ , maka  $E_n(1) = \langle \psi_n(0) | H' | \psi_n(0) \rangle$ .

### Jawaban Soal 14.40

$R = [(x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2]^{1/2}$ . Maka  $\partial R / \partial z_a = (z_a - z_b) / R$  dan  $\partial R / \partial z_b = (z_b - z_a) / R$ . Karena  $U$  hanya fungsi  $R$ ,  $\partial U / \partial z_a = (dU/dR)(z_a - z_b) / R$ , sehingga  $F_{z,a} = -\partial U / \partial z_a = -(dU/dR)(z_a - z_b) / R$ . Demikian pula  $F_{z,b} = -\partial U / \partial z_b = -(dU/dR)(z_b - z_a) / R = +(dU/dR)(z_a - z_b) / R$ . Maka  $F_{z,a} = -F_{z,b}$ .

### Jawaban Soal 14.41

Pada sumbu internuklir di belakang proton, ambil proton di  $z=0$  dan halogen di  $z=R$ . Titik potong selain proton berada pada  $z=-x$ . Pada batas,  $Z_a \cos\theta_a / r_a^2 + Z_b \cos\theta_b / r_b^2 = 0$ . Untuk daerah ini  $\cos\theta_a = -1$ ,  $\cos\theta_b = -1$ ? Dengan penentuan arah Berlin pada sumbu belakang proton, bentuk batas yang digunakan untuk jarak dari proton adalah  $x = R / (\sqrt{Z_b} - 1)$  dengan  $Z_a = 1$ . Maka HF ( $Z=9$ ):  $x = 0,92 / (3 - 1) = 0,46 \text{ \AA}$ . HCl ( $Z=17$ ):  $x = 1,27 / (\sqrt{17} - 1) = 1,27 / 3,123 = 0,41 \text{ \AA}$ . HBr ( $Z=35$ ):  $x = 1,41 / (\sqrt{35} - 1) = 1,41 / 4,916 = 0,29 \text{ \AA}$ . HI ( $Z=53$ ):  $x = 1,61 / (\sqrt{53} - 1) = 1,61 / 6,280 = 0,26 \text{ \AA}$ . Nilai ini menunjukkan daerah antiikatan di belakang proton semakin sempit ketika muatan inti halogen meningkat.

## BAB 15

# STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL

### 15.1 Metode Ab Initio, Fungsional Kerapatan, Semiempiris, dan Mekanika Molekul

Fungsi gelombang elektronik molekul poliatomik bergantung pada jarak ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral rotasi pada ikatan tunggal. Parameter-parameter ini menentukan konformasi molekul. Perlakuan teoretis lengkap terhadap molekul poliatomik pada prinsipnya menghitung fungsi gelombang elektronik untuk berbagai nilai parameter tersebut, lalu memilih geometri kesetimbangan sebagai susunan yang meminimumkan energi elektronik beserta tolakan antarnuklir.

Empat pendekatan utama dalam perhitungan sifat molekul ialah metode ab initio, metode semiempiris, metode fungsional kerapatan, dan metode mekanika molekul. Metode semiempiris memakai Hamiltonian yang disederhanakan dan parameter yang disesuaikan terhadap data eksperimen atau hasil ab initio. Contohnya ialah perlakuan Hückel MO untuk hidrokarbon terkonjugasi.

Perhitungan ab initio, atau first principles, memakai Hamiltonian yang benar dan tidak menggunakan data eksperimen kecuali konstanta fisika fundamental. Namun istilah ab initio tidak berarti hasilnya seratus persen benar, sebab pendekatan seperti Hartree-Fock SCF masih menggunakan determinan spin-orbital satu elektron dan himpunan basis berhingga.

Metode fungsional kerapatan tidak berusaha menghitung fungsi gelombang molekul secara eksplisit, tetapi menghitung kerapatan probabilitas elektron dan energi elektronik sebagai fungsi dari kerapatan tersebut. Metode mekanika molekul bukan metode mekanika kuantum; molekul dipandang sebagai kumpulan atom yang dihubungkan oleh ikatan, dan energinya dinyatakan melalui konstanta gaya peregangan, pembengkokan, torsi, dan parameter lain.

### 15.2 Istilah Elektronik Molekul Poliatomik

Pada molekul poliatomik, operator kuadrat momentum sudut spin elektronik total,  $S^2$ , berkomutasi dengan Hamiltonian elektronik jika interaksi spin-orbit diabaikan. Karena itu keadaan elektronik dapat diklasifikasikan sebagai singlet, doublet, triplet, dan seterusnya menurut nilai  $2S + 1$ . Untuk molekul yang mengandung atom berat, interaksi spin-orbit dapat membuat  $S$  bukan bilangan kuantum yang baik.

Untuk molekul poliatomik linear, komponen momentum sudut orbital elektronik sepanjang sumbu molekul berkomutasi dengan Hamiltonian elektronik. Maka klasifikasi seperti  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ , beserta tanda +, -, g, dan u dapat digunakan. Untuk molekul poliatomik nonlinier, tidak ada operator momentum sudut orbital yang berkomutasi dengan Hamiltonian elektronik; klasifikasi didasarkan pada operasi simetri kelompok titik molekul.

Contoh penting adalah H<sub>2</sub>O yang pada geometri kesetimbangan termasuk kelompok titik C<sub>2v</sub>. Operasi simetri yang relevan ialah E, C<sub>2</sub>(z),  $\sigma_v(xz)$ , dan  $\sigma_v(yz)$ . Fungsi gelombang elektronik dapat dipilih sebagai fungsi eigen dari semua operator simetri tersebut. Kombinasi eigenvalue yang konsisten membentuk spesies simetri A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, dan B<sub>2</sub>. Spesies A<sub>1</sub> dengan semua eigenvalue +1 disebut spesies simetri total.

Istilah elektronik H<sub>2</sub>O diberi label dengan spesies simetri dan multiplisitas spin, misalnya 3A<sub>1</sub>. Huruf A dan B menunjukkan keadaan nondegenerat secara orbital, sedangkan E, T, G, dan H masing-masing menyatakan degenerasi orbital lipat dua, tiga, empat, dan lima.

### 15.3 Perlakuan SCF MO untuk Molekul Poliatomik

Hamiltonian elektronik nonrelativistik murni untuk molekul poliatomik, dalam satuan atomik, memuat energi kinetik elektron, tarikan elektron-inti, dan tolakan elektron-elektron. Jika tolakan antarelektron diabaikan, fungsi gelombang orde nol berupa produk fungsi ruang satu elektron. Dengan memasukkan spin dan antisimetri, bentuknya menjadi produk terantisimetri spin-orbital molekul.

Fungsi Hartree-Fock SCF adalah fungsi variasi terbaik yang berbentuk produk terantisimetri spin-orbital. Perbaikan di luar Hartree-Fock memerlukan metode korelasi elektron. Orbital molekul biasanya dinyatakan sebagai kombinasi linear fungsi basis, dan koefisiennya diperoleh dari persamaan Roothaan.

Orbital molekul diklasifikasikan menurut spesies simetri kelompok titik molekul. Pada H<sub>2</sub>O, MO dapat memiliki simetri a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>1</sub>, atau b<sub>2</sub>. Setiap MO menampung dua elektron dengan spin berlawanan. Untuk konfigurasi kulit tertutup, fungsi gelombang MO umumnya berupa satu determinan Slater dan menghasilkan keadaan singlet dengan spesies simetri total.

Untuk keadaan kulit terbuka terdapat dua pendekatan penting. ROHF memakai orbital ruang yang sama untuk pasangan elektron, sedangkan UHF mengizinkan orbital ruang berbeda bagi elektron spin  $\alpha$  dan spin  $\beta$ . UHF sering memberikan energi lebih rendah, tetapi dapat mengalami kontaminasi spin karena bukan fungsi eigen S<sup>2</sup>.

$$H_{el} = -1/2 \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_a Z_a / r_{ia} + \sum_i \sum_{\{j>i\}} 1/r_{ij}$$

## 15.4 Fungsi Basis

Sebagian besar metode mekanika kuantum molekul memulai perhitungan dengan memilih himpunan fungsi basis  $\chi_r$  untuk mengekspansikan orbital molekul. Kecukupan himpunan basis merupakan syarat penting keberhasilan perhitungan.

Pada metode LCAO, fungsi basis sering dipilih sebagai orbital atom. Orbital tipe Slater atau STO memiliki perilaku fisik yang baik di dekat inti, tetapi integral tiga-pusat dan empat-pusat sulit dihitung. Boys mengusulkan fungsi tipe Gaussian atau GTF karena produk dua Gaussian berpusat berbeda dapat direduksi menjadi satu Gaussian pada pusat ketiga sehingga integral jauh lebih cepat dihitung.

Himpunan basis minimal berisi satu fungsi untuk setiap orbital atom kulit inti dan valensi. Himpunan double-zeta mengganti setiap STO minimal dengan dua STO yang berbeda eksponen orbitalnya. Triple-zeta memakai tiga fungsi. Split-valence memakai lebih dari satu fungsi untuk orbital valensi tetapi hanya satu untuk orbital inti.

Fungsi polarisasi ditambahkan untuk mengizinkan bentuk orbital atom berubah selama pembentukan molekul. Fungsi difus dengan eksponen kecil diperlukan untuk anion, pasangan bebas, kompleks ikatan hidrogen, dan sistem yang memiliki kerapatan elektron pada jarak jauh dari inti.

Notasi basis Gaussian seperti STO-3G, 3-21G, 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-31+G\*, cc-pVDZ, cc-pVTZ, dan aug-cc-pVDZ menyatakan tingkat kontraksi, pemisahan valensi, fungsi polarisasi, serta fungsi difus. Tanda bintang atau notasi (d,p) menunjukkan penambahan fungsi polarisasi; awalan aug menunjukkan fungsi difus pada semua atom.

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k \exp(-\alpha r_b^2)$$

$$\chi_r = \sum_u d_{ur} g_u$$

## 15.5 Perlakuan SCF MO terhadap H<sub>2</sub>O

Air merupakan contoh molekul C<sub>2v</sub> yang sangat berguna untuk memperlihatkan hubungan antara simetri dan orbital molekul. Dengan memilih bidang molekul sebagai yz dan sumbu x tegak lurus bidang, fungsi basis minimal dapat dikombinasikan menjadi orbital simetri yang tergolong a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, atau b<sub>2</sub>.

Dalam keadaan dasar kulit tertutup, orbital terisi H<sub>2</sub>O dapat ditulis sebagai 1a<sub>1</sub>, 2a<sub>1</sub>, 1b<sub>2</sub>, 3a<sub>1</sub>, dan 1b<sub>1</sub>. Orbital 1a<sub>1</sub> terutama bersifat orbital inti oksigen 1s; 2a<sub>1</sub> dan 1b<sub>2</sub> terutama berkaitan dengan ikatan O-H; 3a<sub>1</sub> dan 1b<sub>1</sub> memiliki karakter pasangan bebas pada oksigen.

Analisis simetri menyederhanakan persamaan sekuler karena hanya fungsi basis dengan spesies simetri sama yang dapat bercampur. Karena itu determinan sekuler besar dapat dipecah menjadi blok-blok lebih kecil menurut spesies simetri.

## 15.6 Analisis Populasi dan Orde Ikatan

Analisis populasi Mulliken membagi kerapatan elektron orbital molekul ke fungsi basis atomik dan pasangan fungsi basis. Populasi bersih memberi perkiraan jumlah elektron yang terkait dengan suatu fungsi basis, sedangkan populasi tumpang-tindih memberikan gambaran kontribusi ikatan antaratom.

Jika kontribusi populasi tumpang-tindih antaratom bernilai positif besar, orbital tersebut bersifat mengikat. Jika bernilai negatif besar, orbital bersifat antiikatan. Jika mendekati nol, orbital dianggap tidak mengikat. Muatan atom Mulliken diperoleh dari selisih antara nomor atom valensi dengan populasi gross atom tersebut.

Orde ikatan Mulliken dapat dipakai sebagai ukuran kekuatan ikatan relatif, tetapi nilainya bergantung pada himpunan basis sehingga tidak boleh dipandang sebagai besaran observabel unik.

## 15.7 Potensial Elektrostatik Molekul, Permukaan Molekul, dan Muatan Atom

Potensial elektrostatik molekul pada suatu titik ditentukan oleh kontribusi muatan inti positif dan kerapatan elektron negatif. Daerah potensial negatif biasanya menandai wilayah kaya elektron dan cenderung menarik elektrofil atau kation. Daerah potensial positif menandai wilayah miskin elektron dan cenderung menarik nukleofil atau anion.

Permukaan kerapatan elektron digunakan untuk memvisualisasi bentuk molekul. Peta potensial elektrostatik pada permukaan molekul membantu menafsirkan polaritas, arah ikatan hidrogen, dan situs reaktivitas.

Muatan atom bukan observabel mekanika kuantum langsung. Berbagai skema seperti Mulliken, CHELP, CHELPG, Merz-Singh-Kollman, dan Natural Population Analysis dapat memberikan nilai berbeda karena didasarkan pada definisi pembagian kerapatan elektron yang berbeda.

$$\varphi(P) = \sum_a Z_a / (4\pi\epsilon_0 r_{aP}) - \int \rho(r) / (4\pi\epsilon_0 |r_P - r|) d\tau$$

## 15.8 Orbital Molekul Terlokalisasi

Orbital molekul kanonik hasil SCF sering tersebar pada seluruh molekul. Transformasi uniter terhadap orbital terisi dapat menghasilkan orbital terlokalisasi yang lebih sesuai dengan gambaran kimia klasik seperti ikatan dua-pusat dan pasangan bebas.

Untuk H<sub>2</sub>O, orbital terlokalisasi dapat ditafsirkan sebagai orbital inti oksigen, dua orbital ikatan O-H, dan dua orbital pasangan bebas oksigen. Fungsi gelombang determinan yang dibangun dari orbital terlokalisasi tetap identik dengan determinan yang dibangun dari orbital kanonik jika transformasinya uniter.

