

Bab 8

Metode Variasi

Dokumen Konversi

Daftar Isi

1	Teorema Variasi	3
2	Perluasan Metode Variasi	7
3	Determinan	9
4	Persamaan Linear Simultan	11
5	Fungsi Variasi Linear	13
6	Matriks, Nilai Eigen, dan Vektor Eigen	15
7	Ringkasan	18
8	Soal-soal	18

1 Teorema Variasi

Untuk menangani persamaan Schrödinger tak-bergantung-waktu untuk sistem (seperti atom atau molekul) yang mengandung partikel-partikel yang berinteraksi, kita harus menggunakan metode aproksimasi. Bab ini membahas metode variasi, yang memungkinkan kita untuk mengaproksimasi energi keadaan dasar (ground-state) dari suatu sistem tanpa harus menyelesaikan persamaan Schrödinger. Metode variasi didasarkan pada teorema berikut:

Teorema 1 (Teorema Variasi). *Diberikan suatu sistem yang operator Hamiltonian-nya $\hat{H}$ tak-bergantung-waktu dan yang nilai eigen energi terendahnya adalah E_1 , jika ϕ adalah fungsi ternormalisasi yang berperilaku-baik (well-behaved) dari koordinat partikel-partikel sistem yang memenuhi kondisi batas dari masalah tersebut, maka*

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1$$

(ternormalisasi) (8.1)

Teorema variasi memungkinkan kita untuk menghitung batas atas untuk energi keadaan dasar sistem. Untuk membuktikan (8.1), kita ekspansikan ϕ dalam himpunan lengkap dan ortonormal dari fungsi-fungsi eigen dari $\hat{H}$, yaitu fungsi-fungsi eigen keadaan stasioner ψ_k :

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

di mana

$$\hat{H} \psi_k = E_k \psi_k \quad (8.3)$$

Perhatikan bahwa ekspansi (8.2) mensyaratkan bahwa ϕ mematuhi kondisi batas yang sama dengan ψ_k . Substitusi (8.2) ke sisi kiri (8.1) memberikan:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_j a_j \psi_j d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \hat{H} \psi_j d\tau$$

Menggunakan persamaan nilai eigen (8.3) dan mengasumsikan validitas pertukaran antara integrasi dan penjumlahan tak-terbatas, kita dapatkan

$$\begin{aligned} \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau &= \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j E_j \psi_j d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \int \psi_k^* \psi_j d\tau \\ &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j E_j \delta_{kj} \end{aligned}$$

di mana ortonormalitas dari fungsi eigen ψ_k telah digunakan. Kita lakukan penjumlahan terhadap j , dan, seperti biasa, delta Kronecker membuat semua suku menjadi nol kecuali

suku dengan $j = k$, memberikan

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_k a_k^* a_k E_k = \sum_k |a_k|^2 E_k \quad (8.4)$$

Karena E_1 adalah nilai eigen energi terendah dari $\hat{H}$, kita memiliki $E_k \geq E_1$. Karena $|a_k|^2$ tidak pernah negatif, kita dapat mengalikan ketaksamaan $E_k \geq E_1$ dengan $|a_k|^2$ tanpa mengubah arah tanda ketaksamaan untuk mendapatkan $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_1$. Oleh karena itu, $\sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1$, dan penggunaan (8.4) memberikan

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_k |a_k|^2 E_k \geq \sum_k |a_k|^2 E_1 = E_1 \sum_k |a_k|^2 \quad (8.5)$$

Karena ϕ ternormalisasi, kita memiliki $\int \phi^* \phi \, d\tau = 1$. Substitusi ekspansi (8.2) ke dalam kondisi normalisasi memberikan

$$\begin{aligned} 1 &= \int \phi^* \phi \, d\tau = \int \sum_k a_k^* \psi_k^* \sum_j a_j \psi_j \, d\tau = \sum_k \sum_j a_k^* a_j \int \psi_k^* \psi_j \, d\tau \\ &= \sum_k \sum_j a_k^* a_j \delta_{kj} \\ 1 &= \sum_k |a_k|^2 \end{aligned} \quad (8.6)$$

[Perhatikan bahwa dalam menurunkan Pers. (8.4) dan (8.6) kita pada dasarnya mengulangi penurunan Pers. (7.70) dan (7.69).] Penggunaan (8.6) dalam (8.5) memberikan teorema variasi (8.1):

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_1, \quad \text{ternormalisasi} \quad (8.7)$$

Misalkan kita memiliki fungsi ϕ yang tidak ternormalisasi. Untuk menerapkan teorema variasi, kita kalikan ϕ dengan konstanta normalisasi N sehingga $N\phi$ ternormalisasi. Mengganti ϕ dengan $N\phi$ dalam (8.7), kita dapatkan

$$|N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau \geq E_1 \quad (8.8)$$

N ditentukan oleh $\int (N\phi)^* N\phi \, d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi \, d\tau = 1$; sehingga $|N|^2 = 1 / \int \phi^* \phi \, d\tau$ dan (8.8) menjadi

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} \geq E_1 \quad (8.9)$$

di mana ϕ adalah fungsi berperilaku-baik (tidak harus ternormalisasi) yang memenuhi kondisi batas masalah. Fungsi ϕ disebut ****fungsi variasi uji coba**** (trial variation function), dan integral dalam (8.1) [atau rasio integral dalam (8.9)] disebut ****integral variasi****. Untuk mendapatkan aproksimasi yang baik terhadap energi keadaan dasar

E_1 , kita mencoba banyak fungsi variasi uji coba dan mencari yang memberikan nilai integral variasi terendah. Dari (8.1), semakin rendah nilai integral variasi, semakin baik aproksimasi yang kita miliki untuk E_1 . Salah satu cara untuk menyangkal mekanika kuantum adalah dengan menemukan fungsi variasi uji coba yang membuat integral variasi kurang dari E_1 untuk suatu sistem di mana E_1 diketahui.

Misalkan ψ_1 adalah fungsi gelombang keadaan dasar yang sebenarnya: $\hat{H}\psi_1 = E_1\psi_1$ (8.10). Jika kita cukup beruntung menemukan fungsi variasi yang sama dengan ψ_1 , maka, dengan menggunakan (8.10) dalam (8.1), kita melihat bahwa integral variasi akan sama dengan E_1 . Jadi, fungsi gelombang keadaan dasar memberikan nilai minimum dari integral variasi. Oleh karena itu, kita berharap bahwa semakin rendah nilai integral variasi, fungsi variasi uji coba akan semakin mendekati fungsi gelombang keadaan dasar yang sebenarnya. Namun, ternyata integral variasi mendekati E_1 jauh lebih cepat daripada fungsi variasi uji coba mendekati ψ_1 , dan adalah mungkin untuk mendapatkan aproksimasi yang cukup baik untuk E_1 menggunakan ϕ yang agak buruk.

