

METODE VARIASI

Teorema Variasi

- Problem sentral kimia kuantum sebenarnya adalah menentukan energi suatu sistem yang pada dasarnya dapat dilakukan dengan cara menyelesaikan persamaan Schrodinger.
- Untuk sistem sederhana seperti partikel dalam box, gerak harmonis satu dimensi atau sistem atom hidrogen penyelesaian persamaan Schrodinger tidak membutuhkan kalkulasi yang terlalu rumit.

- Untuk sistem yang terdiri atas banyak partikel seperti pada atom berelektron banyak atau pada molekul penyelesaian persamaan Schrodinger tidak sederhana atau bahkan merupakan sesuatu yang mustahil. Diperlukan metode aproksimasi (pendekatan) yaitu metode variasi.

TEOREMA METODE VARIASI

- Jika operator Hamilton H adalah operator penentu energi terendah E_1 maka untuk sistem yang fungsi gelombangnya Ψ , berlaku:

$$\int \Psi^* H \Psi d\tau = E_1$$

- Untuk sembarang fungsi gelombang ternormalisasi ϕ dengan kondisi boundary sesuai dengan kondisi boundary Ψ maka berlakulah:

$$\int \phi^* H \phi d\tau \geq E_1 \quad \text{ternormalisasi} \quad (8-1)$$

dengan Ψ adalah fungsi gelombang partikel yang sesungguhnya sedang ϕ adalah **fungsi gelombang aproksimasi** atau **fungsi variasi**.

Pembuktian teorema (8-1):

Untuk membuktikan teorema tersebut, marilah kita perhatikan uraian berikut ini. Telah kita ketahui bahwa suatu fungsi dapat diekspansi menjadi suatu kombinasi linear yang suku-sukunya merupakan fungsi eigen. Untuk ini kita misalkan ϕ diekspansi ke dalam fungsi eigen ψ_k sehingga:

$$\phi = \sum_k a_k \psi_k \quad (8-2)$$

dan karena ψ_k adalah fungsi eigen maka padanya berlaku:

$$H\psi_k = E_k \psi_k \quad (8-3)$$

Substitusi (8-2) ke dalam ruas kiri (8-1) membuat ruas kiri ini menjadi:

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \int \sum_k a_k \psi_k H \sum_j a_j \psi_j d\tau$$

Dengan menggunakan persamaan eigen (8-3), maka ruas kiri (8-1) menjadi::

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \int \sum_k a_k \psi_k \sum_j a_j E_j \psi_j d\tau$$

karena a_j ; a_k dan E_k adalah bukan fungsi, maka mereka dapat dikeluarkan dari tanda integral, sehingga:

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \sum_k \sum_j a_k a_j E_j \int \psi_k \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k a_j E_j d_{kj}$$

Perlu diingat bahwa d_{kj} berharga 1, jika $k = j$ dan 0 jika $k \neq j$ sehingga ruas kiri (8-1) menjadi:

$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \sum_k a_k a_k E_k$ (kita juga boleh menyatakan:

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \sum_j a_j a_j E_j$$

karena $a_k a_k = |a_k|^2$ maka:

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (8-4)$$

Mengingat E_1 adalah tingkat energi terendah, maka $E_k \geq E_1$ sehingga:

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1 \text{ atau:}$$

$$\int \varphi^* H \varphi d\tau \geq E_1 \sum_k |a_k|^2 \quad (8-5)$$

Karena ϕ adalah ternormalisasi maka $\int \phi^* \phi d\tau = 1$, dan jika ekspansi (8-2) dimasukkan ke dalam kondisi normalisasi ini maka:

$$1 = \int \phi^* \phi d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj} = \sum_k |a_k|^2 \quad (8-6)$$

Jika $\sum_k |a_k|^2 = 1$, dimasukkan pada (8-5) maka diperoleh:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad \phi \text{ ternormalisasi} \quad (8-7)$$

Dengan demikian (8-1) terbukti.