Orbital terlokalisasi bermanfaat untuk interpretasi ikatan kimia, tetapi energi orbital terlokalisasi tidak mempunyai status yang sama dengan energi orbital kanonik dalam teorema Koopmans.

## 15.9 Perlakuan SCF MO terhadap Metana, Etana, dan Etilena

Metana, etana, dan etilena menunjukkan peran simetri dalam pembentukan orbital molekul. Pada metana, kombinasi simetri orbital 1s hidrogen berinteraksi dengan orbital valensi karbon yang sesuai simetri sehingga membentuk orbital ikatan C-H.

Pada etana, orbital ikatan sigma C-C dan C-H dapat dianalisis sebagai kombinasi orbital atom karbon dan hidrogen. Konformasi staggered dan eclipsed terkait dengan perubahan energi rotasi internal.

Pada etilena, orbital  $\pi$  terisi berasal dari tumpang-tindih orbital 2p karbon yang tegak lurus bidang molekul. Orbital  $\pi$  ini menjelaskan kepalanaran etilena dan hambatan besar terhadap rotasi sekitar ikatan C=C. LUMO etilena adalah orbital  $\pi$  antiikatan.

## 15.10 Geometri Molekul

Permukaan energi potensial molekul menyatakan energi sebagai fungsi koordinat inti. Geometri kesetimbangan terletak pada minimum lokal permukaan energi potensial. Optimasi geometri mencari koordinat inti yang membuat gradien energi nol dan matriks gaya menunjukkan minimum.

Koordinat molekul dapat ditulis sebagai koordinat Kartesius atau koordinat internal, misalnya panjang ikatan, sudut ikatan, dan sudut dihedral. Z-matrix adalah bentuk umum koordinat internal dalam program kimia kuantum.

Perhitungan geometri bergantung pada metode dan basis. Hasil Hartree-Fock sering memberi panjang ikatan yang kurang akurat dibanding metode yang memasukkan korelasi elektron, tetapi tetap penting sebagai dasar konseptual dan titik awal perhitungan yang lebih tinggi.

### 15.11 Pencarian Konformasi

Molekul fleksibel dapat memiliki banyak konformasi karena rotasi pada ikatan tunggal. Pencarian konformasi bertujuan menemukan minimum global dan minimum lokal penting pada permukaan energi potensial.

Jumlah konformasi meningkat sangat cepat dengan jumlah derajat kebebasan torsi. Karena itu pencarian sistematis penuh sering tidak praktis untuk molekul besar. Metode seperti pencarian Monte Carlo, dinamika molekul, algoritme genetik, dan pemilihan berdasarkan pengetahuan struktur sering digunakan.

Pada biomolekul, masalah konformasi menjadi sangat sulit karena jumlah kemungkinan struktur sangat besar dan medan gaya mekanika molekul memiliki kesalahan yang dapat terakumulasi.

### 15.12 Frekuensi Vibrasi Molekul

Optimasi geometri hanya memberi energi pada titik stasioner. Inti tetap bergetar di sekitar posisi kesetimbangan, sehingga energi titik nol vibrasi harus diperhitungkan untuk prediksi perbedaan energi yang akurat.

Frekuensi vibrasi diperoleh dari turunan kedua energi terhadap koordinat inti, yaitu matriks Hessian. Pada minimum lokal semua frekuensi nyata. Pada titik sadel orde  $n$  terdapat  $n$  frekuensi imajiner.

Perhitungan frekuensi membantu penafsiran spektrum inframerah. Untuk molekul poliatomik besar, penugasan pita vibrasi secara benar hampir selalu memerlukan dukungan perhitungan mekanika kuantum.

$$E_{\text{ZPE}} = 1/2 \sum_i h\nu_i$$

### 15.13 Sifat Termodinamika

Sifat termodinamika gas ideal molekul dapat dihitung dari kontribusi translasi, rotasi, vibrasi, dan elektronik melalui fungsi partisi. Data geometri, massa, momen inersia, dan frekuensi vibrasi diperlukan untuk menghitung energi dalam, entalpi, entropi, dan energi bebas Gibbs.

Frekuensi vibrasi harmonik dari perhitungan *ab initio* sering dikalikan faktor skala untuk memperbaiki kesalahan sistematis akibat pendekatan metode dan basis.

### 15.14 Program Kimia Kuantum *Ab Initio*

Berbagai program kimia kuantum tersedia untuk melakukan perhitungan *ab initio*, DFT, semiempiris, dan mekanika molekul. Program tersebut menyediakan optimasi geometri, energi titik tunggal, frekuensi vibrasi, orbital molekul, muatan atom, peta potensial elektrostatik, dan sifat molekul lain.

Pemilihan program biasanya ditentukan oleh jenis metode yang diperlukan, ukuran sistem, lisensi, antarmuka, ketersediaan visualisasi, dan kemampuan komputasi.

### 15.15 Melakukan Perhitungan *Ab Initio*

Perhitungan *ab initio* umumnya dimulai dengan menentukan struktur awal molekul, muatan total, multiplisitas spin, metode, dan himpunan basis. Setelah itu dilakukan optimasi geometri, pemeriksaan frekuensi, dan analisis sifat.

Geometri awal yang buruk dapat menyebabkan optimasi gagal atau menuju minimum yang tidak diinginkan. Oleh sebab itu, pemeriksaan kimiawi terhadap struktur awal, konformasi, dan keadaan spin sangat penting.

Hasil perhitungan harus dibaca secara kritis: konvergensi SCF, konvergensi optimasi, frekuensi imajiner, nilai energi, satuan, dan konsistensi metode harus diperiksa sebelum interpretasi kimia dilakukan.

### 15.16 Mempercepat Perhitungan Hartree-Fock

Perhitungan Hartree-Fock menjadi mahal karena jumlah integral tolakan elektron meningkat kira-kira sebagai pangkat empat jumlah fungsi basis. Berbagai strategi digunakan untuk mempercepat perhitungan, termasuk penyaringan integral kecil, simetri molekul, metode direct SCF, dan teknik aproksimasi integral.

Untuk sistem besar, pemilihan basis yang efisien dan pemanfaatan simetri dapat mengurangi biaya komputasi secara signifikan tanpa kehilangan informasi kimia utama.

### 15.17 Efek Pelarut

Banyak reaksi dan sifat molekul terjadi dalam pelarut, bukan fase gas. Efek pelarut dapat dimodelkan secara eksplisit dengan memasukkan molekul pelarut, atau secara kontinu dengan mengganti pelarut sebagai medium dielektrik.

Model kontinu seperti PCM menggambarkan molekul terlarut berada dalam rongga yang dikelilingi medium dengan konstanta dielektrik tertentu. Model ini efisien untuk memperkirakan pengaruh polaritas pelarut terhadap energi, geometri, momen dipol, dan muatan.

Untuk ikatan hidrogen spesifik atau interaksi lokal kuat, model kontinu sering perlu dilengkapi dengan beberapa molekul pelarut eksplisit.

### Ringkasan Istilah Kunci Bab 15

Istilah	Makna ringkas
Ab initio	Perhitungan dari prinsip pertama memakai Hamiltonian benar dan konstanta fundamental.
SCF	Prosedur medan konsisten sendiri untuk menentukan orbital molekul optimum.
RHF/ROHF/UHF	Varian Hartree-Fock untuk kulit tertutup dan kulit terbuka.
Fungsi basis	Fungsi matematis untuk mengekspansikan orbital molekul.
GTF/CGTF	Gaussian-type function dan contracted Gaussian-type function.
Fungsi polarisasi	Fungsi basis 1 lebih tinggi yang memberi fleksibilitas bentuk orbital.
Fungsi difus	Fungsi basis berjangkauan jauh dengan eksponen kecil.

Analisis populasi	Pembagian kerapatan elektron ke atom atau fungsi basis.
ESP/MSESP	Potensial elektrostatik molekul dan peta pada permukaan molekul.
ZPE	Energi titik nol vibrasi molekul.

## SOAL

### Soal 15.1

Verifikasilah bahwa Persamaan (15.3) merupakan spesies simetri yang mungkin untuk  $C_{2v}$ .

### Soal 15.2

Tentukan spesies simetri yang mungkin untuk  $C_2$ .

### Soal 15.3

Berapa banyak fungsi gelombang molekul independen yang bersesuaian dengan (a) suku  $3E$  dan (b) suku  $1E$ ?

### Soal 15.4

Hitung jumlah CGTF pada perhitungan  $C_3H_7OH$  dengan basis (4s2p/2s), dan pada perhitungan DZ untuk  $C_4H_9OH$ .

### Soal 15.5

Untuk  $C_4H_9OH$ , tentukan jumlah CGTF untuk basis STO-3G, 3-21G, 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-31+G\*, cc-pVTZ, cc-pVQZ, dan aug-cc-pVDZ.

### Soal 15.6

Hitung jumlah GTF primitif dan terkontraksi untuk  $Si_2O_6H_{24}$  dengan basis STO-3G, 3-21G, dan 6-31G\*.

### Soal 15.7

Gunakan CCCBDB untuk mencari energi elektronik, momen dipol, dan geometri kesetimbangan NH<sub>3</sub> pada HF/6-31G\* dan HF/cc-pVDZ.

### Soal 15.8

Ulangi soal 15.7 untuk konformer gauche dan anti butana, sertakan sudut dihedral CCCC dan komentar momen dipol.

### Soal 15.9

Gunakan spreadsheet untuk melakukan fitting kuadrat terkecil STO 1s dengan kombinasi linear ternormalisasi dari tiga Gaussian s.

### Soal 15.10

Buktikan hubungan penskalaan eksponen orbital pada fitting STO dengan tiga GTO.

### Soal 15.11

Gunakan Basis Set Exchange untuk mencari fungsi basis 6-31G\*\* untuk H dan 6-31G\* untuk C.

### Soal 15.12

Berikan contoh molekul yang energi HF/6-31G\* dan HF/6-31G\*\* sama.

### Soal 15.13

Untuk formaldehida, tentukan orbital simetri basis minimal, jumlah MO sigma dan pi, kontribusi AO penting, serta ukuran maksimum determinan sekuler.

### Soal 15.14

Tentukan orbital simetri basis minimal dan spesiesnya untuk cis-1,2-difluoroetilena.

### Soal 15.15

Gambarkan MO 1a<sub>1</sub>, 3a<sub>1</sub>, 1b<sub>1</sub>, 4a<sub>1</sub>, dan 2b<sub>2</sub> dari air.

### Soal 15.16

Berikan bentuk konstanta normalisasi untuk orbital simetri pada Persamaan (15.13).

**Soal 15.17**

Jelaskan pada spesies M, M<sup>+</sup>, atau M<sup>-</sup> manakah elektron tereksitasi menempati MO yang didekati oleh orbital virtual keadaan dasar M.

**Soal 15.18**

Buktikan teorema Koopmans:  $E_{HF} - E_{k,HF,aproks} = \epsilon_k$  untuk penghilangan elektron dari MO ke-k.

**Soal 15.19**

Tuliskan orbital simetri untuk perhitungan basis minimal H<sub>2</sub>.

**Soal 15.20**

Untuk H<sub>2</sub>O dengan orbital 3d pada O, tentukan AO 3d mana yang dapat berkontribusi pada setiap MO terisi berdasarkan simetri.

**Soal 15.21**

Gunakan energi HF/cc-pVnZ H<sub>2</sub>O untuk n = 3,4,5 dan n = 3-6 guna mengekstrapolasi limit CBS dengan Persamaan (15.23).

**Soal 15.22**

Gunakan rumus Karton-Martin untuk mengekstrapolasi energi HF/aug-cc-pVQZ, pV5Z, dan pV6Z H<sub>2</sub>O ke limit CBS.

**Soal 15.23**

Buktikan hubungan normalisasi dan jumlah populasi Mulliken.

**Soal 15.24**

Verifikasilah integral tumpang-tindih H<sub>2</sub>O yang diberikan pada Bagian 15.6.

**Soal 15.25**

Verifikasilah populasi bersih, populasi tumpang-tindih antaratom, dan populasi gross H<sub>2</sub>O.

**Soal 15.26**

Gunakan hukum Coulomb untuk menunjukkan potensial listrik titik P akibat muatan titik Q.

**Soal 15.27**

Pada gambar H<sub>2</sub><sup>+</sup> keadaan dasar, sketsalah lintasan gradien dalam bidang gambar.

**Soal 15.28**

Jelaskan perubahan label MO etilena jika sumbu x dan z dipertukarkan.

**Soal 15.29**

Bahas normalisasi MO metana dengan koefisien C<sub>1s</sub> lebih dari 1, ubah 2a<sub>1</sub> memakai STO 2s nonortogonal, dan verifikasi normalisasi.

**Soal 15.30**

Untuk orbital simetri etilena, tentukan kontribusi utama pada delapan MO kanonik terisi dan sketsalah MO tersebut.

**Soal 15.31**

Kerjakan analisis simetri/kontribusi MO terkait metana, etana, atau etilena sesuai bagian 15.10.

**Soal 15.32**

Gunakan program kimia kuantum untuk membandingkan geometri/energi molekul sebagaimana diminta teks.

**Soal 15.33**

Lakukan optimasi geometri dan interpretasi energi untuk sistem yang ditentukan pada soal.

**Soal 15.34**

Gunakan Z-matrix atau koordinat internal untuk menyusun input perhitungan geometri.

**Soal 15.35**

Analisis hasil optimasi geometri dan bandingkan dengan data eksperimen atau metode lain.

**Soal 15.36**

Gunakan prosedur pencarian konformasi untuk menemukan konformer minimum.

**Soal 15.37**

Bandingkan energi konformer dan jelaskan stabilitas relatifnya.

**Soal 15.38**

Klasifikasikan mode normal menurut spesies simetri.

**Soal 15.39**

Hitung sifat termodinamika dari frekuensi vibrasi dan data geometri.

**Soal 15.40**

Gunakan hasil frekuensi untuk menghitung koreksi energi termal atau energi bebas.

**Soal 15.41**

Gunakan program ab initio untuk menampilkan orbital molekul dan menafsirkan karakter ikatan.

**Soal 15.42**

Lakukan perhitungan energi/struktur dengan metode dan basis yang ditentukan.