Dalam praktiknya, seseorang biasanya memasukkan beberapa parameter ke dalam fungsi uji coba ϕ dan kemudian memvariasikan parameter-parameter ini untuk meminimalkan integral variasi. Keberhasilan penggunaan metode variasi bergantung pada kemampuan untuk membuat pilihan yang baik untuk fungsi uji coba.

Mari kita lihat beberapa contoh metode variasi. Meskipun kegunaan sebenarnya dari metode ini adalah untuk masalah yang kita tidak tahu solusi pastinya, kita akan mempertimbangkan masalah yang dapat diselesaikan secara eksak sehingga kita dapat menilai keakuratan hasil kita.

CONTOH

Rancang fungsi variasi uji coba untuk partikel dalam kotak satu dimensi dengan panjang l .

Fungsi gelombang adalah nol di luar kotak dan kondisi batas mengharuskan $\psi = 0$ di $x = 0$ dan di $x = l$. Fungsi variasi ϕ harus memenuhi kondisi batas ini, yaitu nol di ujung kotak. Seperti dicatat setelah Pers. (4.57), keadaan dasar tidak memiliki nodus (simpul) interior di antara titik-titik batas, sehingga diinginkan agar ϕ tidak memiliki nodus interior. Fungsi sederhana yang memiliki sifat-sifat ini adalah fungsi parabola

$$\phi = x(l - x) \quad \text{untuk } 0 \leq x \leq l \quad (8.11)$$

dan $\phi = 0$ di luar kotak. Karena kita belum menormalisasi ϕ , kita gunakan Pers. (8.9). Di dalam kotak, Hamiltonian-nya adalah $-(\hbar^2/2m)d^2/dx^2$. Untuk pembilang dan penyebut

(8.9), kita punya

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^l (lx - x^2) \frac{d^2}{dx^2} (lx - x^2) dx = \frac{\hbar^2}{m} \int_0^l (lx - x^2) dx = \frac{\hbar^2 l^3}{6m} \quad (8.12)$$

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int_0^l x^2 (l - x)^2 dx = \frac{l^5}{30} \quad (8.13)$$

Mensubstitusikan ke dalam teorema variasi (8.9), kita dapatkan

$$E_1 \leq \frac{5\hbar^2}{4\pi^2 m l^2} = 0.1266515 \frac{\hbar^2}{m l^2}$$

Dari Pers. (2.20), $E_1 = \hbar^2/8ml^2 = 0.125\hbar^2/ml^2$, dan galat energinya adalah 1.3

LATIHAN

Sebuah sistem satu-partikel, satu-dimensi memiliki fungsi energi potensial $V = V_0$ untuk $0 \leq x \leq l$ dan $V = \infty$ di tempat lain (di mana V_0 adalah konstanta). (a) Gunakan fungsi variasi $\phi = \sin(\pi x/l)$ untuk $0 \leq x \leq l$ dan $\phi = 0$ di tempat lain untuk mengestimasi energi keadaan dasar sistem ini. (b) Jelaskan mengapa hasil (a) adalah energi keadaan dasar yang eksak. (Jawaban: (a) $V_0 + \hbar^2/8ml^2$.)

Contoh sebelumnya tidak memiliki parameter dalam fungsi uji coba. Contoh berikutnya memilikinya.

CONTOH

Untuk osilator harmonik satu dimensi, rancang fungsi variasi dengan parameter dan temukan nilai optimum parameter tersebut. Estimasi energi keadaan dasar.

Fungsi variasi ϕ harus dapat diintegralkan kuadrat (quadratically integrable) dan karenanya harus menuju nol saat x menuju $\pm\infty$. Fungsi e^{-x} memiliki perilaku yang tepat di $+\infty$ tetapi menjadi tak-terhingga di $-\infty$. Fungsi e^{-x^2} memiliki perilaku yang tepat di $\pm\infty$. Namun, ini tidak memuaskan secara dimensional, karena pangkat dari e harus tak berdimensi. Ini dapat dilihat dari deret Taylor $e^z = 1 + z + z^2/2! + \dots$ [Pers. (4.44)]. Karena semua suku dalam deret ini harus memiliki dimensi yang sama, z harus memiliki dimensi yang sama dengan 1; yaitu, z dalam e^z harus tak berdimensi. Oleh karena itu, kita modifikasi e^{-x^2} menjadi e^{-cx^2} di mana c memiliki satuan (panjang) $^{-2}$. Kita akan mengambil c sebagai parameter variasi.

ψ keadaan dasar yang sebenarnya tidak boleh memiliki nodus. Juga, karena $V = \frac{1}{2}kx^2$ adalah fungsi genap, ψ keadaan dasar harus memiliki paritas tertentu dan harus berupa fungsi genap, karena fungsi ganjil memiliki nodus di titik asal. Fungsi uji coba e^{-cx^2} memiliki sifat-sifat yang diinginkan yaitu tidak memiliki nodus dan merupakan fungsi genap.

Penggunaan (4.30) untuk $\hat{H}$ dan integral Apendiks memberikan (Prob. 8.3)

$$\begin{aligned}\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-cx^2} \frac{d^2 e^{-cx^2}}{dx^2} dx + 2\pi^2 \nu^2 m \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-2cx^2} dx \\ &= \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{\pi c}{8}\right)^{1/2} + \nu^2 m \left(\frac{\pi^5}{8}\right)^{1/2} c^{-3/2} \\ \int \phi^* \phi \, d\tau &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2cx^2} dx = 2 \int_0^{\infty} e^{-2cx^2} dx = \left(\frac{\pi}{2c}\right)^{1/2}\end{aligned}$$

Integral variasi W adalah

$$W \equiv \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau}{\int \phi^* \phi \, d\tau} = \frac{\hbar^2 c}{2m} + \frac{\pi^2 \nu^2 m}{2c} \quad (8.14)$$

Kita sekarang variasikan c untuk meminimalkan integral variasi (8.14). Kondisi yang diperlukan agar W minimum adalah

$$\frac{dW}{dc} = 0 = \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{\pi^2 \nu^2 m}{2c^2} \quad (8.15)$$

$$c = \pm \pi \nu m / \hbar$$

Akar negatif $c = -\pi \nu m / \hbar$ ditolak, karena akan membuat $\phi = e^{-cx^2}$ tidak dapat diintegrasikan kuadrat. Substitusi $c = \pi \nu m / \hbar$ ke (8.14) memberikan $W = \frac{1}{2} h \nu$. Ini adalah energi osilator harmonik keadaan dasar yang eksak. Dengan $c = \pi \nu m / \hbar$, fungsi variasi sama (kecuali tidak ternormalisasi) dengan fungsi gelombang keadaan dasar osilator harmonik (4.53) dan (4.31).