=====

- Bagaimana jika ϕ tidak ternormalisasi ? Fungsi ϕ yang tak ternormalisasi akan menjadi ternormalisasi, jika dikalikan dengan suatu bilangan yaitu A yang disebut faktor normalisasi, sehingga (8-1) menjadi:

$$A^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (8-8)$$

Harga A dapat dihitung dari sifat fungsi ternormalisasi yaitu : $A^2 \int \phi^* \phi d\tau = 1$ jadi (8-2) dapat ditulis:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (8-9)$$

- Keberhasilan penggunaan metode variasi ini ditentukan oleh kemampuan memformulasi ϕ berdasarkan data *kondisi batas*.
- Fungsi ϕ disebut *fungsi variasi* dan integral (8-1) atau integral (8-9) disebut *integral variasional*.
- Untuk dapat memperoleh aproksimasi yang bagus terhadap energi ground keadaan E_1 kita harus mencoba beberapa fungsi variasi yang memberikan hasil terendah tetapi tidak lebih rendah dari E_1 yang sesungguhnya (yaitu E_1 yang diperoleh melalui eksperimen).

$$E_{\text{trial}} \geq E_1 \text{ (} E_1 \text{ ground state, buku lain menggunakan } E_0 \text{)}$$

- Jika kita ambil ψ_1 sebagai fungsi gelombang keadaan ground yang sesungguhnya.

$$H\psi_1 = E_1\psi_1 \quad (8-10)$$

Fungsi gelombang keadaan ground menghasilkan integral variasional terendah untuk suatu sistem.

Contoh:

Turunkan fungsi variasi ϕ jika fungsi eksaknya merupakan fungsi partikel dalam kotak satu dimensi yang panjangnya l , dengan kondisi batas berharga 0 jika $x = 0$ dan $x = l$.
Aproksimasilah E_1 !

Jawab:

Fungsi ϕ harus mempunyai sifat-sifat tersebut dalam soal.

Bentuk paling sederhana untuk ϕ yang memenuhi sifat-sifat tersebut adalah:

$$\phi = x(1 - x) \quad \text{untuk} \quad 0 \leq x \leq 1 \quad (8-11)$$

Karena tidak ada pernyataan bahwa ϕ ternormalisasi, maka kita tidak menggunakan (8-1) tetapi (8-9) dengan operator

Hamilton $H = -(\hbar^2/2m) d^2/dx^2$

Ingat energi potensial partikel dalam kotak satu dimensi adalah 0 untuk di dalam kotak.

Pembilang ruas kiri (8-9) adalah:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi \, d\tau = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\ell x(\ell-x) \frac{d^2}{dx^2} x(\ell-x) \, dx = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\ell (\ell x - x^2) \frac{d^2}{dx^2} (\ell x - x^2) \, dx$$

$$= \frac{\hbar^2 l^3}{6m} \quad (8-12)$$

Penyebut ruas kiri (8-9) :

$$\int \phi^* \phi \, d\tau = \int_0^\ell x^2 (\ell-x)^2 \, dx = \frac{l^5}{30}$$

Jika disubstitusikan pada (8-9) diperoleh:

$$E_1 \leq \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 l^2 m} = 0,1266515 \, \hbar^2/ml^2 \quad (8-13)$$

Dari persamaan (2.20), $E_1 = 0,125 \, \hbar^2/ml^2$

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

(2.20)

Maka % Error energi = $(1,266515 - 0,125)/0,125 \times 100\% =$

1,32%

<https://www.wolframalpha.com/>



$$\frac{\left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \int_0^l (lx - x^2) \frac{d^2}{dx^2} x(l-x) dx}{\int_0^l x^2 (l-x)^2 dx}$$



NATURAL LANGUAGE

MATH INPUT

★ √ ∂f (::) √ √ aω ...

Input interpretation

$$\frac{\left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \int_0^l (lx - x^2) \times \frac{\partial^2 (x(l-x))}{\partial x^2} dx}{\int_0^l x^2 (l-x)^2 dx}$$

Result

$$\frac{5h^2}{4\pi^2 l^2 m}$$

Computation result

$$\frac{\left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 \int_0^l (lx - x^2) \frac{\partial^2 (x(l-x))}{\partial x^2} dx}{\int_0^l x^2 (l-x)^2 dx} = \frac{5h^2}{4\pi^2 l^2 m}$$

Cara menjalankan WolframAlpha:

1. Akses <https://www.wolframalpha.com/>

2. Ketik: $-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2/(2m) \int_0^1 (1-x-x^2) \times (d^2(x(1-x)))/(dx^2) dx / \left(\int_0^1 x^2 (1-x)^2 dx \right)$

atau gunakan kode WolframAlpha language:

$-\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2/(2m) \text{Integrate}[(1-x-x^2) D[x(1-x), \{x, 2\}], \{x, 0, 1\}] / \text{Integrate}[x^2 (1-x)^2, \{x, 0, 1\}]$

3. Klik tanda sama-dengan (=) di sebelah kanan

4. Tunggu sampai selesai dan lihat hasilnya

Fungsi Variasi Linear (Metode LCAO : Linear Combination of Atomic Orbital)

Fungsi variasi linear adalah kombinasi linear dari fungsi-fungsi $f_1, f_2, \dots, f_n$ yang saling independent :

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n a_j f_j \quad (8-14)$$

ϕ = fungsi variasi

c_j = parameter yang akan ditentukan.