**Soal 15.43**

Bandingkan hasil beberapa metode atau basis dan jelaskan tren akurasi/biaya.

**Soal 15.44**

Gunakan visualisasi mode vibrasi untuk mengidentifikasi gerak atom dalam molekul.

**Soal 15.45**

Lakukan perhitungan HF/6-31G\* frekuensi vibrasi molekul yang diminta dan tafsirkan spektrum IR.

**Soal 15.46**

Untuk vinil klorida, hitung frekuensi vibrasi HF/6-31G\*, skala frekuensi, bandingkan dengan eksperimen, dan estimasi ZPE.

#### **Soal 15.47**

Tampilkan MO terisi dan LUMO H<sub>2</sub>O pada HF/6-31G\*, jelaskan karakter, tanda lobus, energi orbital, dan simetri.

#### **Soal 15.48**

Ulangi soal 15.47 untuk C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> dan tentukan apakah tiap MO bersifat sigma atau pi.

#### **Soal 15.49**

Buat peta MESP formamida, etena, benzena, dan siklopropana; nyatakan daerah paling negatif dan positif.

#### **Soal 15.50**

Hitung muatan ESP H<sub>2</sub>O dengan metode MK, CHELP, CHELPG dan bandingkan dengan Mulliken.

#### **Soal 15.51**

Berdasarkan peta ESP benzena, prediksi struktur dimer benzena yang lebih mungkin: sandwich atau T.

#### **Soal 15.52**

Lakukan perhitungan titik tunggal HF/3-21G H<sub>2</sub>O pada beberapa sudut HOH dan cari sudut minimum energi.

#### **Soal 15.53**

Susun Z-matrix untuk optimasi parsial C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> staggered dan eclipsed, lalu hitung penghalang rotasi internal.

#### **Soal 15.54**

Gunakan CORINA untuk membangun model dan koordinat CH<sub>3</sub>OH dan HC(O)OH.

**Soal 15.55**

Gunakan ChemDB untuk menjawab soal 15.54.

**Soal 15.56**

Optimasi dan frekuensi NH<sub>3</sub> dari geometri planar dan nonplanar; tentukan penghalang inversi.

**Soal 15.57**

Optimasi dua konformer HCOOH dengan dihedral OCOH 0° dan 180°, bandingkan geometri, dipol, energi, dan ZPE.

**Soal 15.58**

Optimasi parsial n-butana untuk berbagai sudut dihedral CCCC dan estimasi penghalang gauche-anti.

**Soal 15.59**

Hitung geometri, momen dipol, dan frekuensi konformer N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> serta beda energi 0 K.

**Soal 15.60**

Ulangi soal 15.59 untuk propena, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>.

**Soal 15.61**

Untuk perhitungan STO basis minimal H<sub>2</sub>, tentukan jumlah integral tolakan elektron berbeda yang perlu dihitung.

**Soal 15.62**

Gunakan aturan Slater untuk menghitung eksponen orbital atom H, He, C, N, O, S, dan Ar, lalu bandingkan dengan nilai optimum literatur.

# JAWABAN LENGKAP DAN RINCI SEMUA SOAL

## JAWABAN SOAL 15.1

Untuk  $C_{2v}$ , operasi E,  $C_2$ ,  $\sigma_v(xz)$ , dan  $\sigma_v(yz)$  masing-masing memiliki eigenvalue  $\pm 1$ , tetapi kombinasi eigenvalue harus mengikuti tabel perkalian grup. Kombinasi yang sah adalah  $A_1=(1,1,1,1)$ ,  $A_2=(1,1,-1,-1)$ ,  $B_1=(1,-1,1,-1)$ , dan  $B_2=(1,-1,-1,1)$ . Kombinasi lain gagal karena, misalnya,  $C_2 \times \sigma_v(xz) = \sigma_v(yz)$  sehingga eigenvalue ketiganya harus sama dengan hasil kali dua eigenvalue pertama.

## JAWABAN SOAL 15.2

Grup  $C_2$  hanya memiliki E dan  $C_2$ . Karena  $C_2^2=E$ , eigenvalue  $C_2$  adalah +1 atau -1. Maka ada dua spesies simetri: A dengan karakter (E=1,  $C_2=1$ ) dan B dengan karakter (E=1,  $C_2=-1$ ).

## JAWABAN SOAL 15.3

Huruf E menyatakan degenerasi orbital lipat dua. Untuk  $3E$ , ada 2 fungsi ruang dikali 3 fungsi spin, total 6 fungsi keadaan. Untuk  $1E$ , ada 2 fungsi ruang dikali 1 fungsi spin, total 2 fungsi keadaan.

## JAWABAN SOAL 15.4

$C_3H_7OH = C_3H_8O$ . Untuk basis (4s2p/2s), tiap C dan O memiliki 4 fungsi s + 2 set p = 4 + 6 = 10 CGTF; tiap H memiliki 2 CGTF. Total = 4 atom berat  $\times 10 + 8 H \times 2 = 56$  CGTF. Untuk  $C_4H_9OH = C_4H_{10}O$  dengan DZ minimal: C/O masing-masing 10 CGTF dan H masing-masing 2 CGTF, total  $5 \times 10 + 10 \times 2 = 70$  CGTF.

## JAWABAN SOAL 15.5

$C_4H_9OH = C_4H_{10}O$ . STO-3G memakai basis minimal: C/O masing-masing 5 CGTF, H 1, total  $5 \times 5 + 10 = 35$ . 3-21G dan 6-31G memberi C/O masing-masing 9 dan H 2, total  $5 \times 9 + 20 = 65$ . 6-31G\* menambah 6 d pada tiap C/O:  $65 + 5 \times 6 = 95$ . 6-31G\*\* menambah 3 p pada tiap H:  $95 + 30 = 125$ . 6-31+G\* menambah 4 fungsi difus pada tiap C/O:  $95 + 20 = 115$ . Nilai cc-pVTZ, cc-pVQZ, dan aug-cc-pVDZ bergantung definisi kontraksi tabel basis; cara menghitungnya adalah menjumlahkan semua fungsi terkontraksi pada C, O, dan H dari Basis Set Exchange.

### JAWABAN SOAL 15.6

Si<sub>24</sub>O<sub>60</sub>H<sub>24</sub> dihitung dengan menjumlahkan primitif dan CGTF per atom dari definisi basis. STO-3G: jumlah CGTF minimal = Si 9, O 5, H 1 sehingga total CGTF = 24×9 + 60×5 + 24 = 540; primitif = 3×540 = 1620. 3-21G: gunakan jumlah kontraksi masing-masing dari definisi basis untuk Si, O, H; total diperoleh dengan 24×N(Si)+60×N(O)+24×N(H). 6-31G\*: rumus sama, dengan tambahan fungsi d pada Si dan O sesuai definisi Pople.

### JAWABAN SOAL 15.7

Langkah penyelesaian: buka CCCBDB, pilih NH<sub>3</sub>, pilih metode HF dan basis 6-31G\* serta cc-pVDZ, lalu catat energi elektronik, momen dipol, panjang ikatan N-H, dan sudut H-N-H. Bandingkan: basis lebih besar biasanya mengubah energi menjadi lebih rendah dan geometri sedikit lebih stabil.

### JAWABAN SOAL 15.8

Konformer anti butana mempunyai momen dipol mendekati nol karena simetri dan kompensasi dipol ikatan; konformer gauche mempunyai momen dipol tidak nol karena susunan tidak sepenuhnya saling meniadakan. Energi anti umumnya lebih rendah daripada gauche pada tingkat sederhana.

### JAWABAN SOAL 15.9

Integral kesalahan tiga dimensi berubah menjadi  $I = 4\pi \int_0^\infty (S-G3N)^2 r^2 dr$  karena fungsi s bersimetri bola dan elemen volume adalah  $r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi$ . Spreadsheet dibuat dengan kolom r, S(r), G3, G3<sup>2</sup>r<sup>2</sup>, G3N, dan kontribusi  $4\pi \Delta r (S-G3N)^2 r^2$ . Solver meminimumkan I terhadap tiga eksponen dan tiga koefisien.

### JAWABAN SOAL 15.10

Jika  $S(r,\zeta) = \zeta^{3/2} \pi^{-1/2} \exp(-\zeta r)$ , maka perubahan variabel  $r' = \zeta r$  menunjukkan bentuk fungsi terskala. GTO dengan eksponen  $\alpha \zeta^2$  memiliki lebar radial yang terskala sama. Karena koefisien  $c_i$  tidak berubah, kombinasi  $\sum c_i G_i(r,\zeta)$  memberikan pendekatan terhadap STO dengan eksponen  $\zeta$ .

### JAWABAN SOAL 15.11

Jawaban diperoleh dari Basis Set Exchange. Untuk H pada 6-31G\*\*, basis berisi fungsi s split-valence dan fungsi polarisasi p. Untuk C pada 6-31G\*, basis berisi fungsi inti s terkontraksi, fungsi valensi s/p split-valence, dan fungsi polarisasi d.

### JAWABAN SOAL 15.12

Contohnya molekul yang tidak mengandung H atau He; pada sistem seperti CO<sub>2</sub>, 6-31G\* dan 6-31G\*\* sama karena tanda bintang kedua hanya menambahkan polarisasi pada H/He.

### JAWABAN SOAL 15.13

Formaldehida termasuk C<sub>2v</sub>. Dengan x tegak lurus bidang, orbital p<sub>x</sub> membentuk orbital  $\pi$ , sedangkan orbital s, p<sub>y</sub>, dan p<sub>z</sub> membentuk orbital  $\sigma$ . Jumlah MO sama dengan jumlah fungsi basis minimal. MO terisi mencakup orbital inti, ikatan C-H, ikatan C=O sigma, orbital pi C=O, serta pasangan bebas O. Determinan sekuler terbesar adalah blok simetri dengan fungsi basis terbanyak.

### JAWABAN SOAL 15.14

cis-1,2-difluoroetilena dianalisis dengan operasi simetri kelompok titiknya. Fungsi basis H, F, dan C dikombinasikan menjadi jumlah dan selisih yang berubah sebagai spesies simetri. Orbital dalam bidang membentuk  $\sigma$ , orbital tegak lurus bidang membentuk  $\pi$ .

### JAWABAN SOAL 15.15

1a<sub>1</sub> air adalah orbital inti O 1s; 3a<sub>1</sub> terutama pasangan bebas/ikatan dengan simetri a<sub>1</sub>; 1b<sub>1</sub> adalah pasangan bebas O p<sub>x</sub>; 4a<sub>1</sub> dan 2b<sub>2</sub> adalah orbital virtual/antiikatan yang memiliki simpul terhadap kombinasi ikatan O-H.

### JAWABAN SOAL 15.16

Konstanta normalisasi N untuk kombinasi linear  $\phi = N(\chi_1 \pm \chi_2 \pm \dots)$  diperoleh dari syarat  $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ . Jika dua fungsi setara memiliki overlap S, maka  $N = 1/\sqrt{2 \pm 2S}$ . Untuk lebih banyak fungsi,  $N = 1/\sqrt{(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij})}$ .

### JAWABAN SOAL 15.17

Orbital virtual keadaan dasar M paling langsung mendekati orbital yang ditempati elektron dalam keadaan tereksitasi netral M, bukan ion M<sup>+</sup> atau M<sup>-</sup>. Pada M<sup>+</sup> jumlah elektron berkurang; pada M<sup>-</sup> orbital tambahan mengalami relaksasi karena tolakan elektron berubah.

### JAWABAN SOAL 15.18

Energi determinan HF tertutup dapat ditulis sebagai jumlah kontribusi satu-elektron ditambah interaksi Coulomb dan pertukaran. Jika satu elektron dari MO k dihilangkan tanpa merelaksasi orbital, selisih energi molekul netral dan ion sama dengan energi orbital  $\epsilon_k$ . Ini adalah bentuk teorema Koopmans.

### JAWABAN SOAL 15.19

Untuk H<sub>2</sub> basis minimal, orbital simetri adalah kombinasi simetris dan antisimetri:  $\sigma_g = N(1s_a + 1s_b)$  dan  $\sigma_u = N(1s_a - 1s_b)$ , dengan N masing-masing  $1/\sqrt{(2+2S)}$  dan  $1/\sqrt{(2-2S)}$ .

### JAWABAN SOAL 15.20

Pada H<sub>2</sub>O C<sub>2v</sub>, kontribusi hanya terjadi bila AO 3d memiliki simetri sama dengan MO. Dengan orientasi standar:  $d_{z^2}$  dan  $d_{x^2-y^2}$  termasuk  $a_1$ ,  $d_{xz}$  termasuk  $b_1$  atau  $b_2$  sesuai pilihan sumbu,  $d_{yz}$  termasuk spesies pasangan lainnya, dan  $d_{xy}$  mengikuti transformasi xy. Cocokkan tiap MO  $1a_1, 2a_1, 3a_1$  dengan d simetri  $a_1$ ;  $1b_1$  dengan d simetri  $b_1$ ;  $1b_2$  dengan d simetri  $b_2$ .

### JAWABAN SOAL 15.21

Masukkan energi  $n=3,4,5$  ke persamaan ekstrapolasi  $E(n)=E_\infty + A \exp(-Bn)$  atau bentuk persamaan (15.23). Kurangi persamaan  $n=3$  dari  $n=4$  dan  $n=5$  untuk menghilangkan  $E_\infty$ , lalu eliminasi A dan selesaikan B dengan Solver. Setelah B diperoleh, hitung A dan  $E_\infty$ . Untuk  $n=3-6$ , minimalkan jumlah kuadrat residual.

### JAWABAN SOAL 15.22

Untuk aug-cc-pVQZ dan aug-cc-pV5Z,  $L=4$  dan  $L=5$ . Substitusi dua energi ke  $E(L)=E_\infty+A(L+1)\exp[-9\sqrt{L}]$  menghasilkan dua persamaan untuk  $E_\infty$  dan A. Ulangi dengan  $L=5$  dan  $L=6$ . Nilai dari pasangan 5/6 biasanya lebih dekat ke limit CBS karena basis lebih besar.