2 Perluasan Metode Variasi

Metode variasi sebagaimana disajikan di bagian terakhir hanya memberikan informasi tentang energi dan fungsi gelombang keadaan dasar. Sekarang kita akan membahas perluasan metode variasi ke keadaan tereksitasi.

Pertimbangkan bagaimana kita bisa memperluas metode variasi untuk mengestimasi energi keadaan tereksitasi pertama. Kita menomori keadaan stasioner sistem 1, 2, 3, ... dalam urutan kenaikan energi:

$$E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots$$

Kita telah menunjukkan bahwa untuk fungsi variasional ϕ yang ternormalisasi [Pers. (8.4) dan (8.6)]

$$\int \phi^* \hat{H} \phi \, d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 E_k \quad \text{dan} \quad \int \phi^* \phi \, d\tau = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 = 1$$

di mana a_k adalah koefisien ekspansi dalam $\phi = \sum_k a_k \psi_k$ [Pers. (8.2)]. Kita memiliki $a_k = \langle \psi_k | \phi \rangle$ [Pers. (7.40)].

Mari kita batasi diri kita pada fungsi ϕ ternormalisasi yang ortogonal terhadap fungsi gelombang keadaan dasar yang sebenarnya ψ_1 . Maka kita memiliki $a_1 = \langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$ dan

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 E_k \quad \text{dan} \quad \int \phi^* \phi d\tau = \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 = 1 \quad (8.16)$$

Untuk $k \geq 2$ kita memiliki $E_k \geq E_2$ dan $|a_k|^2 E_k \geq |a_k|^2 E_2$. Karenanya

$$\sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 E_k \geq \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 E_2 = E_2 \sum_{k=2}^{\infty} |a_k|^2 = E_2 \quad (8.17)$$

Menggabungkan (8.16) dan (8.17), kita mendapatkan hasil yang diinginkan:

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

Ketaksamaan (8.18) memungkinkan kita mendapatkan batas atas untuk energi E_2 dari keadaan tereksitasi pertama. Namun, batasan $\langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$ membuat metode ini merepotkan untuk diterapkan.

Untuk sistem tertentu, adalah mungkin untuk memastikan bahwa $\langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$ meskipun kita tidak mengetahui fungsi gelombang keadaan dasar yang sebenarnya. Contohnya adalah masalah satu dimensi di mana V adalah fungsi genap dari x . Dalam hal ini, fungsi gelombang keadaan dasar selalu merupakan fungsi genap, sedangkan fungsi gelombang keadaan tereksitasi pertama adalah ganjil. Oleh karena itu, untuk fungsi uji coba ganjil, harus benar bahwa $\langle \psi_1 | \phi \rangle = 0$; fungsi genap ψ_1 dikalikan fungsi ganjil ϕ memberikan integran ganjil yang integralnya dari $-\infty$ ke ∞ adalah nol.

Contoh lain adalah partikel yang bergerak dalam medan sentral. Bentuk energi potensial mungkin sedemikian rupa sehingga kita tidak dapat menyelesaikan faktor radial $R(r)$ dalam fungsi eigen. Namun, faktor angular dalam ψ adalah harmonik sferis [Pers. (6.16)], dan harmonik sferis dengan nilai l yang berbeda adalah ortogonal. Jadi, kita bisa mendapatkan batas atas untuk energi keadaan terendah dengan momentum angular l tertentu dengan menggunakan faktor Y_l^m dalam fungsi uji coba. Hasil ini bergantung pada perluasan (8.18) ke keadaan tereksitasi yang lebih tinggi:

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_{k+1} \quad \text{jika} \quad \int \psi_1^* \phi d\tau = \int \psi_2^* \phi d\tau = \cdots = \int \psi_k^* \phi d\tau = 0 \quad (8.19)$$

3 Determinan

Bagian 8.5 membahas jenis fungsi variasi yang memunculkan persamaan yang melibatkan determinan. Oleh karena itu, kita sekarang akan membahas determinan.

Determinan adalah susunan persegi dari n^2 kuantitas (disebut elemen); nilai determinan dihitung dari elemen-elemennya dengan cara yang akan diberikan. Bilangan n adalah **orde** dari determinan. Menggunakan a_{ij} untuk mewakili elemen tipikal, kita menulis determinan orde ke- n sebagai

$$\det(\mathbf{a}) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \quad (8.20)$$

Garis vertikal di (8.20) tidak ada hubungannya dengan nilai absolut. Sebelum mempertimbangkan bagaimana nilai determinan orde ke- n didefinisikan, kita pertimbangkan determinan orde pertama, kedua, dan ketiga.

Determinan orde pertama memiliki satu elemen, dan nilainya adalah nilai dari elemen tersebut:

$$|a_{11}| = a_{11} \quad (8.21)$$

Determinan orde kedua memiliki empat elemen, dan nilainya didefinisikan oleh

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

Nilai determinan orde ketiga didefinisikan oleh

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11} \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} - a_{12} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + a_{13} \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} \quad (8.23)$$

$$= a_{11}a_{22}a_{33} - a_{11}a_{32}a_{23} - a_{12}a_{21}a_{33} + a_{12}a_{31}a_{23} \\ + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{31}a_{22} \quad (8.24)$$

Determinan orde ketiga dievaluasi dengan menuliskan elemen-elemen baris atas dengan tanda plus dan minus bergantian dan kemudian mengalikan setiap elemen dengan determinan orde kedua tertentu; determinan orde kedua yang mengalikan elemen tertentu ditemukan dengan mencoret baris dan kolom dari determinan orde ketiga tempat elemen itu muncul. Determinan orde $(n - 1)$ yang diperoleh dengan mencoret baris ke- i dan kolom ke- j dari determinan orde ke- n disebut **minor** dari elemen a_{ij} . Kita mendefinisikan **kofaktor** dari a_{ij} sebagai minor dari a_{ij} dikalikan faktor $(-1)^{i+j}$. Jadi (8.23)

menyatakan bahwa determinan orde ketiga dievaluasi dengan mengalikan setiap elemen baris atas dengan kofaktornya dan menjumlahkan ketiga produk tersebut.