Syarat: Fungsi f_j harus memenuhi kondisi boundary sistem. Contoh ϕ adalah fungsi real, sehingga c_j dan f_j semuanya juga harus real.

Gunakan teorema variasi persamaan (8-9).

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j^* \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j^* f_k d\tau \quad (8-15)$$

Supaya praktis *integral overlap* $\int f_j^* f_k d\tau$ ditulis S_{jk} sehingga:

$$\int \varphi^* \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \quad (8-16)$$

Perlu diingat bahwa untuk fungsi real berarti $S_{jk} = \int f_j f_k d\tau$.

Selanjutnya **pembilang** (8-9) menjadi:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k d\tau$$

Agar praktis $\int f_j \hat{H} f_k d\tau$ ditulis H_{jk} , sehingga:

$$\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (8-17)$$

Jika ruas kiri persamaan (8-9) disebut W (jadi $W \geq 1$) maka:

$$W = \frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} = \frac{\sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk}}{\sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}} \quad (8-18)$$

$$W \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk} = \sum_j \sum_k c_j c_k H_{jk} \quad (8-19)$$

$W = \text{integral variasional}$, fungsi n buah variabel bebas $c_1, c_2, .$

$... c_n$

jadi $W = W(c_1, c_2, \dots, c_n)$

- Kita harus meminimalkan W agar W sedekat mungkin dengan E_1 . Kondisi yang dibutuhkan untuk memperoleh W minimal terhadap variabel tertentu adalah turunan parsial pertamanya terhadap variabel tertentu tersebut harus nol.

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0 \quad c = 1, 2, 3 \dots \dots n \quad (8-20)$$

- Persamaan (8-19) didiferensial parsialkan terhadap c_i untuk mendapatkan n buah persamaan:

$$\sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} \left(\frac{\partial W}{\partial c_i} \right) + W \cdot \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8-21)$$

Suku pertama ruas kiri (8-21) hilang karena $\partial W / \partial c_i = 0$, jadi:

$$W \cdot \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk} \quad i = 1, 2, 3 \dots \dots n \quad (8-22)$$

Karena c_i adalah variabel-variabel bebas satu terhadap yang lain maka:

$$\frac{\delta c_j}{\delta c_i} = \begin{cases} 0 & \text{jika } i \neq j \\ 1 & \text{jika } i = j \end{cases} \text{ sehingga kalau begitu } \frac{\delta c_j}{\delta c_i} = \delta_{ij}$$

Selanjutnya marilah kita evaluasi $\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk}$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} &= \sum_j^n \sum_k^n \frac{\delta}{\delta c_i} c_j c_k S_{jk} \\ &= \sum_j^n \sum_k^n c_k S_{jk} \frac{\delta c_j}{\delta c_i} + \sum_j^n \sum_k^n c_j S_{jk} \frac{\delta c_k}{\delta c_i} \\ &= \sum_j^n \sum_k^n c_k S_{jk} \delta_{ij} + \sum_j^n \sum_k^n c_j S_{jk} \delta_{ik} \quad (8-23) \end{aligned}$$

Jika suku pertama ruas kanan (8-23) kita kembangkan j-nya mulai 1 sampai n (k tidak dikembangkan) maka ketika $j = i$ harga $\delta_{ij} = 1$ sedang untuk harga i yang lain $\delta_{ij} = 0$ sehingga:

$$\sum_j^n \sum_k^n c_k S_{jk} \delta_{ij} = \sum_k^n c_k S_{ik} \quad (8-24)$$

Analog dengan itu jika suku kedua ruas kanan (8-23) kita kembangkan j-nya mulai 1 sampai n (k tidak dikembangkan) maka ketika $j = i$ harga $\delta_{ik} = 1$ sedang untuk harga i yang lain $\delta_{ik} = 0$, sehingga:

$$\sum_j^n \sum_k^n c_j S_{jk} \delta_{ik} = \sum_j^n c_j S_{ji} \quad (8-25)$$

Dengan memasukkan (8-24) dan (8-25) ke dalam (8-23) maka (8-23) menjadi:

$$\frac{\delta}{\delta c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = \sum_k^n c_k S_{ik} + \sum_j^n c_j S_{ji} \quad (8-26)$$