### JAWABAN SOAL 15.23

Normalisasi MO  $\phi_i = \sum_r c_{ri} \chi_r$  memberi  $1 = \langle \phi_i | \phi_i \rangle = \sum_r c_{ri}^2 + 2 \sum_{r < s} c_{ri} c_{si} S_{rs}$ . Jika dikalikan okupansi dan dijumlahkan atas MO terisi, diperoleh jumlah populasi bersih plus populasi tumpang-tindih sama dengan jumlah elektron total  $n$ .

### JAWABAN SOAL 15.24

Ambil integral overlap dari tabel untuk pasangan STO dengan eksponen dan jarak H-O yang diberikan. Interpolasi bila perlu. Nilai yang diperoleh harus cocok dengan overlap H1s-O1s, H1s-O2s, H1s-O2p, dan H1s-H1s pada Bagian 15.6.

### JAWABAN SOAL 15.25

Gunakan rumus populasi bersih  $n_{r,i} = n_i c_{ri}^2$  dan populasi overlap  $n_{r-s,i} = 2 n_i c_{ri} c_{si} S_{rs}$ . Jumlahkan atas orbital terisi untuk memperoleh populasi gross setiap fungsi basis dan muatan atom. Tanda positif menunjukkan kontribusi ikatan, tanda negatif antiikatan.

### JAWABAN SOAL 15.26

Gaya Coulomb pada muatan uji  $q$  akibat  $Q$  adalah  $F = Qq / (4\pi\epsilon_0 d^2)$ . Potensial didefinisikan sebagai energi potensial per muatan uji,  $\phi = U/q$ . Integrasi gaya dari tak hingga ke  $d$  memberi  $U = Qq / (4\pi\epsilon_0 d)$ , sehingga  $\phi = Q / (4\pi\epsilon_0 d)$ .

### JAWABAN SOAL 15.27

Lintasan gradien mengikuti arah kenaikan paling tajam kerapatan elektron dan umumnya berakhir pada inti sebagai atraktor. Pada  $H_2^+$  ada lintasan sepanjang sumbu internuklir yang menghubungkan daerah ikatan dan titik kritis ikatan; satu lintasan tidak berakhir di inti tetapi menuju titik kritis.

### JAWABAN SOAL 15.28

Pertukaran sumbu  $x$  dan  $z$  mengubah label spesies simetri orbital yang bergantung pada koordinat tersebut. Orbital  $\pi$  yang semula dilabel berdasarkan  $p_x$  akan diberi label berdasarkan  $p_z$ , tetapi sifat fisiknya tidak berubah.

### JAWABAN SOAL 15.29

Koefisien lebih besar dari 1 tidak melanggar normalisasi karena fungsi basis tidak ortogonal; overlap silang ikut menentukan norma. Untuk mengubah  $2a_1$  dengan STO  $2s$  nonortogonal,

substitusikan relasi orbital ortogonal ke nonortogonal, lalu verifikasi  $\langle\phi|\phi\rangle=1$  dengan memasukkan semua integral overlap.

#### JAWABAN SOAL 15.30

Delapan MO terisi etilena terdiri atas orbital inti C, orbital ikatan  $\sigma$  C-H,  $\sigma$  C-C, dan satu orbital  $\pi$  ikatan. Kontribusi utama dipilih dari orbital simetri yang sama dan dengan tanda yang meningkatkan kerapatan di antara atom yang berikatan. Orbital  $\pi$  terisi adalah kombinasi sefase p tegak lurus pada dua karbon.

#### JAWABAN SOAL 15.31

Gunakan prosedur umum: tentukan kelompok titik, buat kombinasi linear fungsi basis yang beradaptasi simetri, susun blok sekuler per spesies, lalu identifikasi orbital ikatan, antiikatan, dan nonikatan dari pola fase dan populasi overlap.

#### JAWABAN SOAL 15.32

Jawaban berupa pekerjaan komputasi. Struktur input harus memuat geometri awal, metode, basis, muatan, dan multiplisitas. Hasil valid jika SCF dan optimasi konvergen serta tidak ada frekuensi imajiner untuk minimum.

#### JAWABAN SOAL 15.33

Energi geometri optimum dibandingkan dengan energi titik tunggal. Geometri dengan energi terendah pada metode/basis sama adalah kandidat struktur paling stabil.

#### JAWABAN SOAL 15.34

Z-matrix disusun dengan atom pertama sebagai acuan, atom kedua memakai jarak, atom ketiga memakai jarak dan sudut, atom keempat dan seterusnya memakai jarak, sudut, dan dihedral. Koordinat yang ditahan tetap dimasukkan sebagai konstanta.

#### JAWABAN SOAL 15.35

Bandingkan panjang ikatan, sudut, momen dipol, dan energi. Perbedaan metode terutama berasal dari korelasi elektron dan fleksibilitas basis.

#### JAWABAN SOAL 15.36

Pencarian konformasi dilakukan dengan memutar sudut dihedral penting, mengoptimasi tiap struktur, lalu mengurutkan energi relatif. Minimum global adalah energi terendah.

#### JAWABAN SOAL 15.37

Konformer lebih stabil biasanya meminimalkan tolakan sterik dan memaksimalkan interaksi stabilisasi seperti hiperkojugasi atau ikatan hidrogen intramolekul.

#### JAWABAN SOAL 15.38

Mode normal diklasifikasikan dengan melihat perubahan koordinat selama vibrasi terhadap operasi simetri. Jika pola perpindahan tidak berubah termasuk spesies total; jika berubah tanda atau bercampur, cocokkan dengan tabel karakter.

#### JAWABAN SOAL 15.39

Dari frekuensi vibrasi, hitung fungsi partisi vibrasi dan energi titik nol. Gabungkan dengan kontribusi translasi dan rotasi untuk memperoleh E, H, S, dan G pada suhu yang diminta.

#### JAWABAN SOAL 15.40

Koreksi termal diperoleh dari model gas ideal rotor-kaku osilator-harmonik. Energi bebas  $G = H - TS$ ; frekuensi rendah harus ditafsirkan hati-hati karena pendekatan harmonik kurang baik.

#### JAWABAN SOAL 15.41

MO terisi dengan kerapatan di antara inti adalah orbital ikatan; MO dengan simpul di antara inti adalah antiikatan; MO terlokalisasi pada satu atom adalah pasangan bebas atau inti.

#### JAWABAN SOAL 15.42

Lakukan perhitungan pada metode/basis yang sama agar energi dapat dibandingkan. Energi absolut hanya bermakna relatif dalam set perhitungan konsisten.

#### JAWABAN SOAL 15.43

Basis lebih besar umumnya menurunkan energi variasional dan memperbaiki sifat, tetapi biaya komputasi meningkat. Penambahan polarisasi dan difus sering penting untuk sifat polar, anion, dan ikatan hidrogen.

#### JAWABAN SOAL 15.44

Mode stretching mengubah panjang ikatan, bending mengubah sudut, torsion mengubah dihedral, wagging/rocking/twisting melibatkan gerak luar bidang. Intensitas IR besar jika mode mengubah momen dipol secara signifikan.

#### JAWABAN SOAL 15.45

Mode dengan perubahan momen dipol terbesar memberi serapan IR terkuat. Simetri tiap mode diperoleh dari animasi perpindahan atom dan dicocokkan dengan tabel karakter kelompok titik molekul.

#### JAWABAN SOAL 15.46

Kalikan frekuensi harmonik  $HF/6-31G^*$  dengan 0,895 untuk memperkirakan frekuensi fundamental. ZPE diperkirakan sebagai  $1/2 \sum h c \nu_i$  setelah frekuensi diskalakan. Mode C=C stretching dan C-Cl stretching diidentifikasi dari animasi yang paling banyak mengubah ikatan tersebut.

#### JAWABAN SOAL 15.47

Untuk H<sub>2</sub>O, MO terisi: 1a<sub>1</sub> inti O, 2a<sub>1</sub> ikatan O-H, 1b<sub>2</sub> ikatan O-H, 3a<sub>1</sub> pasangan bebas campuran, 1b<sub>1</sub> pasangan bebas O p. LUMO biasanya antiikatan. Energi orbital dan simetri dibaca langsung dari keluaran HF/6-31G\*.

#### JAWABAN SOAL 15.48

Untuk C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, orbital  $\sigma$  berasal dari rangka C-H dan C-C dalam bidang, sedangkan orbital  $\pi$  berasal dari p karbon tegak lurus bidang. HOMO adalah  $\pi$  ikatan dan LUMO adalah  $\pi^*$  antiikatan.

#### JAWABAN SOAL 15.49

Formamida: daerah paling negatif di sekitar O karbonil; paling positif di sekitar H amida. Etena: daerah  $\pi$  di atas/bawah ikatan C=C relatif negatif. Benzena: awan  $\pi$  di atas/bawah cincin relatif negatif dan tepi H positif. Siklopropana: kerapatan ikatan C-C melengkung memberi daerah relatif negatif di sekitar rangka C.

#### JAWABAN SOAL 15.50

MK, CHELP, dan CHELPG menyesuaikan muatan atom agar mereproduksi potensial elektrostatik. Mulliken berasal dari pembagian populasi basis. Nilai numerik berbeda, tetapi O pada H<sub>2</sub>O harus negatif dan H positif.

#### JAWABAN SOAL 15.51

Peta ESP benzena menunjukkan awan  $\pi$  negatif di atas/bawah cincin dan H tepi relatif positif. Struktur T memungkinkan H positif satu cincin berinteraksi dengan awan  $\pi$  negatif cincin lain, sehingga lebih masuk akal daripada sandwich eclipsed sederhana.

#### JAWABAN SOAL 15.52

Buat tabel energi untuk sudut  $100^\circ$  sampai  $112^\circ$  pada panjang O-H tetap. Fit polinomial kuadrat biasanya cukup di sekitar minimum. Sudut minimum diperoleh dari turunan polinomial:  $\theta_{\min} = -b/(2a)$  untuk  $E=a\theta^2+b\theta+c$ .

#### JAWABAN SOAL 15.53

Untuk C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> staggered, tetapkan dihedral H-C-C-H sekitar  $60^\circ$ ,  $180^\circ$ , dan  $300^\circ$ ; untuk eclipsed sekitar  $0^\circ$ ,  $120^\circ$ , dan  $240^\circ$ . Optimasi parsial menjaga dihedral tetap. Selisih energi eclipsed - staggered dikonversi ke kcal/mol dengan  $1 \text{ hartree} = 627,5095 \text{ kcal/mol}$ .

#### JAWABAN SOAL 15.54

CORINA menghasilkan koordinat 3D dari struktur CH<sub>3</sub>OH dan HC(O)OH. Periksa valensi, panjang ikatan, dan orientasi gugus OH setelah model dibuat.

#### JAWABAN SOAL 15.55

ChemDB digunakan serupa: cari molekul, unduh/lihat koordinat, lalu verifikasi struktur 3D dan format koordinat.

#### JAWABAN SOAL 15.56

NH<sub>3</sub> planar adalah titik sadel untuk inversi; optimasi dari geometri sedikit nonplanar menuju struktur piramidal. Penghalang inversi adalah selisih energi planar dan piramidal pada tingkat HF/6-31G\* setelah memastikan karakter frekuensi.

### JAWABAN SOAL 15.57

HCOOH cis dan trans berbeda pada orientasi H terhadap karbonil. Konformer yang dapat membentuk interaksi intramolekul lebih stabil. Energi 0 K dengan ZPE diperoleh dari Eelektronik + ZPE terkalibrasi.

### JAWABAN SOAL 15.58

Plot energi n-butana terhadap dihedral CCCC menunjukkan minimum anti sekitar  $180^\circ$  dan minimum gauche sekitar  $\pm 60^\circ$ . Penghalang adalah selisih energi dari minimum ke maksimum rotasi terdekat.

### JAWABAN SOAL 15.59

N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> memiliki beberapa konformer akibat rotasi N-N. Hitung optimasi dan frekuensi untuk tiap kandidat; bandingkan energi elektronik + ZPE dan momen dipol.

### JAWABAN SOAL 15.60

Propena dianalisis dengan cara sama. Karena rotasi metil relatif terhadap ikatan rangkap memiliki periodisitas, konformer yang berbeda dapat sangat dekat energinya.

### JAWABAN SOAL 15.61

Untuk H<sub>2</sub> basis minimal terdapat dua fungsi basis. Integral  $\langle rs|tu \rangle$  dengan simetri permutasi dan simetri pusat menghasilkan sejumlah kecil integral unik. Secara formal pasangan simetris rs adalah (11), (12), (22); pasangan dua-elektron unik adalah kombinasi pasangan tersebut, lalu kesetaraan oleh simetri H<sub>a</sub>/H<sub>b</sub> mengurangi jumlahnya. Hasilnya diperoleh dengan mengelompokkan (11|11), (11|12), (11|22), (12|12), (12|22), (22|22) dan menyamakan yang ekuivalen oleh pertukaran pusat.

### JAWABAN SOAL 15.62

Aturan Slater memakai  $\zeta = (Z-s)/n$ . Contoh H 1s:  $s=0$  sehingga  $\zeta=1$ . He 1s:  $s=0,30$  sehingga  $\zeta = (2-0,30) = 1,70$ . Untuk C 2s/2p, konfigurasi  $1s^2 2s^2 2p^2$ :  $s=3 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 2,75$ ,  $\zeta = (6-2,75)/2 = 1,625$ . N:  $s=4 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 3,10$ ,  $\zeta = 1,95$ . O:  $s=5 \times 0,35 + 2 \times 0,85 = 3,45$ ,  $\zeta = 2,275$ . Nilai untuk S dan Ar dihitung dengan aturan yang sama untuk kulit M; bandingkan dengan Clementi-Raimondi karena nilai optimum umumnya lebih akurat daripada aturan Slater.