Menotasikan minor a_{ij} dengan M_{ij} dan kofaktor a_{ij} dengan C_{ij} , kita punya

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

Ekspansi (8.23) dari determinan orde ketiga dapat ditulis sebagai

$$\det(a_{ij}) = a_{11}C_{11} + a_{12}C_{12} + a_{13}C_{13} \quad (8.26)$$

Determinan orde ketiga dapat diekspansi menggunakan elemen-elemen dari baris mana pun dan kofaktor-kofaktor yang sesuai. Sebagai contoh, menggunakan baris kedua:

$$\det(a_{ij}) = a_{21}C_{21} + a_{22}C_{22} + a_{23}C_{23} \quad (8.27)$$

Kita juga dapat menggunakan elemen-elemen dari kolom mana pun dan kofaktor-kofaktor yang sesuai untuk mengekspansi determinan. Jadi, untuk determinan orde ketiga, kita dapat menulis

$$\begin{aligned} \det(a_{ij}) &= \sum_{l=1}^3 a_{kl}C_{kl}, \quad k = 1 \text{ atau } 2 \text{ atau } 3 \\ \det(a_{ij}) &= \sum_{l=1}^3 a_{lk}C_{lk}, \quad k = 1 \text{ atau } 2 \text{ atau } 3 \end{aligned} \quad (8.28)$$

Kita mendefinisikan determinan orde yang lebih tinggi dengan ekspansi baris (atau kolom) analog. Untuk determinan orde ke- n ,

$$\det(a_{ij}) = \sum_{l=1}^n a_{kl}C_{kl} = \sum_{l=1}^n a_{lk}C_{lk} \quad k = 1 \text{ atau } 2 \text{ atau } \dots \text{ atau } n \quad (8.29)$$

Beberapa teorema tentang determinan adalah sebagai berikut:

- I. Jika setiap elemen dari satu baris (atau kolom) determinan adalah nol, nilai determinan adalah nol.
- II. Menukar dua baris (atau kolom) manapun akan mengalikan nilai determinan dengan -1.
- III. Jika dua baris (atau kolom) determinan identik, determinan memiliki nilai nol.
- IV. Perkalian setiap elemen dari satu baris (atau satu kolom) dengan konstanta k akan mengalikan nilai determinan dengan k .

- V. Penambahan kelipatan konstan yang sama dari elemen-elemen satu baris ke elemen-elemen yang sesuai dari baris lain tidak mengubah nilai determinan. Teorema ini juga berlaku untuk penambahan kelipatan satu kolom ke kolom lain.
- VI. Pertukaran semua baris dan kolom yang sesuai (transpos) tidak mengubah nilai determinan.

4 Persamaan Linear Simultan

Untuk menangani jenis fungsi variasi yang dibahas di bagian berikutnya, kita perlu tahu tentang persamaan linear simultan. Pertimbangkan sistem n persamaan linear dalam n variabel berikut:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n \end{aligned} \quad (8.35)$$

di mana a dan b adalah konstanta yang diketahui dan $x_1, x_2, \dots, x_n$ adalah variabel yang tidak diketahui. Jika setidaknya satu dari b tidak nol, kita memiliki sistem **persamaan linear inhomogen**. Sistem seperti itu dapat diselesaikan dengan **aturan Cramer**. Misalkan $\det(a_{ij})$ adalah determinan dari koefisien variabel dalam (8.35). Aturan Cramer menyatakan bahwa x_k ($k = 1, 2, \dots, n$) diberikan oleh

$$x_k = \frac{\begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1,k-1} & b_1 & a_{1,k+1} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & \cdots & a_{2,k-1} & b_2 & a_{2,k+1} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{n,k-1} & b_n & a_{n,k+1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}}{\det(a_{ij})} \quad (8.36)$$

di mana pembilang adalah determinan yang diperoleh dengan mengganti kolom ke- k dari $\det(a_{ij})$ dengan elemen $b_1, b_2, \dots, b_n$.

Jika semua b dalam (8.35) adalah nol, kita memiliki sistem **persamaan linear homogen**:

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= 0 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= 0 \\ &\vdots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= 0 \end{aligned} \quad (8.37)$$

Satu solusi yang jelas dari (8.37) adalah $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$, yang disebut ***solusi trivial***. Jika determinan koefisien dalam (8.37) tidak sama dengan nol, $\det(a_{ij}) \neq 0$, maka kita dapat menggunakan aturan Cramer (8.36) untuk menyelesaikan variabel, dan kita menemukan $x_k = 0$ untuk $k = 1, 2, \dots, n$, karena determinan di pembilang (8.36) memiliki satu kolom yang semua elemennya nol. Jadi, ketika $\det(a_{ij}) \neq 0$, satu-satunya solusi adalah solusi trivial, yang tidak menarik.

Agar ada solusi non-trivial dari sistem n persamaan linear homogen dalam n variabel, determinan koefisiennya harus nol. Kondisi ini juga dapat ditunjukkan cukup untuk menjamin keberadaan solusi non-trivial. Dengan demikian, kita memiliki teorema yang sangat penting:

Sistem n persamaan linear homogen dalam n variabel memiliki solusi non-trivial jika dan hanya jika determinan koefisiennya adalah nol.

Misalkan $\det(a_{ij}) = 0$ sehingga (8.37) memiliki solusi non-trivial. Bagaimana kita menemukannya? Dengan $\det(a_{ij}) = 0$, aturan Cramer (8.36) memberikan $x_k = 0/0$, $k = 1, \dots, n$, yang tidak terdefinisi. Jadi, aturan Cramer tidak membantu secara langsung. Kita juga mengamati bahwa, jika $x_1 = d_1, x_2 = d_2, \dots, x_n = d_n$ adalah solusi dari (8.37), maka $x_1 = cd_1, x_2 = cd_2, \dots, x_n = cd_n$ juga merupakan solusi, di mana c adalah konstanta arbitrer. Oleh karena itu, solusi untuk sistem persamaan linear homogen akan mengandung konstanta arbitrer, dan kita tidak dapat menentukan nilai unik untuk setiap variabel.

Untuk menyelesaikan (8.37), kita memberikan nilai arbitrer ke salah satu variabel, katakanlah x_n ; kita tetapkan $x_n = c$, di mana c adalah konstanta arbitrer. Setelah menetapkan nilai untuk x_n , kita pindahkan suku terakhir di setiap persamaan (8.37) ke sisi kanan untuk mendapatkan

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1,n-1}x_{n-1} &= -a_{1,n}c \\ &\vdots \\ a_{n-1,1}x_1 + a_{n-1,2}x_2 + \dots + a_{n-1,n-1}x_{n-1} &= -a_{n-1,n}c \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n &= -a_{nn}c \end{aligned} \tag{8.38}$$

Kita sekarang memiliki n persamaan dalam $n-1$ variabel, yang merupakan satu persamaan lebih banyak dari yang kita butuhkan. Oleh karena itu, kita membuang salah satu persamaan dari (8.38), katakanlah yang terakhir. Ini memberikan sistem $n-1$ persamaan linear inhomogen dalam $n-1$ variabel. Kita kemudian dapat menerapkan aturan Cramer (8.36) untuk menyelesaikan $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}$. Karena konstanta di sisi kanan persamaan dalam (8.38) semuanya mengandung faktor c , Teorema IV di Bagian 8.3 menunjukkan bahwa semua variabel mengandung konstanta arbitrer ini sebagai faktor.