Pada hakekatnya $\sum_k^n c_k S_{ik} = \sum_j^n c_j S_{ji}$ karena baik j maupun k mulai 1 sampai dengan n . Dengan demikian maka (8-26) dapat ditulis:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k S_{jk} = 2 \sum_k^n c_k S_{ik} \quad (8-27)$$

Jika S_{jk} diganti H_{jk} maka:

$$\frac{\partial}{\partial c_i} \sum_j^n \sum_k^n c_j c_k H_{jk} = 2 \sum_k^n c_k H_{ik} \quad (8-28)$$

Substitusi (8-27) dan (8-28) ke dalam (8-22) menghasilkan:

$$2W \sum_k^n c_k S_{ik} = 2 \sum_k^n c_k H_{ik}$$

atau

$$\sum_k^n c_k H_{ik} - W \sum_k^n c_k S_{ik} = 0$$

atau

$$\sum_k^n (H_{ik} - S_{ik} W) c_k = 0 \quad (8-29)$$

Persamaan (8-29) tersebut adalah himpunan yang terdiri atas n buah persamaan simultan, linear, homogen dinyatakan dalam n buah variabel tak diketahui yaitu $c_1, c_2, \dots, c_n$. Untuk $n = 2$, persamaan (8-29) adalah:

$$(H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 = 0$$

$$(H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 = 0$$

Secara umum, untuk n fungsi, persamaan (8-29) menjadi:

$$(H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 \dots + (H_{1n} - S_{1n}W)c_n = 0$$

$$(H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 \dots + (H_{2n} - S_{2n}W)c_n = 0 \quad (8-30)$$

.....

$$(H_{n1} - S_{n1}W)c_1 + (H_{n2} - S_{n2}W)c_2 \dots + (H_{nn} - S_{nn}W)c_n = 0$$

Penyelesaian (8-30) harus non trivial, artinya c_1 sampai dengan $c_n \neq 0$, untuk itu determinan koefisiennya harus nol, jadi $\det (H_{ij} - S_{ij}W) = 0$ atau

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & & & & \\ H_{21} - S_{21}W & & & & \\ \dots & & & & \\ H_{n1} - S_{n1}W & & & & \\ H_{12} - S_{12}W & & & & \\ H_{22} - S_{22}W & & & & \\ \dots & & & & \\ H_{n2} - S_{n2}W & & & & \\ \dots & & & & \\ \dots & & & & \\ \dots & & & & \\ H_{1n} - S_{1n}W & & & & \\ H_{2n} - S_{2n}W & & & & \\ \dots & & & & \\ H_{nn} - S_{nn}W & & & & \end{vmatrix} = 0 \quad (8-31)$$

Untuk $n = 2$, maka (8-31) menjadi:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \quad (8-32)$$

Penyelesaian determinan (8-31) akan menghasilkan sebuah persamaan aljabar berderajat n dalam W yang tidak diketahui. Persamaan itu mempunyai n akar yaitu W_1 sampai W_n yang jika ditata mulai yang nilainya terendah, urutannya adalah:

$$W_1 \leq W_2 \leq W_3 \leq \dots \leq W_n \quad (8-33)$$

Jika kita menandai state sistem sesuai dengan urutan kenaikan energinya, maka kita peroleh:

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots \quad (8-34)$$

Kita tahu dari (8-9) bahwa:

$$E_1 \leq \frac{\int \varphi^* H \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$$

Karena $\frac{\int \varphi^* H \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau}$ disebut W , pada W terdiri atas W_1 , W_2 . dst,
maka kita dapat menuliskan:

$$E_1 \leq W_1 ; E_2 \leq W_2 ; \dots \dots E_n \leq W_n \quad (8-35)$$

E_1 = energi terendah sesungguhnya dari state (1),

E_2 = energi terendah sesungguhnya dari state (2) dan seterusnya.

Kesimpulan:

- Metode **variasi linear** dapat memperkirakan E_1 sampai E_n dengan menggunakan W_1 sampai dengan W_n .
- Sedangkan **teorema variasi** hanya dapat memperkirakan E_1 .
- Untuk mendapatkan aproksimasi energi yang akurat, maka kombinasi linear yang dibuat dapat ratusan, ribuan atau bahkan jutaan suku kombinasi linear. Untuk itu, dukungan komputer sangat esensial untuk melakukan kalkulasi numeriknya.

- Cara paling efisien untuk menyelesaikan (8-31) (yang biasa disebut *persamaan sekular*) adalah dengan metode matrik.
- Untuk memperoleh aproksimasi terhadap fungsi gelombang ground state-nya, kita gunakan W_1 untuk disubstitusikan pada (8-30), sehingga kita dapat memperoleh $c_1^{(1)}$; $c_2^{(1)}$; $c_3^{(1)}$; $c_n^{(1)}$. Superskrip $^{(1)}$ digunakan untuk menandai bahwa koefisien c_1 sampai dengan c_n tersebut berhubungan dengan W_1 .