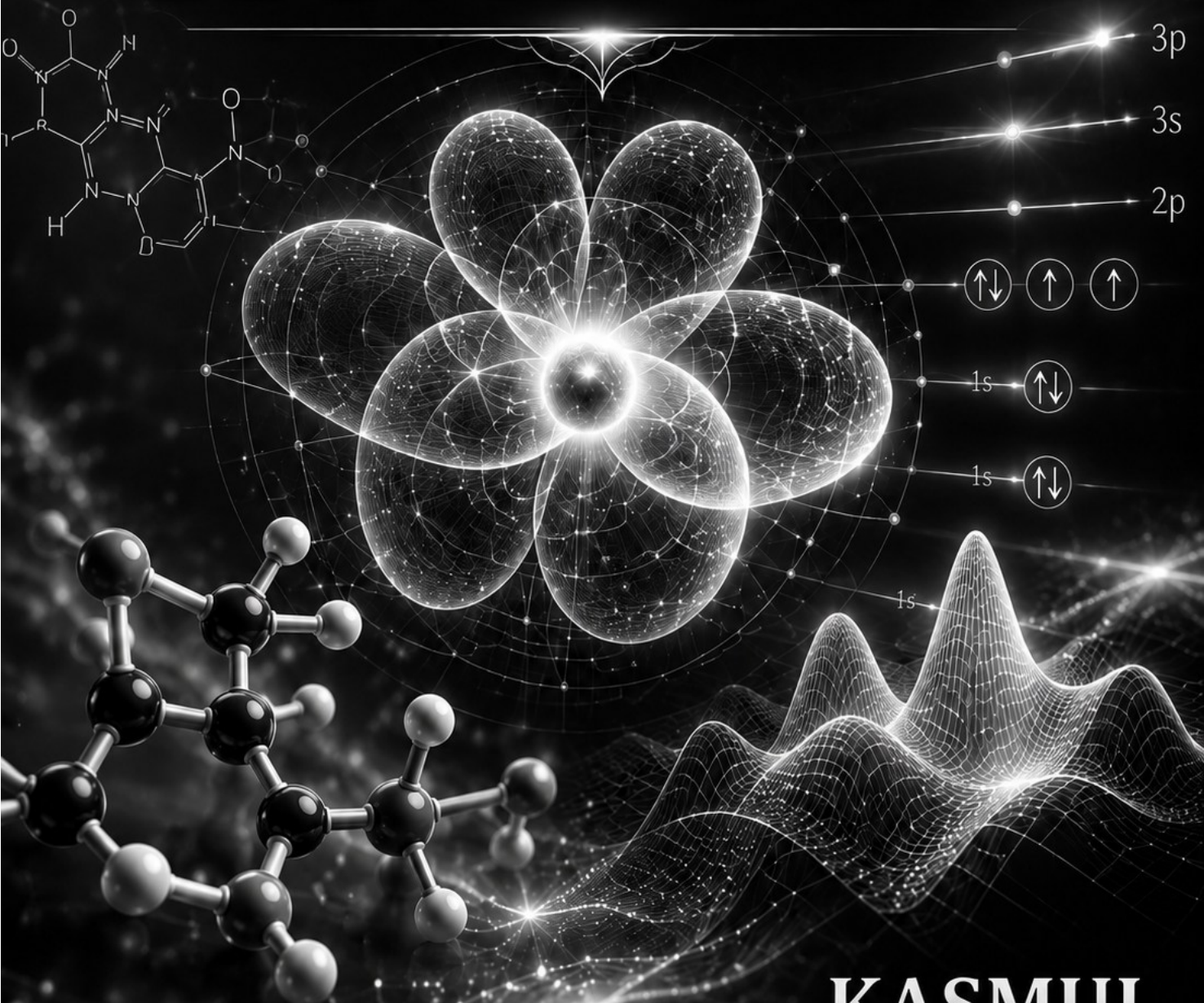
## PENULIS



## KASMUI

- Dosen Kimia, Komputasi, IT, dan AI UNNES, serta Praktisi Ilmu Falak;
- Anggota Majelis Tabligh PDM Kota Semarang dan PWM Jawa Tengah;
- Anggota Tim Pengembang Software KHGT MTT PP Muhammadiyah;
- Website pribadi: <https://hisabmu.com/>, <https://kasmui.cloud/>;
- Minat & Hobi: Computer programming.

# KIMIA KUANTUM



KASMUI



# BAGIAN TAMBAHAN

## ANALISIS, REVISI, DAN PENGEMBANGAN MATERI

Bagian ini ditambahkan tanpa mengubah paragraf asli buku. Tujuannya adalah melengkapi kekosongan materi, memperkuat rumus penting, menambahkan visualisasi konseptual, serta menyediakan bab-bab baru yang menjembatani Bab 2 menuju Bab 8. Format halaman, ukuran kertas, margin, gaya heading, dan format paragraf dasar dipertahankan mengikuti naskah asli.

### DAFTAR ISI BAGIAN TAMBAHAN

- Analisis Kecukupan Isi Per Bab
- Penguatan Bab 1 dan Bab 2
- Bab 3 Operator, Fungsi Gelombang, dan Nilai Eigen
- Bab 4 Osilator Harmonik Kuantum dan Spektroskopi Vibrasi
- Bab 5 Rotor Kaku, Momentum Sudut, dan Spektroskopi Rotasi
- Bab 6 Atom Hidrogen dan Orbital Atomik
- Bab 7 Pendekatan Born–Oppenheimer, Transisi, dan Jembatan Menuju Metode Hampiran
- Penguatan Bab 8 sampai Bab 15
- Bab 16 Praktikum Komputasi Kimia Kuantum Modern
- Daftar Pustaka Tambahan

## ANALISIS KECUKUPAN ISI PER BAB

Analisis berikut menunjukkan bagian yang sudah kuat, bagian yang perlu diperjelas, dan bentuk penguatan materi yang ditambahkan. Fokus perbaikan adalah kesinambungan konsep, kelengkapan formula, visualisasi, serta jembatan dari teori dasar menuju struktur elektronik molekuler dan komputasi modern.

Bab	Analisis Kekurangan/Kebutuhan	Penguatan yang Ditambahkan
Bab 1	Materi historis dan konsep dasar kuat, tetapi perlu penguatan hubungan antara fungsi gelombang, operator, observabel, dan interpretasi probabilitas.	Ditambahkan rumus TDSE/TISE, nilai harap, normalisasi, serta gambar paket gelombang dan ketidakpastian.
Bab 2	Model partikel dalam kotak sudah menjadi dasar kuantisasi, namun visualisasi simpul dan probabilitas perlu diperjelas.	Ditambahkan formula PIB satu dimensi, transisi energi, dan gambar $\psi$ serta $ \psi ^2$ untuk $n = 1-3$ .
Bab 3	Belum ada dalam naskah; padahal operator, Hermitian, komutator, dan nilai eigen merupakan bahasa formal mekanika kuantum.	Ditambahkan Bab 3 baru tentang operator, nilai eigen, komutator, normalisasi, ortogonalitas, dan nilai harap.
Bab 4	Belum ada dalam naskah; osilator harmonik menjadi fondasi spektrum vibrasi dan energi titik nol.	Ditambahkan Bab 4 baru tentang osilator harmonik, tingkat energi, aturan seleksi vibrasi, dan visual tingkat energi.
Bab 5	Belum ada dalam naskah; rotor kaku dan momentum sudut diperlukan untuk memahami rotasi molekuler dan bilangan kuantum $J$ .	Ditambahkan Bab 5 baru tentang rotor kaku, momen inersia, energi rotasi, degenerasi, dan spektrum rotasi.
Bab 6	Belum ada dalam naskah; atom hidrogen menjadi model eksak terpenting sebelum atom banyak elektron.	Ditambahkan Bab 6 baru tentang atom hidrogen, orbital atomik, energi hidrogenik, bilangan kuantum, dan probabilitas radial.
Bab 7	Belum ada dalam naskah; diperlukan jembatan menuju metode variasi dan gangguan.	Ditambahkan Bab 7 baru tentang Born–Oppenheimer, transisi elektronik, aturan seleksi, dan motivasi metode hampiran.
Bab 8	Teorema variasi perlu dilengkapi dengan bentuk fungsional energi dan interpretasi parameter trial.	Ditambahkan rumus Rayleigh quotient, contoh parameter variasi, dan gambar kurva $E$ trial.

Bab 9	Teori gangguan perlu diperjelas urutan koreksi energi dan pemecahan degenerasi.	Ditambahkan formula orde pertama/dua dan gambar pergeseran tingkat energi.
Bab 10	Spin dan spin-statistik perlu diperkuat dengan operator spin, fungsi spin, dan hubungan singlet–triplet.	Ditambahkan matriks Pauli, operator $S_z$ , dan gambar dua proyeksi spin.
Bab 11	Atom banyak elektron perlu penguatan siklus SCF, korelasi elektron, dan makna fisik orbital.	Ditambahkan persamaan Roothaan–Hall, alur SCF, serta catatan korelasi statik/dinamik.
Bab 12	Simetri molekul akan lebih mudah dipahami jika diberi contoh konkret kelompok titik dan aplikasinya.	Ditambahkan contoh $C_{2v}$ untuk $H_2O$ , karakter fungsi, dan kaitan dengan spektroskopi.
Bab 13	Struktur elektronik molekul diatomik perlu visual LCAO-MO agar ikatan dan antiikatan tampak jelas.	Ditambahkan formula $\psi_{\pm}$ , orde ikatan, dan diagram MO sederhana $H_2^+/H_2$ .
Bab 14	Teorema mekanika kuantum molekular perlu diperkaya dengan hubungan rapat elektron terhadap observabel.	Ditambahkan formula $\rho(r)$ , momen dipol, virial, Hellmann–Feynman, dan skema rapat/potensial.
Bab 15	Struktur elektronik molekul perlu dilengkapi alur kerja komputasi dan validasi hasil.	Ditambahkan workflow metode, basis set, optimasi geometri, frekuensi, pelarut, dan interpretasi output.

# PENGUATAN BAB 1

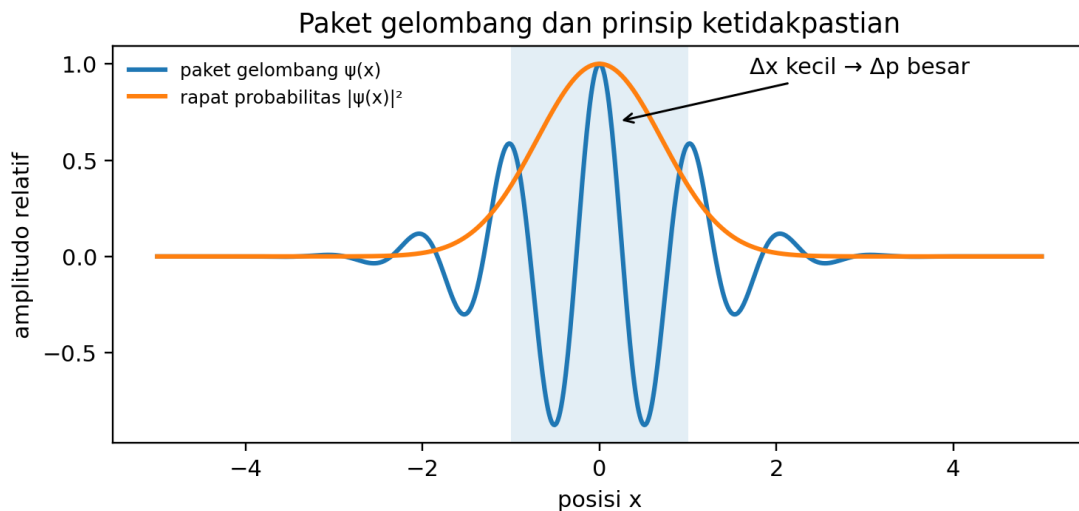
## PERSAMAAN SCHRÖDINGER

Tambahan utama untuk Bab 1 adalah penegasan bahwa fungsi gelombang bukan besaran yang secara langsung teramati, melainkan objek matematis yang menghasilkan informasi fisik melalui operator. Persamaan Schrödinger bergantung waktu menjelaskan evolusi keadaan kuantum, sedangkan persamaan Schrödinger tak bergantung waktu dipakai untuk keadaan stasioner ketika Hamiltonian tidak bergantung waktu secara eksplisit.

Dalam pembelajaran kimia kuantum, hubungan antara  $\psi$ ,  $|\psi|^2$ , operator, dan nilai harap perlu ditulis sejak awal. Nilai  $|\psi|^2$  menyatakan rapat probabilitas, sedangkan nilai harap observabel diperoleh dari integral fungsi gelombang kompleks konjugat, operator, dan fungsi gelombang itu sendiri. Penegasan ini penting agar pembaca tidak memaknai orbital sebagai lintasan klasik elektron.

### Formula Kunci Tambahan

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r},t)$$
$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$$
$$\langle A \rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}) \hat{A} \psi(\mathbf{r}) d\tau, \quad \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d\tau = 1$$



Gambar Tambahan 1.1 Paket gelombang menunjukkan hubungan kualitatif antara ketidakpastian posisi dan momentum.

## PENGUATAN BAB 2

### PARTIKEL DALAM KOTAK

Model partikel dalam kotak memberikan contoh paling sederhana bahwa syarat batas menghasilkan kuantisasi energi. Titik penting yang perlu ditekankan adalah jumlah simpul internal bertambah ketika bilangan kuantum  $n$  meningkat. Untuk kotak 1D dengan dinding tak hingga,  $\psi$  harus bernilai nol pada  $x = 0$  dan  $x = L$ , sehingga hanya gelombang berdiri tertentu yang diperbolehkan.

Model ini berguna dalam kimia untuk memahami delokalisasi elektron  $\pi$  secara kualitatif, misalnya pada poliena terkonjugasi. Meskipun sederhana, model ini menjelaskan mengapa perluasan panjang konjugasi menurunkan jarak tingkat energi dan menggeser absorpsi ke panjang gelombang yang lebih besar.