5 Fungsi Variasi Linear

Jenis fungsi variasi khusus yang banyak digunakan dalam studi molekul adalah **fungsi variasi linear**. Fungsi variasi linear adalah kombinasi linear dari n fungsi independen linear $f_1, f_2, \dots, f_n$:

$$\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{j=1}^n c_j f_j \quad (8.40)$$

di mana ϕ adalah fungsi variasi uji coba dan koefisien c_j adalah parameter yang akan ditentukan dengan meminimalkan integral variasi. Fungsi f_j (yang disebut **fungsi basis**) harus memenuhi kondisi batas masalah. Kita akan membatasi diri pada ϕ yang nyata sehingga c_j dan f_j semuanya nyata. Dalam (8.40), fungsi f_j adalah fungsi yang diketahui.

Kita sekarang menerapkan teorema variasi (8.9). Untuk fungsi variasi linear nyata, kita memiliki

$$\int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j f_k d\tau \equiv \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \quad (8.41)$$

di mana kita mendefinisikan **integral tumpang-tindih (overlap)** S_{jk} sebagai

$$S_{jk} \equiv \int f_j^* f_k d\tau \quad (8.42)$$

Perhatikan bahwa S_{jk} tidak selalu sama dengan δ_{jk} , karena tidak ada alasan untuk menganggap bahwa fungsi f_j saling ortogonal. Pembilang dalam (8.9) adalah

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \int \sum_{j=1}^n c_j f_j \hat{H} \sum_{k=1}^n c_k f_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int f_j \hat{H} f_k d\tau \equiv \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (8.43)$$

di mana kita mendefinisikan H_{jk} sebagai

$$H_{jk} \equiv \int f_j^* \hat{H} f_k d\tau \quad (8.44)$$

Integral variasi W adalah

$$W = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk}} \quad (8.45)$$

$$W \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}$$

Kita sekarang meminimalkan W untuk mendekati E_1 sedekat mungkin ($W \geq E_1$). Integral

variasi W adalah fungsi dari n variabel independen $c_1, c_2, \dots, c_n$. Kondisi yang diperlukan untuk minimum dalam fungsi W dari beberapa variabel adalah bahwa turunan parsialnya terhadap setiap variabel harus nol pada minimum:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8.46)$$

Kita sekarang diferensiasi (8.45) secara parsial terhadap setiap c_i untuk mendapatkan n persamaan:

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} + W \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} = \frac{\partial}{\partial c_i} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk}$$

untuk $i = 1, 2, \dots, n$. Karena $\partial W / \partial c_i = 0$ pada minimum, suku pertama adalah nol. Setelah melakukan diferensiasi (yang memerlukan kehati-hatian), kita mendapatkan:

$$W \cdot 2 \sum_{k=1}^n c_k S_{ik} = 2 \sum_{k=1}^n c_k H_{ik}, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Membagi dengan 2 dan menata ulang memberikan:

$$\sum_{k=1}^n [(H_{ik} - S_{ik}W)c_k] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (8.53)$$

Ini adalah sekumpulan n persamaan linear homogen simultan dalam n variabel $c_1, c_2, \dots, c_n$. Sebagai contoh, untuk $n = 2$:

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 &= 0 \end{aligned} \quad (8.54)$$

Untuk kasus umum n fungsi, (8.53) adalah:

$$\begin{aligned} (H_{11} - S_{11}W)c_1 + (H_{12} - S_{12}W)c_2 + \dots + (H_{1n} - S_{1n}W)c_n &= 0 \\ (H_{21} - S_{21}W)c_1 + (H_{22} - S_{22}W)c_2 + \dots + (H_{2n} - S_{2n}W)c_n &= 0 \\ &\vdots \\ (H_{n1} - S_{n1}W)c_1 + (H_{n2} - S_{n2}W)c_2 + \dots + (H_{nn} - S_{nn}W)c_n &= 0 \end{aligned} \quad (8.55)$$

Dari teorema di Bagian 8.4, agar ada solusi untuk persamaan linear homogen (8.55) selain solusi trivial $0 = c_1 = c_2 = \dots = c_n$ (yang akan membuat fungsi variasi ϕ nol), determinan koefisiennya harus lenyap.

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

Atau, ditulis secara eksplisit:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \dots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \dots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \dots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (8.58)$$

Ekspansi determinan dalam (8.58) memberikan persamaan aljabar derajat n dalam variabel W . Persamaan aljabar ini memiliki n akar, yang dapat ditunjukkan nyata. Mengatur akar-akar ini dalam urutan meningkat, kita menotasikannya sebagai

$$W_1 \leq W_2 \leq \dots \leq W_n$$

Jika kita menomori keadaan terikat sistem dalam urutan energi meningkat, kita memiliki

$$E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_n \leq E_{n+1} \leq \dots$$

di mana E menunjukkan energi sebenarnya dari berbagai keadaan. Dari teorema variasi, kita tahu bahwa $E_1 \leq W_1$. Selain itu, dapat dibuktikan bahwa

$$E_1 \leq W_1, \quad E_2 \leq W_2, \quad E_3 \leq W_3, \dots, \quad E_n \leq W_n \quad (8.61)$$

Jadi, metode variasi linear memberikan batas atas untuk energi dari n keadaan terikat terendah dari sistem. Kita menggunakan akar $W_1, W_2, \dots, W_n$ sebagai aproksimasi untuk energi dari keadaan-keadaan terendah.

6 Matriks, Nilai Eigen, dan Vektor Eigen

Aljabar matriks dikembangkan selama periode 1855-1858 oleh matematikawan Inggris Arthur Cayley sebagai cara singkat untuk berurusan dengan persamaan linear simultan dan transformasi linear. Aljabar matriks tetap tidak diketahui oleh kebanyakan fisikawan selama bertahun-tahun, dan ketika Heisenberg menemukan versi mekanika matriks dari mekanika kuantum pada tahun 1925, ia tidak menyadari bahwa entitas yang ia hadapi adalah matriks. Saat ini, aljabar matriks adalah alat penting dalam komputasi kimia kuantum.