- Setelah harga c diperoleh maka kita masukkan ke dalam fungsi aproksimasi:

$$\phi_1 = \sum_{k=1}^n c_k^{(1)} f_k \quad (8-36)$$

Penggunaan W yang lebih tinggi (W_2 , W_3 dst) akan menghasilkan aproksimasi fungsi gelombang tereksitasinya yaitu ϕ_2 ϕ_3 dan seterusnya.

Contoh:

Gunakan fungsi $x(a - x)$ untuk $0 \leq x \leq a$, untuk menyusun fungsi variasi linear ϕ untuk partikel dalam box satu dimensi. Tentukan pula energi dan fungsi gelombang state pertama sampai state ke empat.

Jawab:

$$\phi = \sum_{k=1}^n c_k f_k$$

- Fungsi $f_1 = x(a - x)$.
- Karena akan mengaproksimasi sampai dengan $n = 4$ maka harus dipilih f_1 sampai dengan f_4 yang harga memenuhi syarat batas $0 \leq x \leq a$ sebagai berikut:

$$f_1 = x (a - x)$$

$$f_2 = x^2 (a - x)^2$$

$$f_3 = x (a - x) (\frac{1}{2} a - x)$$

$$f_4 = x^2 (a - x)^2 (\frac{1}{2} a - x) \quad (8-37)$$

Karena f_1 dan f_2 genap, sedangkan f_3 dan f_4 ganjil, maka:

$$S_{13} = S_{31} = 0; \quad S_{14} = S_{41} = 0; \quad S_{23} = S_{32} = 0; \quad S_{24} = S_{42} = 0 \quad (8-38)$$

$$H_{13} = H_{31} = 0; \quad H_{14} = H_{41} = 0; \quad H_{23} = H_{32} = 0; \quad H_{24} = H_{42} = 0 \quad (8-39)$$

Persamaan sekularnya adalah:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \\ H_{31} - S_{31}W & H_{32} - S_{32}W \\ H_{41} - S_{41}W & H_{42} - S_{42}W \\ H_{13} - S_{13}W & H_{14} - S_{14}W \\ H_{23} - S_{23}W & H_{24} - S_{24}W \\ H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\ H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W \end{vmatrix} = 0$$

atau

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\
 H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \\
 0 & 0 \\
 0 & 0 \\
 0 & 0 \\
 0 & 0 \\
 H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\
 H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W
 \end{vmatrix} = 0 \quad (8-40)$$

atau

$$\begin{vmatrix}
 H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\
 H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W
 \end{vmatrix}^{\times}
 \begin{vmatrix}
 H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\
 H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W
 \end{vmatrix} = 0 \quad (8-40a)$$

Jadi

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W \end{vmatrix} = 0 \quad \text{dan} \quad (8-41)$$

$$\begin{vmatrix} H_{33} - S_{33}W & H_{34} - S_{34}W \\ H_{43} - S_{43}W & H_{44} - S_{44}W \end{vmatrix} = 0 \quad (8-42)$$

Untuk mengevaluasi W dari (8-41) dan (8-42) kita tentukan dulu masing-masing harga H dan S:

$$H_{11} = \langle f_1 | \hat{H} | f_1 \rangle = \int_0^a x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} [x(a-x)] dx = \frac{\hbar^2 a^2}{6m}$$

$$S_{11} = \langle f_1 | f_1 \rangle = \int_0^a [x(a-x)]^2 dx = \frac{a^5}{30}$$

Analog dengan itu kita peroleh:

$$H_{12} = H_{21} = \int_0^a x(a-x) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \frac{d^2}{dx^2} [x^2(a-x)^2] dx = \hbar^2 a^5 / 30m$$

$$H_{22} = \hbar^2 a^7 / 105m; \quad H_{33} = \hbar^2 a^5 / 40m; \quad H_{34} = H_{43} = \hbar^2 a^7 / 280m$$

$$S_{12} = S_{21} = a^7 / 140; \quad S_{22} = a^9 / 630; \quad S_{33} = a^7 / 840;$$

$$S_{44} = a^{11} / 27720; \quad S_{34} = S_{43} = a^9 / 5040$$

Selanjutnya (8-41) menjadi:

$$\begin{vmatrix} \frac{\hbar^2 a^3}{6m} - \frac{a^5}{30} W & \frac{\hbar^2 a^5}{30m} - \frac{a^7}{140} W \\ \frac{\hbar^2 a^5}{30m} - \frac{a^7}{140} W & \frac{\hbar^2 a^7}{105m} - \frac{a^9}{630} W \end{vmatrix} = 0 \quad (8-43)$$