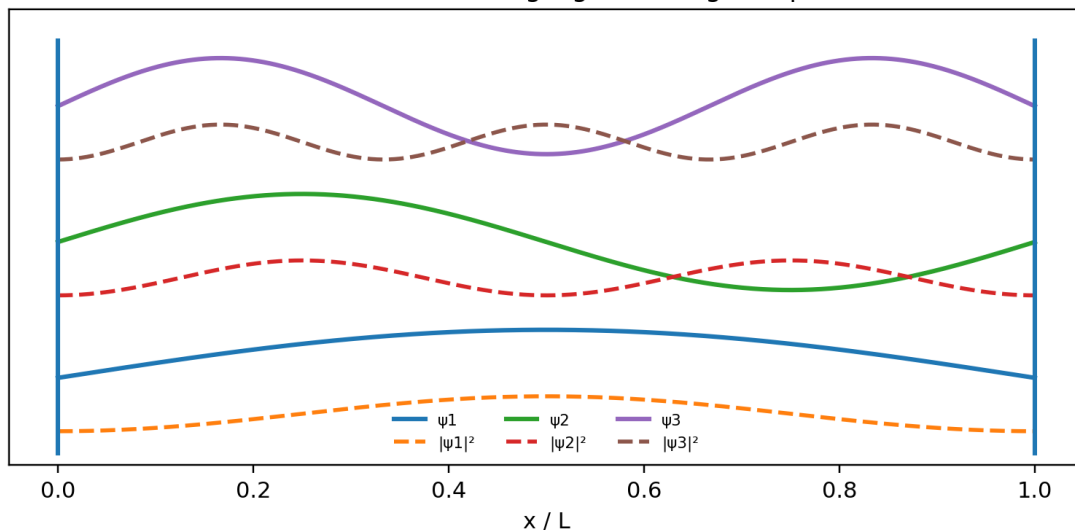
#### Formula Kunci Tambahan

$$\psi_n(x) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = n^2 h^2 / (8mL^2) = n^2 \pi^2 \hbar^2 / (2mL^2)$$

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$

Partikel dalam kotak 1D: fungsi gelombang dan probabilitas



Gambar Tambahan 2.1 Fungsi gelombang dan rapat probabilitas partikel dalam kotak satu dimensi untuk  $n = 1, 2$ , dan  $3$ .



# BAB 3

## OPERATOR, FUNGSI GELOMBANG, DAN NILAI EIGEN

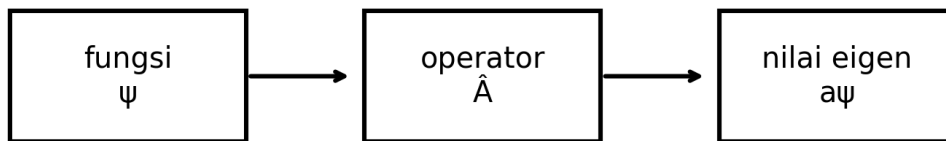
Operator adalah aturan matematis yang bekerja pada fungsi gelombang dan mewakili besaran fisik yang dapat diukur. Dalam mekanika kuantum, posisi, momentum, energi, momentum sudut, dan spin tidak dinyatakan sebagai variabel klasik biasa, tetapi sebagai operator. Suatu fungsi gelombang disebut fungsi eigen dari operator  $\hat{A}$  jika setelah dikenai operator tersebut bentuknya tetap sama kecuali dikalikan suatu konstanta  $a$ . Konstanta inilah yang disebut nilai eigen dan merupakan nilai terukur dari observabel yang bersesuaian.

Syarat penting bagi operator observabel adalah Hermitian. Operator Hermitian menjamin bahwa nilai eigen yang diperoleh bersifat real, sesuai dengan fakta bahwa hasil pengukuran fisik harus berupa bilangan real. Selain itu, fungsi eigen dari operator Hermitian dengan nilai eigen berbeda bersifat ortogonal. Ortogonalitas ini memungkinkan penyusunan basis fungsi gelombang yang rapi untuk menguraikan keadaan kuantum yang lebih rumit.

Komutator menjelaskan apakah dua observabel dapat diketahui secara serentak dengan ketelitian tak terbatas. Jika dua operator berkomutasi, keduanya dapat memiliki fungsi eigen bersama. Jika tidak berkomutasi, muncul batas ketelitian simultan sebagaimana pada pasangan posisi dan momentum. Oleh karena itu, bab operator menjadi jembatan konseptual dari model sederhana menuju formulasi umum kimia kuantum.

### Formula Kunci

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi &= a\psi \\ [\hat{A}, B] &= \hat{A}B - B\hat{A} \\ \int \psi_i^*(\tau) \psi_j(\tau) d\tau &= \delta_{ij}\end{aligned}$$



$$\hat{A}\psi = a\psi \rightarrow \text{besaran terukur dinyatakan oleh nilai eigen } a$$

Operator harus linear dan Hermitian agar nilai observabel real.

*Gambar Tambahan 3.1 Skema operator, fungsi eigen, dan nilai eigen sebagai bahasa formal observabel kuantum.*

## Ringkasan

Operator memberikan bahasa matematis untuk observabel kuantum. Konsep nilai eigen, operator Hermitian, komutator, ortogonalitas, dan nilai harap perlu dikuasai sebelum masuk ke metode variasi, teori gangguan, dan metode orbital molekuler.

## BAB 4

# OSILATOR HARMONIK KUANTUM DAN SPEKTROSKOPI VIBRASI

Osilator harmonik kuantum adalah model dasar untuk getaran molekul. Dalam pendekatan harmonik, energi potensial di sekitar geometri kesetimbangan dianggap berbentuk parabola. Walaupun ikatan nyata bersifat anharmonik pada regangan besar, pendekatan harmonik sangat berguna untuk menjelaskan spektrum inframerah dan Raman pada tingkat pengantar.

Ciri khas osilator harmonik kuantum adalah adanya energi titik nol. Keadaan dasar tidak memiliki energi nol, melainkan  $E_0 = 1/2\hbar\omega$ . Hal ini berbeda dari osilator klasik dan menunjukkan bahwa inti atom dalam molekul tetap memiliki gerak vibrasi meskipun berada pada keadaan vibrasi terendah.

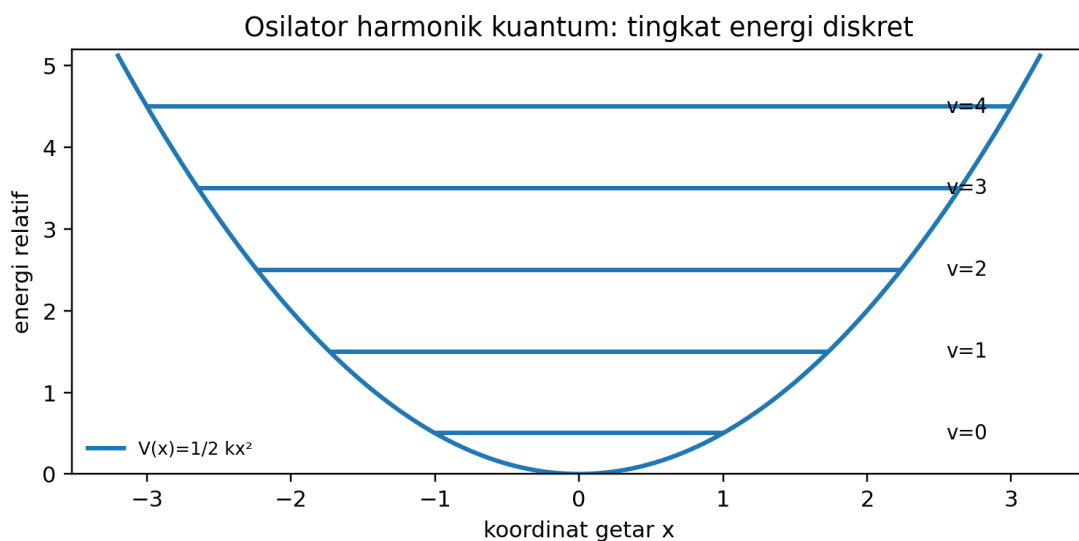
Aturan seleksi harmonik ideal adalah  $\Delta v = \pm 1$ . Dalam molekul nyata, anharmonitas memperbolehkan overtone lemah dengan  $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ , dan seterusnya. Hubungan antara frekuensi vibrasi, konstanta gaya, dan massa tereduksi menjelaskan mengapa ikatan kuat serta atom ringan menghasilkan frekuensi vibrasi lebih tinggi.

### Formula Kunci

$$V(x) = 1/2 kx^2$$

$$E_v = \hbar\omega(v + 1/2), \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

$$\omega = \sqrt{(k/\mu)}, \quad v = (1/2\pi)\sqrt{(k/\mu)}$$



*Gambar Tambahan 4.1 Tingkat energi osilator harmonik kuantum yang berjarak sama dan memiliki energi titik nol.*

## Ringkasan

Osilator harmonik menjelaskan asal kuantisasi getaran molekul, energi titik nol, dan aturan seleksi vibrasi. Model ini menjadi dasar perhitungan frekuensi dan koreksi energi titik nol dalam kimia komputasi.

## BAB 5

# ROTOR KAKU, MOMENTUM SUDUT, DAN SPEKTROSKOPI ROTASI

Rotor kaku adalah model kuantum untuk rotasi molekul diatomik atau molekul linear. Dalam model ini jarak antarinti dianggap tetap sehingga energi rotasi hanya ditentukan oleh momen inersia. Karena momen inersia bergantung pada massa tereduksi dan panjang ikatan, spektrum rotasi dapat digunakan untuk memperoleh informasi geometri molekul.

Momentum sudut rotasi terkuantisasi dengan bilangan kuantum  $J$ . Setiap tingkat  $J$  memiliki degenerasi  $2J + 1$  karena orientasi proyeksi momentum sudut terhadap sumbu acuan dapat mengambil nilai  $M_J = -J$  sampai  $+J$ . Degenerasi ini menjadi dasar penting untuk memahami intensitas garis spektrum dan distribusi populasi rotasi.

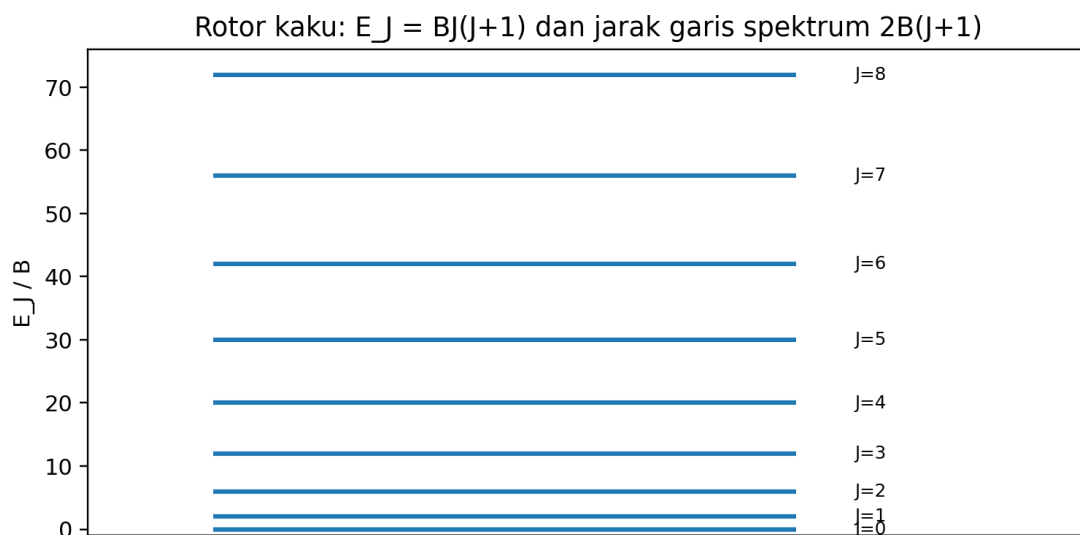
Aturan seleksi rotasi murni untuk molekul linear adalah  $\Delta J = \pm 1$ , dengan syarat molekul memiliki momen dipol permanen. Karena itu molekul seperti CO dapat aktif rotasi-mikrogelombang, sedangkan  $N_2$  dan  $O_2$  tidak menunjukkan spektrum rotasi murni melalui mekanisme dipol listrik biasa.

### Formula Kunci

$$E_j = \hbar^2 J(J+1)/(2I) = BJ(J+1)$$

$$B = \hbar^2/(2I), \quad I = \mu R^2$$

$$\Delta J = \pm 1$$



*Gambar Tambahan 5.1 Tingkat energi rotor kaku meningkat menurut  $J(J+1)$ .*

## Ringkasan

Rotor kaku menghubungkan momen inersia, panjang ikatan, tingkat energi rotasi, dan spektrum rotasi. Momentum sudut rotasi memperkenalkan degenerasi dan bilangan kuantum  $J$  yang penting dalam spektroskopi.

# BAB 6

## ATOM HIDROGEN DAN ORBITAL ATOMIK

Atom hidrogen merupakan salah satu sistem kuantum paling penting karena persamaan Schrödingernya dapat diselesaikan secara analitik untuk potensial Coulomb. Solusinya menghasilkan energi yang hanya bergantung pada bilangan kuantum utama  $n$  untuk atom hidrogen nonrelativistik, serta fungsi gelombang yang dipisahkan menjadi bagian radial dan bagian sudut.

Bilangan kuantum  $n$ ,  $l$ , dan  $m$  muncul dari syarat batas serta simetri ruang tiga dimensi. Bilangan  $n$  menentukan tingkat energi dan ukuran orbital,  $l$  menentukan bentuk orbital melalui momentum sudut orbital, sedangkan  $m$  menentukan orientasi orbital dalam ruang. Orbital  $s$ ,  $p$ ,  $d$ , dan  $f$  bukan lintasan elektron, melainkan fungsi gelombang yang menentukan distribusi probabilitas elektron.