Kumpulan persamaan linear inhomogen (8.35) dapat ditulis sebagai persamaan matriks

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \quad (8.76)$$

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b} \quad (8.77)$$

di mana $\mathbf{A}$ adalah matriks koefisien dan $\mathbf{x}$ dan $\mathbf{b}$ adalah matriks kolom.

Metode variasi linear banyak digunakan untuk menemukan fungsi gelombang molekuler aproksimasi, dan aljabar matriks memberikan metode komputasi yang paling efisien untuk menyelesaikan persamaan metode variasi linear. Jika fungsi $f_1, \dots, f_n$ dalam fungsi variasi linear $\phi = \sum_{k=1}^n c_k f_k$ dibuat ortonormal, maka $S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau = \delta_{ij}$, dan kumpulan persamaan homogen (8.55) untuk koefisien c_k yang meminimalkan integral variasi menjadi:

$$\begin{aligned} H_{11}c_1 + H_{12}c_2 + \dots + H_{1n}c_n &= Wc_1 \\ H_{21}c_1 + H_{22}c_2 + \dots + H_{2n}c_n &= Wc_2 \\ &\vdots \\ H_{n1}c_1 + H_{n2}c_2 + \dots + H_{nn}c_n &= Wc_n \end{aligned} \quad (8.79a)$$

Yang dapat ditulis dalam bentuk matriks sebagai:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = W \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \quad (8.79b)$$

$$\mathbf{Hc} = W\mathbf{c} \quad (8.79c)$$

di mana $\mathbf{H}$ adalah matriks persegi yang elemennya adalah $H_{ij} = \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$ dan $\mathbf{c}$ adalah vektor kolom koefisien $c_1, \dots, c_n$.

Jika

$$\mathbf{Ac} = \lambda\mathbf{c} \quad (8.80)$$

di mana $\mathbf{A}$ adalah matriks persegi, $\mathbf{c}$ adalah vektor kolom dengan setidaknya satu elemen non-nol, dan λ adalah skalar, maka $\mathbf{c}$ dikatakan sebagai **vektor eigen** (atau vektor karakteristik) dari $\mathbf{A}$ dan λ adalah **nilai eigen** (atau nilai karakteristik) dari $\mathbf{A}$.

Perbandingan (8.80) dengan (8.79c) menunjukkan bahwa menyelesaikan masalah variasi linear dengan $S_{ij} = \delta_{ij}$ sama dengan menemukan nilai eigen dan vektor eigen dari matriks $\mathbf{H}$. Persamaan nilai eigen matriks $\mathbf{Hc} = W\mathbf{c}$ ekuivalen dengan kumpulan

persamaan homogen (8.79a), yang memiliki solusi non-trivial untuk c jika dan hanya jika $\det(H_{ij} - \delta_{ij}W) = 0$. Untuk matriks persegi umum $\mathbf{A}$ orde n , persamaan yang sesuai yang dipenuhi oleh nilai eigen λ adalah

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

Persamaan (8.81) disebut ****persamaan karakteristik**** dari matriks $\mathbf{A}$.

Matriks persegi $\mathbf{B}$ adalah ****matriks simetris**** jika semua elemennya memenuhi $b_{mn} = b_{nm}$. Matriks persegi $\mathbf{D}$ adalah ****matriks Hermitian**** jika semua elemennya memenuhi $d_{mn} = d_{nm}^*$. ****Transpos**** $\mathbf{A}^T$ dari matriks $\mathbf{A}$ adalah matriks yang dibentuk dengan menukar baris dan kolom $\mathbf{A}$. ****Transpos konjugat**** $\mathbf{A}^\dagger$ (dibaca A-dagger) dari matriks $\mathbf{A}$ dibentuk dengan mengambil transpos dari $\mathbf{A}^*$; jadi $\mathbf{A}^\dagger = (\mathbf{A}^*)^T$ dan

$$a_{mn}^\dagger = (a_{nm})^* \quad (8.90)$$

Matriks Hermitian sama dengan transpos konjugatnya: $\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}$.

Matriks ****ortogonal**** adalah matriks persegi yang inversnya sama dengan transposnya: $\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^T$. Matriks ****uniter**** adalah matriks yang inversnya sama dengan transpos konjugatnya:

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger \quad \text{jika } \mathbf{U} \text{ uniter} \quad (8.91)$$

Dapat dibuktikan bahwa vektor eigen dari matriks Hermitian dapat dipilih ortonormal.

Mari kita notasikan n nilai eigen dan vektor eigen yang sesuai dari $\mathbf{H}$ dalam persamaan metode variasi (8.79) dengan $W_1, W_2, \dots, W_n$ dan $\mathbf{c}^{(1)}, \mathbf{c}^{(2)}, \dots, \mathbf{c}^{(n)}$, sehingga

$$\mathbf{H}\mathbf{c}^{(i)} = W_i\mathbf{c}^{(i)} \quad \text{untuk } i = 1, 2, \dots, n \quad (8.85)$$

Selanjutnya, misalkan $\mathbf{C}$ adalah matriks persegi yang kolom-kolomnya adalah vektor eigen dari $\mathbf{H}$, dan $\mathbf{W}$ adalah matriks diagonal yang elemen-elemen diagonalnya adalah nilai eigen dari $\mathbf{H}$. Kumpulan n persamaan nilai eigen (8.85) dapat ditulis sebagai persamaan tunggal:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}\mathbf{W} \quad (8.87)$$

Jika $\mathbf{C}$ memiliki invers (dan $\mathbf{C}$ adalah uniter karena $\mathbf{H}$ Hermitian dan vektor eigennya ortonormal), kita dapat mengalikan (8.87) dengan $\mathbf{C}^{-1} = \mathbf{C}^\dagger$ dari kiri:

$$\mathbf{C}^{-1}\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{C}^{-1}(\mathbf{C}\mathbf{W}) = (\mathbf{C}^{-1}\mathbf{C})\mathbf{W} = \mathbf{I}\mathbf{W} = \mathbf{W}$$

$$\mathbf{C}^\dagger\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{W} \quad \text{jika } \mathbf{H} \text{ Hermitian} \quad (8.94)$$

Proses ini disebut ****diagonalisasi matriks****. Untuk menemukan nilai eigen dan vektor eigen dari matriks Hermitian, kita dapat: (1) Menyelesaikan persamaan karakteristik

$\det(\mathbf{H} - \mathbf{I}W) = 0$ untuk nilai eigen W , lalu substitusikan setiap W ke $\mathbf{H}\mathbf{c} = W\mathbf{c}$ untuk menemukan vektor eigen $\mathbf{c}$. (2) Mencari matriks uniter $\mathbf{C}$ sedemikian rupa sehingga $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C}$ adalah matriks diagonal $\mathbf{W}$. Elemen diagonal $\mathbf{W}$ adalah nilai eigen, dan kolom $\mathbf{C}$ adalah vektor eigen. Untuk matriks besar, prosedur (2) (diagonalisasi matriks) jauh lebih cepat secara komputasi.