Baris pertama dikalikan dengan $420m/a^3$, baris kedua dikalikan dengan $1260m/a^5$, maka (8-43) menjadi:

$$\begin{vmatrix} 70\hbar^2 - 14 m a^2 W \\ 42\hbar^2 - 9 m a^2 W \\ 14\hbar^2 a^2 - 3m a^4 W \\ 12\hbar^2 a^2 - 2m a^4 W \end{vmatrix} = 0 \quad (8-44)$$

Jadi

$$m^2 a^4 W^2 - 56 m a^2 \hbar^2 W + 252 \hbar^2 = 0$$

sehingga (8-41) menghasilkan 2 harga W yaitu:

$$W = 0,1250018 \hbar^2/ma^2 \text{ dan } 1,293495 \hbar^2/ma^2$$

Dengan cara yang sama, (8-42) juga menghasilkan 2 macam harga W yaitu:

$$W = 0,5002930 \hbar^2/\text{ma}^2 \text{ dan } W = 2,5393425 \hbar^2/\text{ma}^2$$

Jika memperhatikan urutan harga W yang diperoleh, maka (8-41) menghasilkan W_1 dan W_3 jadi (8-41) pasti berkorelasi dengan fungsi gelombang variasi ϕ_1 dan ϕ_3 , sementara itu juga dapat kita lihat bahwa (8-41) berhubungan dengan f_1 dan f_2 , jadi ϕ_1 dan ϕ_3 pasti merupakan kombinasi linear dari f_1 dan f_2 dan kita boleh menyatakannya dengan

$$\phi_1 = c_1^{(1)} f_1 + c_2^{(1)} f_2 \quad \phi_3 = c_2^{(1)} f_1 + c_2^{(1)} f_2 \quad (8-45)$$

Sementara itu, harga W yang diperoleh dari (8-42) adalah urutan ke 2 dan ke empat jadi (8-42) menghasilkan W_2 dan W_4 yang pasti berkorelasi dengan fungsi gelombang variasi ϕ_2 dan ϕ_4 . Tampak pula bahwa (8-42) berhubungan dengan f_3 dan f_4 , jadi ϕ_2 dan ϕ_4 pasti merupakan kombinasi linear dari f_3 dan f_4 dan kita boleh menyatakannya dengan:

$$\phi_2 = c_3^{(2)} f_3 + c_2^{(1)} f_4 \quad \phi_4 = c_3^{(4)} f_3 + c_2^{(1)} f_4 \quad (8-46)$$

Catatan:

- 1) indeks koefisien c menunjukkan fungsi f yang bersangkutan sedang superscriptnya menunjukkan energi W nya.
- 2) fungsi ϕ_1 adalah fungsi variasi yang berenergi W_1 dan seterusnya.

Selanjutnya kita akan mengaproksimasi harga koefisien c dalam rangka menentukan fungsi variasi. Persamaan sekular (8-41) yang berkorelasi dengan f_1 dan f_2 berasal dari kombinasi persamaan:

$$\begin{aligned}(H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 &= 0\end{aligned}\tag{8-47}$$

Karena (8-47) berasal dari (8-41) maka harga W yang berhubungan adalah W_1 dan W_3 .

Untuk $W = W_1$ maka: (8-47) menjadi:

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W_1)c_1^{(1)} + (H_{12} - S_{12}W_1)c_2^{(1)} &= \\ (H_{21} - S_{21}W_1)c_1^{(1)} + (H_{22} - S_{22}W_1)c_2^{(1)} &= \end{aligned} \quad (8-48)$$

Untuk $W = W_3$ maka: (8-47) menjadi:

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W_3)c_1^{(3)} + (H_{12} - S_{12}W_3)c_2^{(3)} &= \\ (H_{21} - S_{21}W_3)c_1^{(3)} + (H_{22} - S_{22}W_3)c_2^{(3)} &= \end{aligned} \quad (8-49)$$

Jika semua harga H, S dan W yang dibutuhkan dimasukkan maka $c_1^{(1)}$, $c_2^{(1)}$ dapat diperoleh dari (8-48) dan dari (8-49) kita dapat memperoleh harga $c_1^{(3)}$ dan $c_2^{(3)}$ sehingga

$$\phi_1 = c_1^{(1)} f_1 + c_2^{(1)} f_2 = \dots\dots\dots \text{(dapat ditentukan)}$$

$$\phi_3 = c_1^{(3)} f_1 + c_2^{(1)} f_2 = \dots\dots\dots \text{(dapat ditentukan)}$$

Harga c untuk ϕ_2 dan ϕ_4 diperoleh dengan cara yang sama tetapi bertolak dari (8-42).