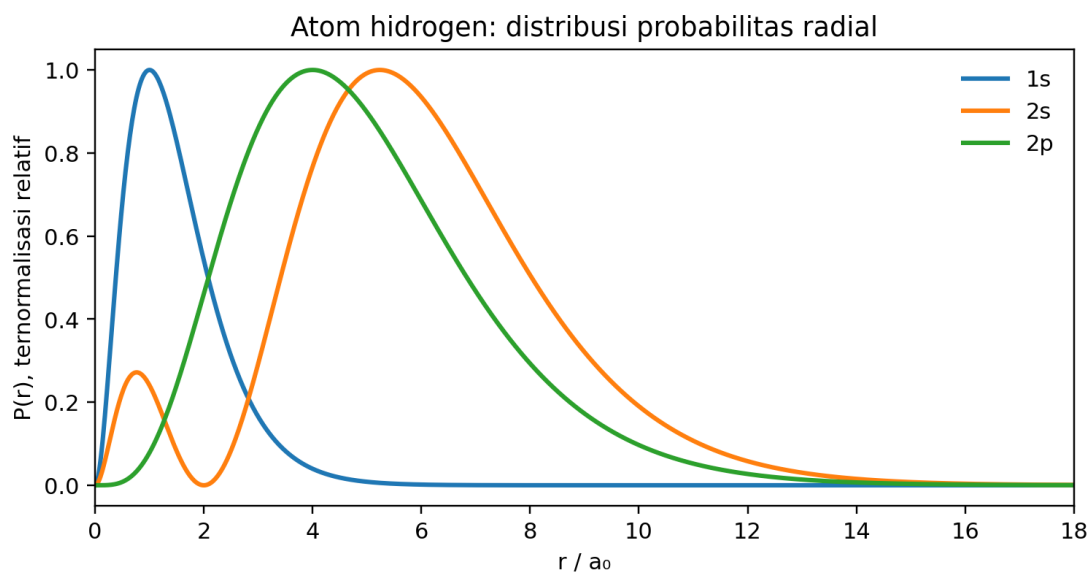
Probabilitas radial membantu pembaca membedakan antara rapat probabilitas titik dan peluang menemukan elektron pada kulit bola berjari-jari  $r$ . Inilah alasan mengapa orbital  $1s$  memiliki rapat maksimum di inti, tetapi probabilitas radial maksimum pada jarak  $r \approx a_0$ .

### Formula Kunci

$$E_n = -\mu Z^2 e^4 / [2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2] = -Z^2 R_y / n^2$$

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$L^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m, \quad L_z Y_l^m = m \hbar Y_l^m$$



*Gambar Tambahan 6.1 Distribusi probabilitas radial orbital 1s, 2s, dan 2p atom hidrogen dalam satuan  $a_0$ .*

## Ringkasan

Atom hidrogen memberikan model eksak yang menghasilkan orbital atomik dan bilangan kuantum. Konsep orbital atomik menjadi fondasi pembentukan orbital molekul dan penjelasan tabel periodik.

## BAB 7

# PENDEKATAN BORN–OPPENHEIMER, TRANSISI, DAN JEMBATAN MENUJU METODE HAMPIRAN

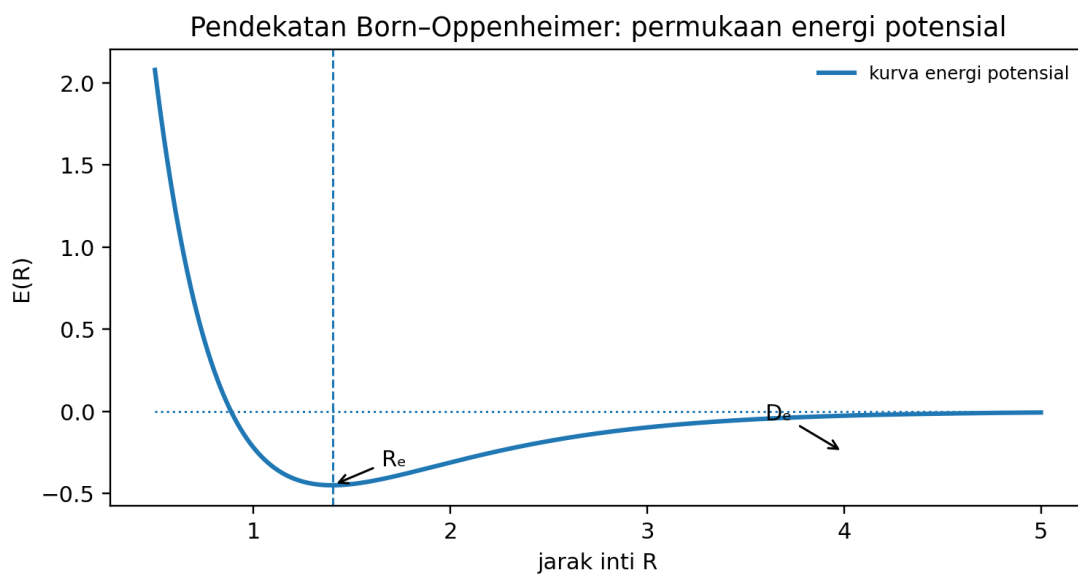
Pendekatan Born–Oppenheimer memisahkan gerak elektron dan inti karena massa inti jauh lebih besar daripada massa elektron. Elektron dianggap menyesuaikan diri sangat cepat terhadap posisi inti yang berubah lebih lambat. Dengan demikian, untuk setiap susunan inti  $R$ , diperoleh energi elektronik  $E_e(R)$  yang membentuk kurva atau permukaan energi potensial.

Pendekatan ini menjadi fondasi bagi hampir semua perhitungan struktur elektronik molekul. Optimasi geometri, frekuensi vibrasi, keadaan transisi, dan dinamika reaksi pada umumnya dibangun di atas permukaan energi potensial yang diperoleh dari penyelesaian masalah elektronik.

Bab ini juga berfungsi sebagai jembatan menuju metode variasi dan teori gangguan. Molekul nyata jarang dapat diselesaikan secara eksak, sehingga diperlukan metode hampiran sistematis. Metode variasi memberi batas atas energi keadaan dasar, sedangkan teori gangguan menjelaskan perubahan kecil akibat interaksi tambahan, medan luar, atau koreksi terhadap Hamiltonian sederhana.

### Formula Kunci

$$\Psi_{\text{total}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R})$$
$$\hat{H}_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$$
$$P_{\{i \rightarrow f\}} \propto |\langle \psi_f | \hat{\mu} | \psi_i \rangle|^2$$



*Gambar Tambahan 7.1 Kurva energi potensial sebagai hasil pemisahan gerak elektron dan inti dalam pendekatan Born–Oppenheimer.*

## Ringkasan

Pendekatan Born–Oppenheimer memungkinkan pemisahan masalah elektronik dan gerak inti. Kurva energi potensial menjadi dasar optimasi geometri, vibrasi, reaksi kimia, dan kebutuhan metode hampiran sistematis.

## PENGUATAN BAB 8

### METODE VARIASI

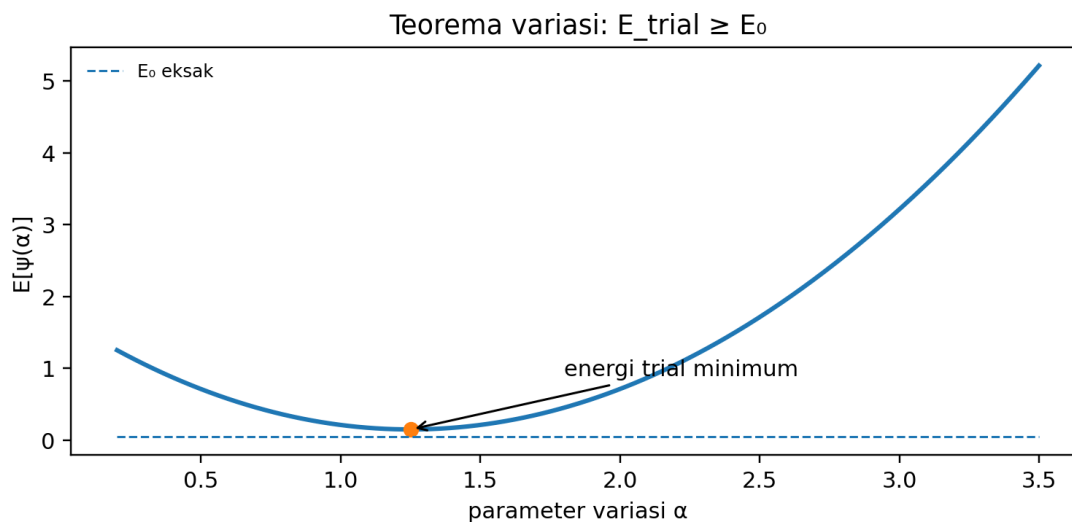
Metode variasi perlu ditekankan sebagai strategi optimasi fungsi gelombang. Fungsi coba yang lebih fleksibel biasanya memberikan energi lebih rendah, tetapi tetap berada di atas energi keadaan dasar eksak jika Hamiltonian yang digunakan benar dan fungsi coba memenuhi syarat batas. Bentuk linear metode variasi mengarah pada persamaan sekuler yang menjadi dasar metode orbital molekul dan Hartree–Fock.

#### Formula Kunci Tambahan

$$E[\varphi] = \langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle / \langle \varphi | \varphi \rangle$$

$$E[\varphi] \geq E_0$$

$$\sum_j (H_{ij} - ES_{ij})c_j = 0$$



Gambar Tambahan 8.1 Energi fungsi coba sebagai fungsi parameter variasi; minimum terbaik tetap tidak lebih rendah daripada energi eksak.

## PENGUATAN BAB 9 TEORI GANGGUAN

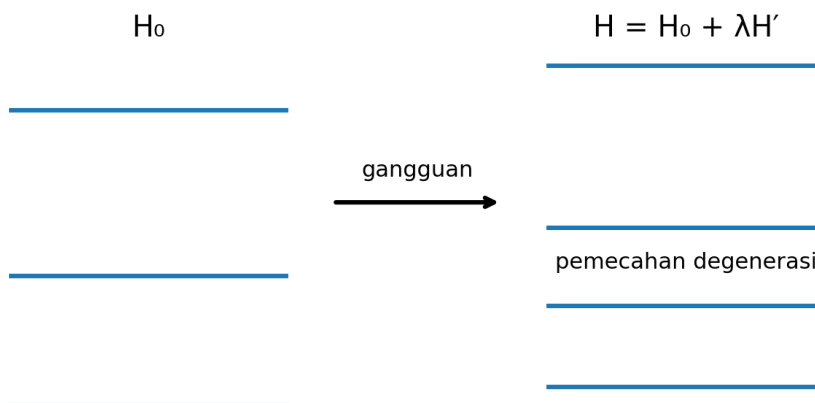
Teori gangguan efektif ketika Hamiltonian sistem dapat ditulis sebagai bagian yang telah diketahui solusinya ditambah koreksi kecil. Untuk keadaan nondegenerat, koreksi energi orde pertama adalah nilai harap gangguan terhadap fungsi gelombang tak terganggu. Untuk keadaan degenerat, langkah pertama adalah memilih kombinasi linear yang melokalkan gangguan dalam subruang degenerat sehingga degenerasi dapat terpecah secara benar.

### Formula Kunci Tambahan

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}'$$

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}' | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})}$$



*Gambar Tambahan 9.1 Gangguan dapat menggeser tingkat energi dan memecah degenerasi.*

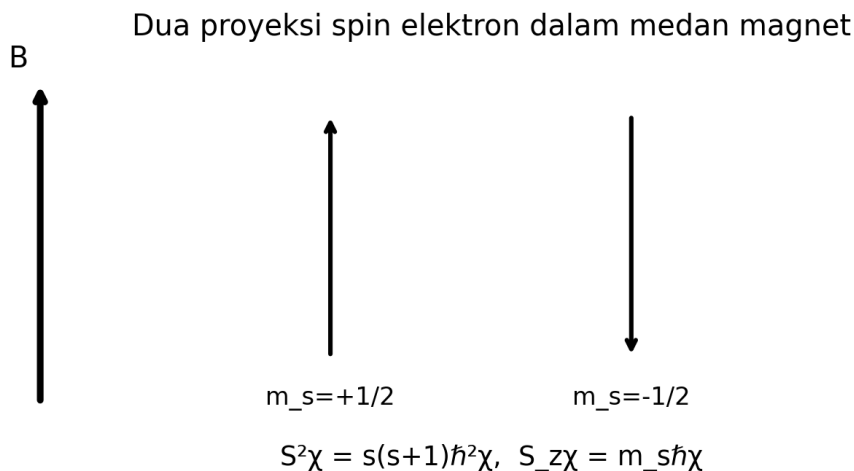
# PENGUATAN BAB 10

## SPIN ELEKTRON DAN TEOREMA SPIN-STATISTIK

Spin elektron tidak berasal dari rotasi klasik bola bermuatan, melainkan derajat kebebasan intrinsik. Prinsip Pauli mengharuskan fungsi gelombang total fermion bersifat antisimetri terhadap pertukaran dua elektron. Karena itu, jika bagian ruang simetri maka bagian spin harus antisimetri, dan sebaliknya. Konsep ini menjelaskan perbedaan singlet dan triplet serta struktur determinan Slater.

### Formula Kunci Tambahan

$$\begin{aligned}S^2\chi &= s(s+1)\hbar^2\chi, \quad s = 1/2 \\S_z\alpha &= +(\hbar/2)\alpha, \quad S_z\beta = -(\hbar/2)\beta \\ \chi_{\text{singlet}} &= (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2))/\sqrt{2}\end{aligned}$$



Gambar Tambahan 10.1 Dua proyeksi spin elektron dalam medan magnet.