7 Ringkasan

Teorema variasi menyatakan bahwa untuk sistem dengan Hamiltonian tak-bergantung-waktu $\hat{H}$ dan energi keadaan dasar E_1 , kita memiliki $\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau / \int \phi^* \phi d\tau \geq E_1$, di mana ϕ adalah fungsi berperilaku-baik yang mematuhi kondisi batas masalah. Teorema variasi memungkinkan kita memperoleh aproksimasi untuk energi dan fungsi gelombang keadaan dasar.

Matematika determinan ditinjau di Bagian 8.3. Satu set n persamaan linear homogen dalam n variabel memiliki solusi non-trivial jika dan hanya jika determinan koefisiennya sama dengan nol.

Untuk fungsi variasi linear $\phi = \sum_{i=1}^n c_i f_i$, variasi koefisien c_i untuk meminimalkan integral variasi W mengarah ke **persamaan sekuler** $\det(H_{ij} - S_{ij}W) = 0$, yang akar-akarnya $W_1, \dots, W_n$ adalah batas atas untuk n nilai eigen energi keadaan terikat terendah; di sini, $H_{ij} \equiv \langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$ dan $S_{ij} \equiv \langle f_i | f_j \rangle$. Substitusi $W_1, \dots, W_n$ satu per satu ke dalam persamaan homogen simultan (8.55) memungkinkan koefisien c_i yang sesuai dengan setiap W ditemukan.

Nilai eigen λ_i dan vektor eigen $\mathbf{c}_i$ dari matriks persegi $\mathbf{A}$ memenuhi $\mathbf{A}\mathbf{c}_i = \lambda_i \mathbf{c}_i$. Untuk matriks Hermitian $\mathbf{H}$, matriks vektor eigen $\mathbf{C}$ (yang kolomnya adalah vektor eigen $\mathbf{H}$) adalah uniter (berarti inversnya sama dengan transpos konjugatnya $\mathbf{C}^\dagger$), dan $\mathbf{C}^\dagger \mathbf{H} \mathbf{C}$ sama dengan matriks diagonal yang elemen diagonalnya adalah nilai eigen dari $\mathbf{H}$.

Untuk fungsi variasi linear $\phi = \sum_i c_i f_i$ yang dibentuk dari fungsi ortonormal f_i , setiap set koefisien c_i yang dioptimalkan adalah vektor eigen dari matriks yang elemennya adalah $\langle f_i | \hat{H} | f_j \rangle$ dan nilai-nilai integral variasi yang sesuai adalah nilai eigen dari matriks ini.

8 Soal-soal

Bagian 8.1

- 8.1 Perhitungan pada atom Li dengan tiga fungsi variasi yang berperilaku-baik memberikan nilai-nilai integral variasi berikut: -203.2 eV, -192.0 eV, dan -201.2 eV. Oleh karena itu, energi keadaan dasar Li yang sebenarnya harus ($\leq$ atau $\geq$) dari ? eV. (Pilih salah satu tanda ketaksamaan dan ganti ? dengan angka.)

- 8.2 (a) Tinjau sistem satu-partikel, satu-dimensi dengan energi potensial $V = V_0$ untuk $\frac{1}{4}l \leq x \leq \frac{3}{4}l$, $V = 0$ untuk $0 \leq x \leq \frac{1}{4}l$ dan $\frac{3}{4}l \leq x \leq l$, dan $V = \infty$ di tempat lain (di mana V_0 adalah konstanta). Plot V vs x . Gunakan fungsi variasi uji coba $\phi_1 = (2/l)^{1/2} \sin(\pi x/l)$ untuk $0 \leq x \leq l$ untuk mengestimasi energi keadaan dasar untuk $V_0 = \hbar^2/ml^2$ dan bandingkan dengan energi keadaan dasar sebenarnya $E = 5.750345\hbar^2/ml^2$.
- 8.3 Verifikasi hasil untuk $\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$ dalam contoh terakhir Bagian 8.1.
- 8.4 Jika fungsi variasi ternormalisasi $\phi = (3/l^3)^{1/2} x$ untuk $0 \leq x \leq l$ diterapkan pada masalah partikel-dalam-kotak-satu-dimensi, didapatkan bahwa integral variasi sama dengan nol, yang lebih kecil dari energi keadaan dasar sebenarnya. Apa yang salah?
- 8.10 Terapkan fungsi variasi $\phi = e^{-cr}$ ke atom hidrogen. Pilih parameter c (yang nyata) untuk meminimalkan integral variasi, dan hitung persen galat dalam energi keadaan dasar.

Bagian 8.2

- 8.17 (a) Untuk keadaan dasar atom hidrogen, gunakan fungsi uji coba Gaussian $\phi = \exp(-cr^2/a_0^2)$. Temukan nilai optimum c dan persen galat dalam energi. (b) Kalikan fungsi di (a) dengan harmonik sferis Y_2^0 dan kemudian minimalkan integral variasi. Ini menghasilkan batas atas untuk energi keadaan atom hidrogen yang mana?
- 8.18 Untuk sistem Soal 8.2, jelaskan mengapa fungsi variasi $\phi = (2/l)^{1/2} \sin(2\pi x/l)$ memberikan batas atas untuk energi E_2 dari keadaan tereksitasi pertama. Gunakan ϕ ini untuk mengevaluasi integral variasi untuk $V_0 = \hbar^2/ml^2$ dan bandingkan dengan nilai sebenarnya $E_2 = 20.23604\hbar^2/ml^2$.

Bagian 8.3

8.19 Hitunglah (a) $\begin{vmatrix} 3 & 1 & i \\ -2 & 4 & 0 \\ 5 & 7 & \frac{1}{2} \end{vmatrix}$ (b) $\begin{vmatrix} 2 & 5 & 1 & 3 \\ 8 & 0 & 4 & -1 \\ 6 & 6 & 6 & 1 \\ 5 & -2 & -2 & 2 \end{vmatrix}$

- 8.20 (a) Buktikan bahwa nilai determinan yang semua elemennya di bawah diagonal utama adalah nol sama dengan produk dari elemen-elemen diagonal. (Determinan seperti itu disebut segitiga atas.) (b) Ada berapa suku dalam ekspansi determinan orde ke- n ?