Persamaan sekular (8-42) yang berkorelasi dengan f_3 dan f_4 berasal dari kombinasi persamaan:

$$\begin{aligned}(H_{33} - S_{33}W)c_3 + (H_{34} - S_{34}W)c_4 &= 0 \\ (H_{43} - S_{43}W)c_3 + (H_{44} - S_{44}W)c_4 &= 0\end{aligned}\tag{8-50}$$

Karena (8-50) berasal dari (8-42) maka harga W yang berhubungan adalah W_2 dan W_4 .

Untuk $W = W_2$ maka: (8-50) menjadi:

$$\begin{aligned}(H_{33} - S_{33}W_2)c_3^{(2)} + (H_{34} - S_{34}W_2)c_4^{(2)} &= 0 \\ (H_{43} - S_{43}W_2)c_3^{(2)} + (H_{44} - S_{44}W_2)c_4^{(2)} &= 0\end{aligned}\tag{8-51}$$

Untuk $W = W_4$ maka: (8-50) menjadi:

$$\begin{aligned} (H_{33} - S_{33}W_4)c_3^{(4)} + (H_{34} - S_{34}W_4)c_4^{(4)} &= \\ (H_{43} - S_{43}W_4)c_3^{(4)} + (H_{44} - S_{44}W_4)c_4^{(4)} &= \end{aligned} \quad (8-52)$$

Jika semua harga H, S dan W yang dibutuhkan dimasukkan

maka $c_3^{(2)}$, $c_3^{(2)}$ dapat diperoleh dari (8-51) dan dari (8-52)

kita dapat memperoleh harga $c_3^{(2)}$ dan $c_3^{(4)}$ sehingga

$$\phi_2 = c_3^{(2)} f_3 + c_3^{(2)} f_4 = \dots \dots \dots \text{(dapat ditentukan)}$$

$$\phi_3 = c_3^{(2)} f_4 + c_3^{(4)} f_4 = \dots \dots \dots \text{(dapat ditentukan)}$$

Soal Bab 8

1. Gunakan fungsi variasi $\phi = e^{-cr}$ untuk atom hidrogen; pilihlah parameter c untuk meminimalkan integral variasi dan hitunglah % error integral variasional terhadap energi ground keadaan hidrogen yang sesungguhnya .
2. Jika fungsi variasi ternormalisasi $\phi = (3/\ell^3)^{1/2}x$ untuk $0 \leq x \leq \ell$ diaplikasikan pada sistem partikel dalam box, kita akan mendapatkan bahwa integral variasionalnya sama dengan nol, dan ini berarti lebih kecil dari pada energi

ground keadaan yang sesungguhnya. Bagaimana dengan hal ini ?

3. Untuk partikel dalam box tiga dimensi yang sisi-sisinya a , b dan c , tulislah fungsi variasi yang merupakan perluasan dari fungsi satu dimensi $\phi = x (\ell - x)$ yang digunakan pada sub bab 8.1. Gunakan integral (8-12) dan persamaan yang menyertainya untuk mengevaluasi integral variasional pada kasus tiga dimensi. Tentukan % error-nya.
4. (a) Diketahui sebuah sistem partikel tunggal satu dimensi dengan energi potensial:

$V = b$ untuk $\frac{1}{4}\ell \leq x \leq \frac{3}{4}\ell$ dan

$V = 0$ untuk $0 \leq x \leq \frac{1}{4}\ell$ dan $\frac{3}{4}\ell \leq x \leq \ell$.

dan di luar itu $V = \infty$ (b konstan). Gunakan fungsi variasi

$\phi_1 = (2/\ell)^{1/2} \sin(\pi x/\ell)$ untuk $0 \leq x \leq \ell$ untuk meng-

estimasi energi ground keadaan untuk $b = \hbar^2/m\ell^2$ dan

bandingkan hasilnya dengan energi ground keadaan yang

sesungguhnya yaitu $E = 5,750345 \hbar^2/m\ell^2$. Untuk

menghemat waktu dalam mengevaluasi integral, perlu

diingat bahwa $\langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle = \langle \phi_1 | T | \phi_1 \rangle + \langle \phi_1 | V | \phi_1 \rangle$, dan

jelaskan mengapa $\langle \phi_1 | T | \phi_1 \rangle$ persis sama dengan energi ground keadaan partikel dalam box yaitu $h^2/8m\ell^2$.