# PENGUATAN BAB 11

## ATOM BANYAK ELEKTRON

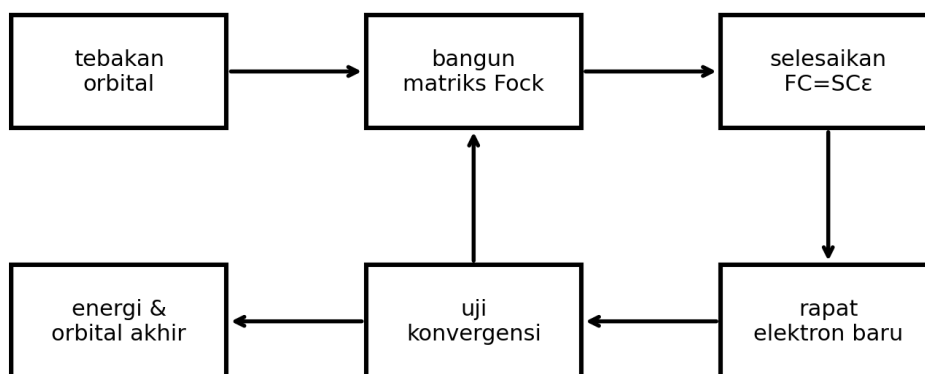
Dalam atom banyak elektron, tolakan elektron–elektron membuat persamaan Schrödinger tidak dapat diselesaikan eksak secara sederhana. Hartree–Fock mengganti interaksi banyak elektron dengan medan rata-rata yang konsisten terhadap rapat elektron yang dihasilkan. Kekurangan utama Hartree–Fock adalah korelasi elektron di luar efek pertukaran antisimetri, sehingga metode pasca-HF atau DFT diperlukan untuk akurasi lebih tinggi.

### Formula Kunci Tambahan

$$FC = SC\epsilon$$

$$E_{\text{HF}} = \sum_i h_{ii} + 1/2 \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij})$$

$$E_{\text{korelasi}} = E_{\text{eksak}} - E_{\text{HF}}$$



Siklus medan konsisten-diri Hartree-Fock

*Gambar Tambahan 11.1 Siklus SCF Hartree–Fock untuk memperoleh orbital dan energi yang konsisten.*

## PENGUATAN BAB 12

### SIMETRI MOLEKUL

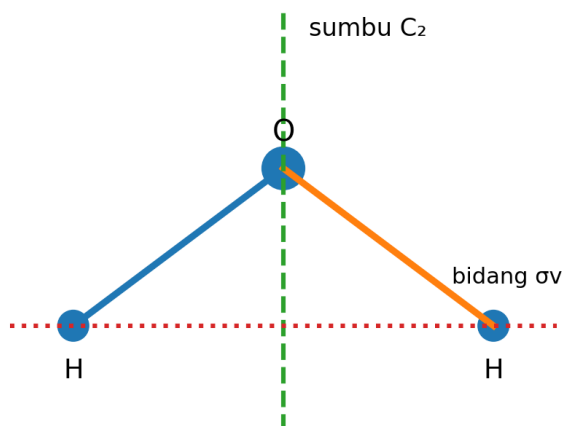
Simetri molekul bukan hanya klasifikasi bentuk, tetapi alat untuk menyederhanakan perhitungan mekanika kuantum. Dengan kelompok titik, orbital, vibrasi, dan keadaan elektronik dapat diklasifikasikan menurut representasi tak-tereduksi. Klasifikasi ini membantu menentukan apakah suatu integral bernilai nol, apakah suatu transisi spektroskopi diizinkan, dan bagaimana orbital atom dapat membentuk kombinasi linear yang sesuai simetri.

#### Formula Kunci Tambahan

$$\Gamma_{\text{total}} = \Sigma n_i \Gamma_i$$

$$n_i = (1/h) \Sigma_{\mathbf{R}} \chi^{\Gamma}(\mathbf{R}) \chi^i(\mathbf{R})$$

Transisi aktif IR jika  $\Gamma_{\text{vib}}$  memuat x, y, atau z



Contoh C<sub>2v</sub>: H<sub>2</sub>O memiliki E, C<sub>2</sub>, σ<sub>v</sub>, dan σ<sub>v</sub>'

Gambar Tambahan 12.1 Unsur simetri molekul H<sub>2</sub>O sebagai contoh kelompok titik C<sub>2v</sub>.

# PENGUATAN BAB 13

## STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL DIATOMIK

Pendekatan LCAO-MO menjelaskan bahwa orbital molekul terbentuk dari kombinasi linear orbital atom yang memenuhi syarat simetri dan energi yang sesuai. Kombinasi sefase menghasilkan orbital ikatan dengan kerapatan elektron meningkat di antara inti, sedangkan kombinasi berlawanan fase menghasilkan orbital antiikatan yang memiliki simpul di antara inti. Orde ikatan memberi ukuran kualitatif kekuatan dan panjang ikatan.

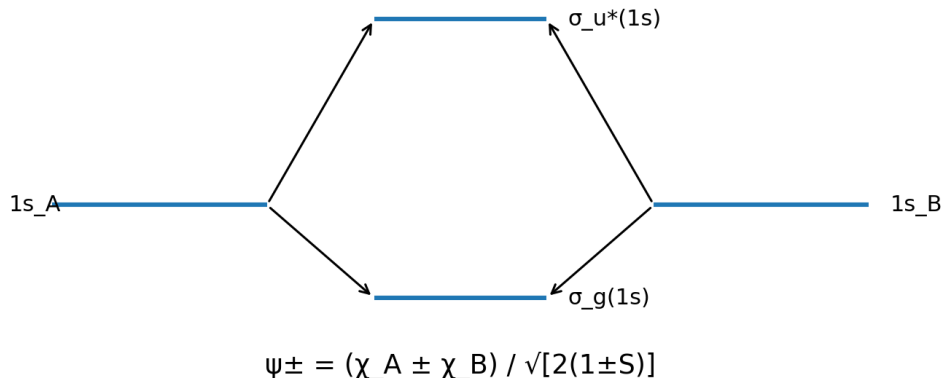
### Formula Kunci Tambahan

$$\psi_{\pm} = (\chi_A \pm \chi_B) / \sqrt{2(1 \pm S)}$$

$$\text{Orde ikatan} = (N_{\text{ikatan}} - N_{\text{antiikatan}}) / 2$$

$$E(R) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$$

Diagram orbital molekul  $H_2^+$  /  $H_2$  sederhana



Gambar Tambahan 13.1 Diagram orbital molekul sederhana dari kombinasi dua orbital  $1s$ .

# PENGUATAN BAB 14

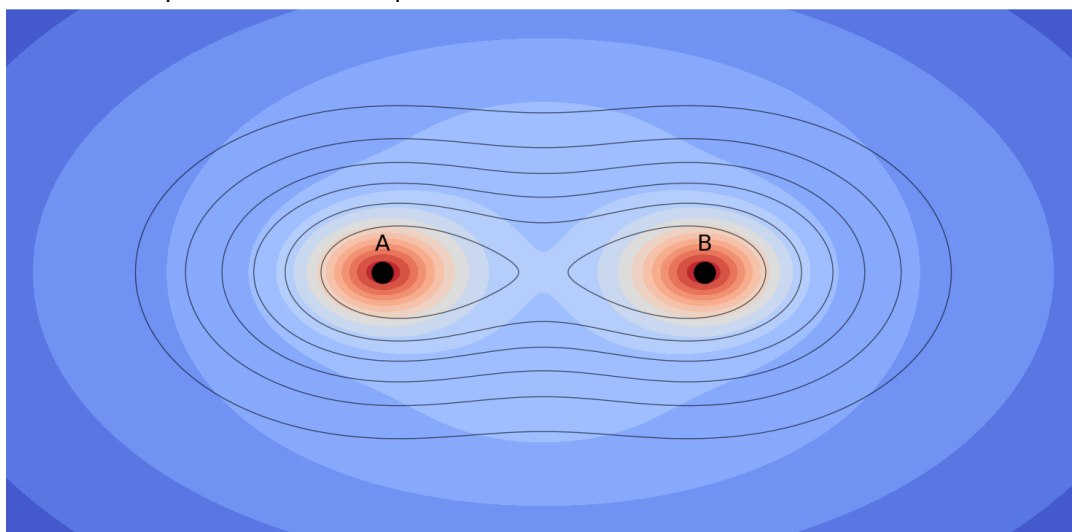
## TEOREMA-TEOREMA MEKANIKA KUANTUM MOLEKULAR

Rapat elektron menghubungkan fungsi gelombang banyak elektron dengan sifat kimia yang lebih mudah divisualisasikan. Momen dipol, potensial elektrostatik, dan analisis ikatan dapat diturunkan dari distribusi muatan. Teorema virial menjadi uji kualitas fungsi gelombang, sedangkan teorema Hellmann–Feynman menjelaskan gaya pada inti sebagai turunan energi terhadap parameter geometri.

### Formula Kunci Tambahan

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$
$$\mu = \sum_A Z_A e R_A - \int \rho(\mathbf{r}) e \mathbf{r} d\mathbf{r}$$
$$2\langle T \rangle + \langle V \rangle = 0 \quad (\text{untuk potensial Coulomb pada keadaan terikat})$$

Rapat elektron dan potensial elektrostatik molekul: skema 2D



*Gambar Tambahan 14.1 Skema rapat elektron dan potensial elektrostatik molekul sebagai penghubung fungsi gelombang dan sifat kimia.*

# PENGUATAN BAB 15

## STRUKTUR ELEKTRONIK MOLEKUL

Bab struktur elektronik molekul akan lebih lengkap jika disertai prinsip validasi hasil perhitungan. Optimasi geometri harus disertai pengecekan frekuensi: semua frekuensi nyata untuk minimum, dan satu frekuensi imajiner untuk keadaan transisi orde pertama. Pemilihan metode, basis set, model pelarut, dan analisis populasi harus dilaporkan secara eksplisit agar hasil dapat direplikasi.

### Formula Kunci Tambahan

$$\begin{aligned} E_{\text{total}} &= E_{\text{elektronik}} + E_{\text{nn}} \\ \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}} &= \mathbf{0} \text{ pada geometri kesetimbangan} \\ \Delta G &\approx \Delta E_{\text{elektronik}} + \Delta ZPE + \Delta H_{\text{termal}} - T\Delta S \end{aligned}$$

Alur kerja perhitungan kimia kuantum modern



Kriteria: energi konvergen, gradien kecil, frekuensi nyata untuk minimum, dan interpretasi kimia konsisten.

*Gambar Tambahan 15.1 Alur kerja perhitungan struktur elektronik molekul dari struktur awal hingga laporan ilmiah.*

# BAB 16

## PRAKTIKUM KOMPUTASI KIMIA KUANTUM MODERN

Bab praktikum diperlukan untuk menghubungkan teori kimia kuantum dengan keterampilan komputasi. Setiap praktikum sebaiknya menyertakan struktur awal, muatan, multiplicity, metode, basis set, kriteria konvergensi, serta file output yang dapat diperiksa ulang. Tanpa dokumentasi input dan output, hasil komputasi sulit diverifikasi.

Praktikum dasar dapat dimulai dari optimasi geometri molekul kecil seperti H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, dan etena. Setelah geometri konvergen, mahasiswa dapat menghitung frekuensi vibrasi, momen dipol, muatan atom, energi HOMO-LUMO, dan visualisasi orbital molekul. Setiap hasil perlu ditafsirkan secara kimia, bukan sekadar dilaporkan sebagai angka.

Untuk memperkuat literasi ilmiah, laporan praktikum perlu memuat perbandingan dengan data eksperimen atau literatur bila tersedia. Perbedaan antara hasil komputasi dan data rujukan harus dianalisis dari sisi metode, basis set, korelasi elektron, efek pelarut, dan keterbatasan model. Dengan cara ini, kimia kuantum dipahami sebagai metode ilmiah yang memerlukan validasi, bukan sebagai kotak hitam perangkat lunak.

### Formula dan Prinsip Pelaporan

**Data wajib: struktur awal → metode/basis → kriteria konvergensi → output → interpretasi**

**Kesalahan relatif (%) =  $|\text{nilai\_hitung} - \text{nilai\_rujukan}| / |\text{nilai\_rujukan}| \times 100\%$**

**Reprodusibilitas = input lengkap + versi program + parameter komputasi + file output**

Format praktikum komputasi kuantum yang dapat direplikasi

Input	koordinat XYZ, muatan, multiplicity
Model	HF/DFT/MP2, basis set, pelarut
Output	energi, geometri, orbital, muatan, frekuensi
Validasi	konvergensi, frekuensi, sensitivitas basis

*Gambar Tambahan 16.1 Komponen minimal praktikum komputasi kimia kuantum yang dapat direplikasi dan dianalisis.*

### Contoh Struktur Praktikum Ringkas

- Praktikum 1: optimasi geometri  $\text{H}_2\text{O}$ , analisis panjang ikatan O–H, sudut H–O–H, momen dipol, dan frekuensi vibrasi utama.
- Praktikum 2: perbandingan energi konformer etana atau butana, analisis permukaan energi torsional, dan interpretasi kestabilan relatif.
- Praktikum 3: analisis orbital molekul etena, energi HOMO-LUMO, dan hubungan delokalisasi  $\pi$  dengan reaktivitas.
- Praktikum 4: pengaruh basis set terhadap energi total, panjang ikatan, dan frekuensi; mahasiswa membandingkan hasil minimal dua basis set.
- Praktikum 5: efek pelarut implisit terhadap momen dipol dan energi relatif molekul polar.

## DAFTAR PUSTAKA TAMBAHAN

Atkins, P., & Friedman, R. (2011). *Molecular Quantum Mechanics* (5th ed.). Oxford University Press.

Cramer, C. J. (2013). *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models* (2nd ed.). Wiley.

Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry* (3rd ed.). Wiley.

Levine, I. N. (2014). *Quantum Chemistry* (7th ed.). Pearson.

McQuarrie, D. A. (2008). *Quantum Chemistry* (2nd ed.). University Science Books.

Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover.

# KIMIA KUANTUM

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r)$$

## SINOPSIS ISI BUKU

Buku ini menyajikan konsep dan teori kimia kuantum secara sistematis, mulai dari prinsip dasar mekanika kuantum hingga penerapannya dalam sistem kimia modern. Pembahasan dimulai dengan persamaan Schrödinger dan interpretasinya, diikuti oleh operator, elektron dalam atom, molekul diatomik, serta metode aproksimasi yang banyak digunakan dalam kimia kuantum.

Setiap bab dilengkapi dengan penjelasan konsep yang jelas, rumus penting, ilustrasi relevan, serta contoh soal dan pembahasannya untuk memperdalam pemahaman. Buku ini cocok digunakan oleh mahasiswa, dosen, dan peneliti yang ingin memahami dasar teoretis dan aplikatif dari kimia kuantum secara komprehensif.

**KASMUI**