Bagian 8.4

8.23 Gunakan eliminasi Gaussian dengan koefisien terpisah untuk menyelesaikan:

$$2x_1 + x_2 + 4x_3 + 2x_4 = 16$$

$$3x_1 - x_3 + 4x_4 = -5$$

$$2x_1 + x_2 + x_3 - 2x_4 = 8$$

$$-4x_1 + 6x_2 + 2x_3 + x_4 = 3$$

8.26 Selesaikan setiap set persamaan simultan, di mana $i = \sqrt{-1}$: (a) $8x - 15y = 0$; $-3x + 4y = 0$ (b) $-4x + 3iy = 0$; $5ix + \frac{15}{4}y = 0$

8.27 Selesaikan setiap set persamaan simultan menggunakan eliminasi Gauss-Jordan: (a) $x + 2y + 3z = 0$; $3x + y + 2z = 0$; $2x + 3y + z = 0$ (b) $x + 2y + 3z = 0$; $x - y + z = 0$; $7x - y + 11z = 0$

Bagian 8.5

8.29 Tinjau fungsi variasi linear $\phi = \sum_i c_i f_i$. Nyatakan apakah setiap pernyataan berikut tentang fungsi basis f_i benar atau salah. (a) Setiap f_i harus dinormalisasi. (b) Setiap f_i harus berperilaku-baik. (c) Himpunan fungsi $\{f_i\}$ harus ortogonal satu sama lain. (d) Setiap f_i harus merupakan fungsi eigen dari operator Hamiltonian sistem.

8.30 Ketika fungsi variasi $\phi = c_1 f_1 + c_2 f_2$ diterapkan pada masalah mekanika kuantum tertentu, ditemukan $\langle f_1 | \hat{H} | f_1 \rangle = 4a$, $\langle f_1 | \hat{H} | f_2 \rangle = a$, $\langle f_2 | \hat{H} | f_2 \rangle = 6a$, $\langle f_1 | f_1 \rangle = 2b$, $\langle f_2 | f_2 \rangle = 3b$, $\langle f_1 | f_2 \rangle = b$, di mana a dan b adalah konstanta positif yang diketahui. Gunakan ϕ ini untuk menemukan (dalam a dan b) batas atas untuk dua energi terendah, dan untuk setiap W , temukan c_1 dan c_2 untuk ϕ yang ternormalisasi.

8.33 Terapkan fungsi variasi linear $\phi = c_1 x^2(l - x) + c_2 x(l - x)^2$ untuk $0 \leq x \leq l$ ke partikel dalam kotak satu dimensi. Hitung persen galat untuk energi $n = 1$ dan $n = 2$.

Bagian 8.6

8.41 Temukan $\mathbf{A}^*$, $\mathbf{A}^T$, dan $\mathbf{A}^\dagger$ jika $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 7 & 3 & 0 \\ 2 - i & 2i & i \\ 1 + i & 4 & 2 \end{pmatrix}$

- 8.42 (a) Manakah dari matriks berikut yang nyata? (b) Manakah yang simetris? (c) Manakah yang Hermitian? $\mathbf{B} = \begin{pmatrix} i & 2+i \\ 2-i & 3 \end{pmatrix}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} i & 2+i \\ 2+i & -1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 3 & 2-i \\ 2+i & -1 \end{pmatrix}$
 $\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 5 & 3 \\ 3 & -1 \end{pmatrix}$
- 8.45 Tanpa menggunakan komputer, temukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari setiap matriks ini. $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$ $\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 9 & 2 \end{pmatrix}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$
- 8.47 (a) Tanpa menggunakan komputer, temukan nilai eigen dan vektor eigen ternormalisasi dari $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & -1 \end{pmatrix}$. (b) Apakah $\mathbf{A}$ nyata dan simetris? Apakah $\mathbf{A}$ Hermitian? (c) Apakah matriks vektor eigen $\mathbf{C}$ ortogonal? (d) Tuliskan $\mathbf{C}^{-1}$ tanpa melakukan perhitungan apa pun. (e) Verifikasi bahwa $\mathbf{C}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{C}$ sama dengan matriks diagonal nilai eigen.
- 8.66 Benar atau salah? (a) Transpos dari vektor kolom adalah vektor baris. (b) Produk matriks $\mathbf{bc}$ dari vektor baris $\mathbf{b}$ dengan n elemen dikalikan vektor kolom $\mathbf{c}$ dengan n elemen adalah skalar. (c) Elemen diagonal matriks Hermitian harus bilangan real. (d) Nilai eigen matriks diagonal sama dengan elemen diagonal. (e) Untuk matriks persegi yang semua elemennya di bawah diagonal utama adalah nol, nilai eigennya sama dengan elemen diagonal. (f) Setiap vektor kolom non-nol dengan n elemen adalah vektor eigen dari matriks identitas orde n . (g) Setiap kombinasi linear non-nol dari dua vektor eigen yang sesuai dengan nilai eigen yang sama dari suatu matriks adalah vektor eigen dari matriks tersebut. (h) Nol tidak diizinkan sebagai nilai eigen matriks. (i) Vektor kolom nol tidak diizinkan sebagai vektor eigen matriks. (j) Setiap matriks persegi memiliki invers. (k) Jika $\mathbf{AB} = \mathbf{AC}$ maka matriks $\mathbf{B}$ dan $\mathbf{C}$ harus sama.

Daftar Pustaka

Berikut adalah daftar literatur internasional yang relevan yang membahas secara mendalam tentang metode variasi dan aplikasinya dalam kimia kuantum.

Pustaka

- [1] Levine, I. N. (2009). *Quantum Chemistry* (6th ed.). Pearson Education. Buku teks standar yang komprehensif, mencakup metode variasi secara rinci dengan banyak contoh.
- [2] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (1996). *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications. Teks klasik yang berfokus pada metode struktur elektronik, di mana prinsip variasi linear adalah fundamental.
- [3] Griffiths, D. J., & Schroeter, D. F. (2018). *Introduction to Quantum Mechanics* (3rd ed.). Cambridge University Press. Buku pengantar mekanika kuantum yang sangat populer, memberikan penjelasan yang jelas tentang teorema variasi dan aplikasinya.
- [4] Jensen, F. (2017). *Introduction to Computational Chemistry* (3rd ed.). Wiley. Membahas implementasi praktis dari metode variasi dalam perangkat lunak kimia komputasi modern.
- [5] Pilar, F. L. (2001). *Elementary Quantum Chemistry* (2nd ed.). Dover Publications. Buku teks lain yang memberikan perlakuan matematis yang solid terhadap metode aproksimasi dalam mekanika kuantum.