(b) Untuk sistem dan kasus yang sama gunakan fungsi variasi $\phi = x(\ell - x)$.

5. Sebuah partikel berada dalam box sperik yang radiusnya b , energi potensialnya $V = 0$ dan untuk $0 \leq r \leq b$ dan $V = \infty$ untuk $r > b$. Gunakan fungsi variasi $\phi = b - r$ untuk $0 \leq r \leq b$ dan $\phi = 0$ untuk $r > b$ untuk mengestimasi energi ground keadaannya dan bandingkan dengan nilai yang sesungguhnya yaitu $h^2/8mb^2$.

6. Sebuah osilator satu dimensi mempunyai $V = cx^2$ dengan c konstan. Rancanglah fungsi variasi dengan sebuah parameter untuk sistem itu, dan tentukan nilai optimum untuk parameter itu untuk meminimalkan integral variasional, dan estimasilah energi ground keadaan.
7. Untuk partikel dalam box yang panjangnya ℓ , gunakan fungsi variasi $\phi = x^k(\ell - x)^k$ untuk $0 \leq x \leq \ell$. Kita akan membutuhkan integral berikut:

$$\int_0^\ell x^s(\ell - x)^t dx = \ell^{s+t+1} \frac{\Gamma(s+1)\Gamma(t+1)}{\Gamma(s+t+2)}$$

dimana fungsi gamma mengikuti relasi $\Gamma(z + 1) = z\Gamma(z)$.

Adanya fungsi gamma tersebut, tidak perlu membuat anda risau, karena fungsi gamma tersebut akan hilang sendiri.

(a) Buktikan bahwa integral variasionalnya adalah

$$(\hbar^2 / m\ell^2)(4k^2 + k)/(2k - 1)$$

(b) Tentukan nilai optimum dari k dan tentukan pula % error terhadap energi ground keadaan untuk nilai k ini.

8. Gunakan fungsi variasi $\phi = 1/(a^2 + x^2)$ pada osilator harmonik satu dimensi. Pilihlah harga a untuk meminimalkan integral variasional dan tentukan %

errornya. Beberapa bentuk integral yang dibutuhkan adalah:

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{(x^2+a^2)^2} dx = \frac{\pi}{4a^3} ; \int_0^{\infty} \frac{1}{(x^2+a^2)^3} dx = \frac{3\pi}{16a^5}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^2}{(x^2+a^2)^2} dx = \frac{\pi}{4a}; \quad \int_0^{\infty} \frac{x^2}{(x^2+a^2)^4} dx = \frac{\pi}{4a^5}$$

9. Pada tahun 1971, melalui sebuah karya ilmiah dipublikasikan bahwa aplikasi fungsi variasi ternormalisasi $N.e^{(-br^2/a_o^2-cr/a_o)}$ untuk atom hidrogen dengan meminimalkan parameter b dan c menghasilkan energi 0,7 % di atas energi ground keadaan yang sesungguhnya.

Tanpa melakukan kalkulasi apapun berikan penjelasan bahwa pernyataan itu pasti salah.

10. Untuk atom hidrogen ground keadaan, gunakan fungsi variasi Gauss $\phi = e^{-cr^2/a_0^2}$. Tentukan nilai optimum c dan % error energinya.

11. Dengan metode Gauss, selesaikan kombinasi persamaan linear berikut:

$$2 X_1 - X_2 + 4 X_3 + 2 X_4 = 16$$

$$3 X_1 - X_3 + 4 X_4 = -5$$

$$2 X_1 + X_2 + X_3 - 2 X_4 = 8$$

$$-4 X_1 + 6 X_2 + 2 X_3 + X_4 = 3$$

12. Tentukan $\mathbf{A}^*$, $\mathbf{A}^\tau$ dan $\mathbf{A}^\square$ dari:

$$A = \begin{pmatrix} 7 & 3 & 0 \\ 2 - 1 & 2i & i \\ 1 + i & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

13. a) Tentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari:

$$A = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & -1 \end{pmatrix}$$

b) Apakah matrik $\mathbf{A}$ real dan simetrik ?

c) Apakah matrik $\mathbf{A}$ Hermitian ?

d) apakah matrik vektor eigen $\mathbf{C}$ ortogonal

e) buktikan bahwa $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{C}$ adalah matrik diagonal yang elemennya nilai eigen.

14. Tentukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari matrik

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -2 \\ 0 & 5 & 0 \\ 2 & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

$$=000=$$